

TỒN LƯU HÓA CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT TRONG MÔI TRƯỜNG: NGHIÊN CỨU TRƯỜNG HỢP Ở TỈNH QUẢNG TRỊ

Hoàng Việt Thịnh^{1*}, Nguyễn Trường Khoa¹, Võ Văn Dũng¹,
Nguyễn Hữu Nam¹, Lê Văn An¹, Nguyễn Văn Hợp²

¹Sở Tài nguyên và Môi trường tỉnh Quảng Trị

²Phòng KHCN - HTQT, Trường Đại học Khoa học Huế

*Email: hoangthinhqt@gmail.com

TÓM TẮT

Trên cơ sở các kết quả điều tra và khảo sát, đã phát hiện được 60 điểm tồn trữ hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) quá hạn, cấm sử dụng trên địa bàn tỉnh Quảng Trị và chúng được chia thành 3 nhóm: nhóm các điểm có thể kiểm soát (07/60 điểm), nhóm các điểm khó kiểm soát (41/60 điểm) và nhóm các điểm cần phải xử lý sớm (12/60 điểm). Các điểm tồn trữ này chủ yếu chứa các loại HCBVTV thuộc các nhóm khác nhau như DDT, BHC, 2,4-D (nhóm clo); Wolfatox (hay methyl parathion), Bi-58, Basudin (nhóm photpho) và nhóm khác: Falizan, Metafot, Bassa, kẽm photphua... với tổng khối lượng khoảng 1.260 kg dạng bột và 32 lít dạng lỏng. Kết quả phân tích HCBVTV nhóm clo trong 8 mẫu trầm tích sông cho thấy, chỉ phát hiện được dư lượng nhóm DDT trong cả 8 mẫu khảo sát, trong đó đồng phân *p,p'*-DDT chiếm chủ yếu (56%), còn lại là hai đồng phân *p,p'*-DDE và *p,p'*-DDD (46%); một mẫu trầm tích sông Cánh Hòm có dư lượng tổng nhóm DDT vượt quá mức cho phép (so với QCVN 43:2012/BTNMT về chất lượng trầm tích). Trên cơ sở các kết quả thu được đã đề xuất một số giải pháp định hướng về quản lý và kỹ thuật để kiểm soát ô nhiễm môi trường do HCBVTV gây ra.

Từ khóa: HCBVTV, Quảng Trị, trầm tích.

1. MỞ ĐẦU

Quảng Trị là tỉnh thuộc vùng Bắc Trung bộ, có 10 đơn vị hành chính: 1 thành phố, 1 thị xã và 8 huyện (kể cả huyện đảo Cồn Cỏ) với tổng diện tích tự nhiên 4.739,82 km². Địa hình tỉnh Quảng Trị thấp dần từ Tây sang Đông, Đông Nam. Hệ thống sông ngòi trên địa bàn tỉnh khá phong phú với 12 con sông lớn nhỏ, tạo thành 03 hệ thống sông chính là sông Bến Hải, sông Thạch Hãn và sông Ô Lâu (Mỹ Chánh). Quảng Trị nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới gió mùa, có nền nhiệt độ cao, chế độ ánh sáng và mưa, ẩm dồi dào... tạo điều kiện thuận lợi để phát triển các loại cây trồng nông, lâm nghiệp. Song, Quảng Trị được coi là vùng có khí hậu khá khắc nghiệt, chịu ảnh hưởng của gió Tây Nam khô nóng, thổi mạnh từ tháng 3 đến tháng 9 và thường gây hạn hán, từ tháng 10 đến tháng 2 năm sau chịu ảnh hưởng của gió mùa Đông Bắc kèm theo mưa, nên dễ gây nên lũ lụt[4]. Hiện nay, toàn tỉnh có tổng diện tích gieo trồng cả năm đối với

cây lúa là 47.103 ha, cây ngô 2.510 ha, cây lạc 5.000 ha, cây sắn 11.165,5 ha; cây công nghiệp dài ngày gồm hồ tiêu 2.180,5 ha, cà phê 4.951,8 ha, cao su 19.188 ha; rau, màu các loại 4.270,2 ha [1].

Từ trước 1975 đến 1980, trên địa bàn tỉnh Quảng Trị, hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) được nhập về các xã, hợp tác xã (HTX) một cách ồ ạt và thiếu kiểm soát, được dự trữ trong các kho cỡ hàng tấn với các loại như: DDT, BHC (hay HCH, 666), Wolfatox... để phục vụ nhu cầu canh tác nông nghiệp. Đến giai đoạn 1980 - 1990, hầu hết các kho cũ chứa vật tư nông nghiệp như phân bón, HCBVTV... hoặc bị đổ sập do chiến tranh, hoặc bị phá bỏ hoặc đã hư hỏng, mục nát... do thời tiết. HCBVTV tồn lưu trong nhiều kho hoặc được đem sử dụng một phần hoặc được chôn lấp dưới đất hoặc vứt bừa bãi ra môi trường... Trong giai đoạn 1990 - 2000, các nhà sản xuất đã đưa ra thị trường các sản phẩm HCBVTV đa dạng về chủng loại, mẫu mã và được bao gói, pha chế sẵn rất thuận lợi cho người sử dụng; Mạng lưới cung ứng đa dạng, năng động hơn và thoả mãn tối đa nhu cầu của người sử dụng; Hiểu biết của người dân về sử dụng HCBVTV cũng tăng lên đáng kể thông qua các phương tiện truyền thông, sách báo... và đặc biệt là qua các lớp tập huấn về quản lý dịch hại tổng hợp (IPM). Trong giai đoạn 2000 - 2004, hàng năm tỉnh Quảng Trị tiêu thụ khoảng 14 tấn HCBVTV. Hiện nay, tổng lượng HCBVTV được sử dụng trong toàn tỉnh khoảng 180 tấn/năm [1, 2, 5].

Trong giai đoạn 2000 - 2012, đã có một số nghiên cứu về dư lượng HCBVTV nhóm clo trong các thành phần môi trường (đất, nước, trầm tích) như: N.V. Hợp (năm 2000) [2], Đ.V. Thuận (năm 2006) [5], Dự án “Thí điểm phục hồi đất lâm nghiệp bị ảnh hưởng chất độc da cam ở tỉnh Quảng Trị” do Ngân hàng Phát triển Châu Á (ADB) tài trợ năm 2006 [3] và một số kết quả phân tích HCBVTV trong đất của Trung tâm Công nghệ và Xử lý môi trường - Bộ Tư lệnh Hoá Học, Trung tâm Quan trắc và Kỹ thuật môi trường (KTMT) Quảng Trị. Kết quả điều tra năm 2000 đã phát hiện được nhiều điểm tồn lưu HCBVTV quá hạn, cấm sử dụng, gây lo lắng về sự phát tán ra môi trường xung quanh và tác động bất lợi đến các hệ sinh thái và sức khoẻ người [2]. Kết quả nghiên cứu năm 2006 cho thấy: dư lượng tổng nhóm DDT trong các mẫu trầm tích nước ngọt ở xã Cam Thành và Cam Nghĩa, huyện Cam Lộ khá cao, khoảng 0,5 – 4,3 ppb (tính theo khối lượng khô, $n = 7$), cao hơn so với trầm tích ở hồ Hà Thanh, huyện Gio Linh (0,26 ppb, $n = 2$) [3]. Kết quả phân tích dư lượng HCBVTV nhóm clo trong đất tại 3 huyện (Hải Lăng, Triệu Phong và Cam Lộ) năm 2006 [5] cho thấy, dư lượng một số nhóm khá cao như γ -BHC ở Cam Lộ và xã Hải Lâm, huyện Hải Lăng (khoảng 19 ppb); heptachlor ở huyện Triệu Phong là 0,5 ppb và ở xã Hải Sơn, huyện Hải Lăng là 1,5 ppb; Tổng DDT có dư lượng từ 1,8 - 4,7 ppb... Tuy đã có một số kết quả điều tra về tồn lưu HCBVTV quá hạn, cấm sử dụng và đánh giá mức tồn dư (hay dư lượng) HCBVTV nhóm clo trong môi trường, nhưng rất thiếu số liệu về dư lượng HCBVTV nhóm clo trong trầm tích sông - nơi nghi ngờ có sự tích lũy cao HCBVTV nhóm clo.

Bài báo này đưa ra các kết quả điều tra về các điểm tồn lưu HCBVTV quá hạn, cấm sử dụng trên địa bàn tỉnh Quảng Trị và các kết quả ban đầu về xác định dư lượng HCBVTV nhóm clo trong trầm tích các sông chính trên địa bàn tỉnh.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Điều tra, khảo sát hiện trạng tồn lưu các HCBVTV quá hạn, cấm sử dụng

Điều tra theo phiếu điều tra mẫu đối với người dân ở gần các kho/điểm tồn lưu HCBVTV quá hạn, cấm sử dụng; cán bộ quản lý liên quan (bao gồm cán bộ xã, HTX; cán bộ quản lý các kho HCBVTV). Phòng vấn trực tiếp để thu thập thêm các thông tin khác tại Chi cục BVTV tỉnh Quảng Trị, Trạm BVTV cấp huyện, các Trung tâm Y tế dự phòng, Phòng TN&MT, Phòng Nông nghiệp và Phát triển nông thôn ở các huyện; các Công ty Lâm nghiệp, Công ty Cao su Quảng Trị, đơn vị quân đội trên địa bàn tỉnh; Chi cục Quản lý thị trường, Cục Hải quan và Chi cục BVMT Quảng Trị. Thu thập, tổng hợp các tài liệu liên quan đến HCBVTV trên địa bàn tỉnh Quảng Trị đã công bố trước đây.

Điều tra, khảo sát trực tiếp hiện trường để xác định vị trí và chụp ảnh các điểm tồn lưu HCBVTV quá hạn, cấm sử dụng trên toàn địa bàn tỉnh Quảng Trị (thành phố Đông Hà và 7 huyện: Hải Lăng, Triệu Phong, Cam Lộ, Gio Linh, Vĩnh Linh, Đakrông và Hướng Hoá).

2.2. Phương pháp chuẩn bị mẫu

8 mẫu trầm tích lớp mặt (0 - 15 cm) được lấy ở vùng cuối nguồn hoặc cửa sông hoặc ngay trước các đập ngăn mặn – nơi nghi ngờ có dư lượng cao của HCBVTV nhóm clo - sông Thạch Hãn (3 mẫu), sông Vĩnh Định (1 mẫu), sông Ô Lâu (1 mẫu), sông Hiếu (1 mẫu), sông Cánh Hòm (1 mẫu) và sông Bến Hải (1 mẫu) trong thời gian từ 17/6 đến 22/6/2014. Sử dụng dụng cụ chuyên dụng (gầu Petersen) để lấy mẫu và tuân thủ quy cách lấy mẫu được quy định trong TCVN 6663 - 3:2000 (Chất lượng nước - Lấy mẫu. Phần 13: Hướng dẫn lấy mẫu bùn nước, bùn nước thải và bùn liên quan), TCVN 6663 - 15:2004 (Chất lượng nước - Lấy mẫu. Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu bùn và trầm tích). Xử lý mẫu cho phân tích dư lượng HCBVTV nhóm clo trong trầm tích theo hướng dẫn của Cơ quan bảo vệ Môi trường của Mỹ/EPA (Method 3550B và 3660) và được thực hiện tại phòng thí nghiệm của Trung tâm Quan trắc và KTMT Quảng Trị.

2.3. Phương pháp phân tích

Phân tích dư lượng 17 HCBVTV nhóm clo thường gặp trong trầm tích bằng phương pháp sắc ký khí ghép nối với detector cộng kết điện tử (GC/ECD) theo hướng dẫn của EPA (Method 8081A) và được phân tích tại phòng thí nghiệm của Trung tâm Quan trắc và KTMT Quảng Trị với điều kiện sắc ký như sau:

- Nhiệt độ buồng mẫu 300°C, nhiệt độ detector ECD 320°C, cột HP-5 dài 30 m, đường kính trong 0,25 mm, bề dày màng (film) 0,25 µm;

- Chương trình nhiệt độ cột: Tăng nhiệt độ đến 120°C, rồi tăng với tốc độ 10°C/phút đến 200°C, sau đó với tốc độ 2°C/phút đến 230°C, rồi tăng với tốc độ 7°C/phút đến 300°C và giữ ở 300°C trong 8 phút;

- Khí mang N₂, áp suất 12 psi; Sử dụng chế độ không chia dòng (splitless); Thể tích tiêm mẫu 2 µL; Định lượng bằng phương pháp đường chuẩn (mẫu chuẩn M-8270-14-ASL, Accu Standard, Inc.(Mỹ) chứa 17 HCBVTV nhóm clo). Toàn bộ quy trình phân tích trên được thực hiện trên hệ thiết bị GC Agilent 7890A. Dư lượng HCBVTV trong mẫu X (mg/kg khối lượng khô) được tính theo công thức sau:

$$X_{(mg/kg)} = Cx \frac{V_{dm} \times K}{a} \times 10^{-3} \frac{100}{100 - A}$$

Trong đó, V_{dm}: thể tích định mức của mẫu, mL; C: nồng độ của chất phân tích trong dung dịch mẫu tính theo đường chuẩn, µg/L (ppb); K: hệ số pha loãng (nếu có); ở đây K = 1; 10⁻³ là hệ số chuyển đổi; a: lượng mẫu lấy để phân tích, g; A(%): độ ẩm của mẫu.

2.4. Kiểm soát chất lượng phương pháp phân tích

Chất lượng của phương pháp phân tích (GC/ECD) được đánh giá qua giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), độ lặp lại và độ đúng. LOD được xác định dựa vào phép phân tích mẫu trắng (mẫu thực tế đã được chiết hết HCBVTV nhóm clo) được thêm chuẩn và tính LOD theo quy tắc 3σ; Độ lặp lại được xác định qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD %) khi phân tích mẫu thực tế; Độ đúng được đánh giá qua độ thu hồi khi phân tích mẫu thực tế được thêm chuẩn [7].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các điểm tồn lưu HCBVTV trên địa bàn tỉnh Quảng Trị

Đến tháng 5/2014, đã phát hiện được 60 điểm tồn lưu HCBVTV quá hạn, cấm sử dụng (gọi tắt là HCBVTV) trên địa bàn tỉnh Quảng Trị, trừ 4 điểm đã được phát hiện trước đây ở thôn Cầu Điện, xã Vĩnh Long và Nông trường Quyết Thắng (huyện Vĩnh Linh); ở Nông trường Tân Lâm và thôn Kim Đâu, xã Cam An (huyện Cam Lộ). Trong 60 điểm xác định được, huyện Vĩnh Linh có 14 điểm, huyện Gio Linh 10 điểm, huyện Triệu Phong 14 điểm, huyện Hải Lăng 10 điểm, huyện Đakrông 01 điểm, huyện Hướng Hóa 02 điểm, huyện Cam Lộ 06 điểm và thành phố Đông Hà 03 điểm. 60 điểm tồn trữ HCBVTV phát hiện được chủ yếu tập trung ở vùng đồng bằng - các HTX sản xuất nông nghiệp, lâm nghiệp và cả kho chứa HCBVTV phục vụ bảo vệ quân trang, quân dụng cho quân đội trong thời kỳ chiến tranh, và hầu hết các điểm tồn lưu HCBVTV đó đều tồn tại trong giai đoạn 1965 - 2002 đến nay. Các điểm tồn lưu này chủ yếu chứa các loại HCBVTV thuộc các nhóm khác nhau như nhóm clo (DDT, BHC, 2,4-D); nhóm photpho (Wolfatox, Bi-58, Basudin và các nhóm khác (Falizan, Metafot, Bassa, kẽm photphua...)). Tổng khối lượng HCBVTV ước tính tồn lưu tại 60 điểm xác định được là 1.260 kg dạng bột và 32 lít dạng lỏng, trong đó nhóm clo có 1.145 kg dạng bột, nhóm photpho có 12 lít dạng lỏng và hỗn hợp, nhóm khác có 15 kg dạng bột, 20 lít dạng lỏng và 100 kg hỗn hợp.

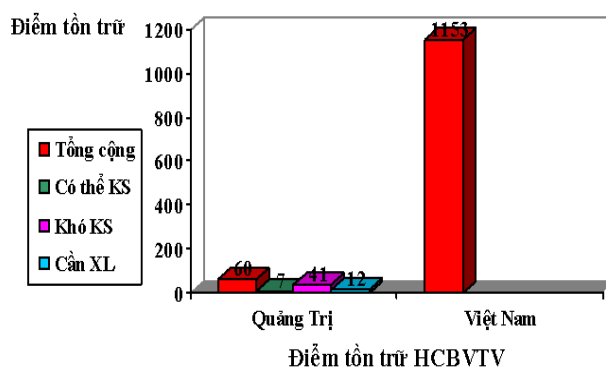
Hầu hết các điểm tồn lưu HCBVTV đó ở dạng lộ thiên, nên có nguy cơ cao về thất thoát, rò rỉ, rửa trôi HCBVTV ra môi trường xung quanh và gây ô nhiễm môi trường. Trong một

thời gian dài (khoảng trên 20 năm), do hiểu biết hạn chế của người dân và các cơ sở kinh doanh, các nhà quản lý về tác hại của HCBVTV và do thiếu kiểm soát chặt chẽ, nên những lo lắng về môi trường và rủi ro sức khỏe cộng đồng rất đáng lo ngại. Từ thực tế các điểm tồn lưu xác định được, có thể chia các điểm đó thành 3 nhóm (Hình 1): nhóm các điểm có thể kiểm soát có 07/60 điểm (chiếm 11,7%), nhóm các điểm khó kiểm soát (41/60 điểm, chiếm 68,3%) và nhóm các điểm cần phải xử lý sớm có 12/60 điểm (chiếm 20%).

Nhóm các điểm có thể kiểm soát (7 điểm): Nhóm này gồm các điểm/kho vẫn còn mái che, tường bao quanh, có cửa, nền kho cao và được làm bằng xi măng hoặc đất sét, không bị ngập lụt, HCBVTV hoặc được chứa trong ống bi có đáy được đập nắp bằng bê tông hoặc nằm cách xa nhà dân và công trình công cộng trên 100 m.

Nhóm các điểm khó kiểm soát (41 điểm): Các điểm/kho thuộc nhóm này chứa HCBVTV còn tồn đọng trên nền kho và không có các thùng chứa/bao bì chứa hoặc kho chứa đã bị phá hủy và HCBVTV bị chôn lấp dưới đất hoặc nền kho đã bị san lấp và thay đổi mục đích sử dụng đất như: sử dụng để làm nhà hoặc làm đất canh tác. Khi có mưa to hoặc lũ lụt, HCBVTV có thể phát tán vào môi trường xung quanh và gây lo lắng về ô nhiễm môi trường và rủi ro sức khỏe cộng đồng.

Nhóm các điểm/kho cần phải xử lý sớm (12 điểm): Nhóm này là các điểm/kho ở dạng lộ thiên, đã bị mục nát, xuống cấp nghiêm trọng, không có mái che, không có cửa, HCBVTV nằm lộ thiên trên nền kho và có thể bị ngập lụt, gần trụ sở chính quyền, trường học và nhà dân. HCBVTV ở các điểm này chủ yếu là DDT, BHC,... Các điểm thuộc nhóm này nếu không được xử lý sớm, sẽ gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng và tác động bất lợi đến sức khỏe cộng đồng.



Hình 1. Số lượng điểm tồn trữ HCBVTV tại Quảng Trị và cả nước (tính đến tháng 5/2014)

Do HCBVTV còn tồn lưu ở nhiều điểm và phân bố ở hầu hết các địa phương ở tỉnh Quảng Trị, trong đó, đa số là các điểm khó kiểm soát, nên việc phân tích và đánh giá dư lượng HCBVTV nhóm clo (nhóm DDT, BHC và cyclodien) trong các thành phần môi trường (không khí, đất, nước, trầm tích và sinh vật) là rất cấp thiết.

3.2. Dư lượng các HCBVTV nhóm clo trong đất lân cận các điểm “nóng”

Trong những năm gần đây, Sở Tài nguyên và Môi trường (Sở TN&MT) Quảng Trị đã chủ động thực hiện và phối hợp với một số đơn vị khác, triển khai phân tích dư lượng HCBVTV nhóm clo trong đất canh tác nông nghiệp và đất lân cận các điểm “nóng” (điểm “nóng” ở đây là điểm có nguy cơ gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng hoặc điểm khó kiểm soát) ở các địa phương trong tỉnh [5,6]. Tổng hợp các kết quả phân tích 58 mẫu đất ở lân cận các điểm nóng cho thấy, hàm lượng HCBVTV nhóm clo (chủ yếu là DDT, BHC) vượt QCVN 15:2008/BTNMT (quy định về dư lượng HCBVTV trong đất) nhiều lần [5, 6].

Các mẫu đất lân cận các điểm “nóng” (cách khoảng 3 - 5 m) có hàm lượng tổng DDT và tổng BHC vượt QCVN 15:2008/BTNMT từ 1,4 lần đến 6.180 lần (QCVN 15:2008/BTNMT quy định tổng DDT < 0,01 ppm và tổng BHC < 0,01 ppm). Một số HCBVTV nhóm clo trong đất vượt quy định hàng nghìn lần như: Điểm gần kho HCBVTV của HTX sản xuất nông nghiệp Quyết Tiến (huyện Hải Lăng) có hàm lượng aldrin vượt 43 lần; tổng endosulfan vượt 2.560 lần; heptachlor vượt 90 lần (QCVN 15:2008/BTNMT quy định aldrin, tổng endosulfan, heptachlor đều < 0,01 ppm); Mẫu đất ở gần kho HCBVTV thôn Nhan Biều 2, xã Triệu Thượng, huyện Triệu Phong có hàm lượng endrin vượt QCVN 15:2008/BTNMT 236 lần; Hàm lượng dieldrin tại kho HCBVTV thôn Nam Sơn, xã Vĩnh Sơn, huyện Vĩnh Linh vượt quy định 533 lần (QCVN 15:2008/BTNMT quy định endrin và dieldrin đều < 0,01 ppm); Kết quả phân tích 07 mẫu đất ở gần các điểm “nóng” (ở các phường Đông Lễ, Đông Giang, Đông Thanh, phường 3 và 4, thành phố Đông Hà) của Trung tâm Quan trắc và KTMT Quảng Trị (năm 2012) cho thấy, 04 mẫu có hàm lượng Lindan (γ -BHC) vượt quy định 3 - 2.652 lần, 2 mẫu có hàm lượng endrin vượt quy định đến 1.100 lần.

Do một số điểm tồn lưu HCBVTV nằm gần các cánh đồng canh tác nông nghiệp hoặc gần các kênh mương và sông, nên khi có mưa lớn hoặc lũ lụt, HCBVTV đã và sẽ tiếp tục phát tán ra môi trường xung quanh và đi vào các lưu vực sông, lắng đọng trong trầm tích, đặc biệt là ở các vùng có khả năng tích lũy cao như vùng cửa sông, vùng trước đập ngăn mặn ở cuối nguồn các sông rồi từ đó đi vào chuỗi thức ăn, tác động bất lợi đến hệ sinh thái thủy vực và trên cạn, ảnh hưởng đến sức khỏe người. Rõ ràng, việc nghiên cứu xác định dư lượng các HCBVTV nhóm clo trong môi trường nói chung và trong trầm tích các vùng có nguy cơ cao nói riêng là rất cần thiết.

3.3. Dư lượng HCBVTV nhóm clo trong trầm tích sông

3.3.1. Kiểm soát chất lượng phương pháp phân tích

Giới hạn phát hiện (LOD): chọn một mẫu ngẫu nhiên (mẫu trầm tích TT8v- trầm tích sông Bến Hải), tiến hành chiết hết chất phân tích ra khỏi mẫu (chiết 3 lần bằng dung môi n-hexan; chiết hết khi sắc ký đồ của dịch chiết không xuất hiện đỉnh của bất kỳ chất phân tích nào, lúc này thu được nền mẫu hay matrix mẫu). Sau đó thêm chuẩn hỗn hợp 17 chất phân tích vào mẫu (thêm vào 50 ppb mỗi chất) và tiến hành ghi sắc ký lặp lại 7 lần ($n = 7$), rồi tính độ lệch

chuẩn (S); độ lệch chuẩn này được xem là độ lệch chuẩn của mẫu trắng. Từ đó tính được LOD theo quy tắc 3σ : $LOD = 3S$. Giới hạn định lượng (LOQ) được tính như sau: $LOQ = 10S$. Kết quả cho thấy (Bảng 1), LOD của phương pháp phân tích đối với cả 17 chất đều khá nhỏ (nói cách khác, độ nhạy của phương pháp đối với cả 17 chất đều khá cao). Với LOD đó, hoàn toàn có thể dùng phương pháp GC/ECD với các điều kiện thí nghiệm đã chọn để phân tích 17 chất thuộc các HCBVTV nhóm clo trong trầm tích sông.

Độ lặp lại được đánh giá qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD) khi phân tích lặp lại một mẫu thực tế (mẫu TT8) n lần. Do hàm lượng các chất trong các mẫu khảo sát rất nhỏ (điều này được phát hiện qua một số kết quả phân tích ban đầu), nên để đánh giá độ lặp lại của phương pháp, ở đây chúng tôi thêm vào mẫu TT8 một lượng dung dịch chuẩn của cả 17 chất cần phân tích (thêm 40 ppb mỗi chất vào mẫu TT8), rồi tiến hành phân tích lặp lại 4 lần ($n = 4$). Kết quả ở bảng 1 cho thấy, ngoại trừ endosulfan sulfate (đạt được độ lặp lại kém với $RSD = 68,4\%$), phương pháp phân tích đạt được độ lặp lại cao đối với 16 chất còn lại với RSD dao động trong khoảng 0,6 - 5,4%. Theo AOAC (Hội các nhà hoá học phân tích của Mỹ) và Horwitz, khi phân tích những nồng độ/hàm lượng cỡ 10 - 100 ppb, nếu đạt được RSD tương ứng cỡ 21 - 15% và 32 - 22,6% là đạt yêu cầu [7].

Độ đúng: Độ đúng được đánh giá qua độ thu hồi (Rev) khi phân tích mẫu thực tế TT8 được thêm chuẩn. Ở đây, mẫu TT8 được thêm chuẩn với 2 mức nồng độ mỗi chất (70 ppb và 100 ppb), rồi tiến hành phân tích và tính Rev theo công thức sau:

$$Rev(\%) = \frac{(x_2 - x_1) \cdot 100}{x_0}$$

Trong đó, x_1 là nồng độ chất trong mẫu xác định được, x_0 là nồng độ chất chuẩn thêm vào mẫu, x_2 là nồng độ chất xác định được trong mẫu đã được thêm chuẩn.

Bảng 1. Kết quả xác định LOD, LOQ, độ lặp lại và độ đúng của phương pháp GC/ECD

Chi tiêu	LOD (ppb)	LOQ (ppb)	RSD (%)	Độ thu hồi (Rev)					
				Thêm chuẩn 70 ppb			Thêm chuẩn 100 ppb		
				Nồng độ chất trong mẫu, x_1 (ppb) ^(*)	Nồng độ chất sau khi thêm chuẩn, x_2 (ppb)	Rev (%)	Nồng độ chất trong mẫu, x_1 (ppb) ^(*)	Nồng độ chất sau khi thêm chuẩn, x_2 (ppb)	Rev (%)
α -BHC	0,01	0,03	1,6	0,01	73,88	106	0,01	130,33	130
β -BHC	0,2	0,6	2,4	0,2	63,44	91	0,2	108,39	108
γ -BHC	0,2	0,6	0,8	0,2	82,12	117	0,2	112,73	113
δ -BHC	0,2	0,6	1,0	0,2	59,14	84	0,2	90,45	90
Aldrin	0,2	0,6	0,6	0,2	83,27	118	0,2	118,46	118
Dieldrin	0,2	0,6	0,9	0,2	54,11	77	0,2	100,84	101
Endrin	0,2	0,6	1,4	0,2	61,72	88	0,2	113,47	113
Endrin Aldehyde	0,2	0,6	4,2	0,2	37,44	53	0,2	88,63	89

Heptachlor	0,2	0,6	1,1	0,2	85,92	123	0,2	118,11	118
Heptachlor Epoxide	0,2	0,6	2,6	0,2	55,07	79	0,2	98,88	99
p,p'-DDT	0,01	0,03	5,4	0,01	44,61	64	0,01	98,55	99
p,p'-DDE	0,1	0,3	2,9	0,1	51,74	74	0,1	97,35	97
p,p'-DDD	0,01	0,03	3,5	0,01	43,91	63	0,01	89,15	89
Endosulfan I	0,2	0,6	0,7	0,2	58,09	83	0,2	102,40	102
Endosulfan II	0,2	0,6	2,1	0,2	89,17	127	0,2	129,93	130
Endosulfan sulfate	0,2	0,6	68,4	0,2	24,58	35	0,2	70,78	71
Methoxychlor	0,2	0,6	1,7	0,2	-	-	0,2	-	-

(*) Để tính độ thu hồi, ở đây chấp nhận $x_1 = \text{LOD}$ đối với mỗi chất; riêng đối với Methoxychlor, phép xác định độ thu hồi không thực hiện được.

Kết quả cho thấy (Bảng 1), ở cả 2 mức nồng độ thêm chuẩn, phương pháp phân tích đều đạt được độ đúng tốt đối với cả 16 chất (trừ methoxychlor không được xác định độ đúng) với Rev dao động trong khoảng 63 - 130%, ngoại trừ một trường hợp không đạt được độ đúng tốt là endosulfan sulfate (Rev = 35% ở mức thêm chuẩn 70 ppb). Theo AOAC, khi phân tích các HCBVTV nhóm clo có nồng độ/hàm lượng cỡ 1 - 10 ppb, nếu đạt được độ thu hồi (Rev) = 40 - 120% là đạt yêu cầu [7]. Như vậy, theo chúng tôi, hoàn toàn có thể cho rằng, phương pháp phân tích đạt được độ đúng tốt khi phân tích các mẫu trầm tích sông khảo sát.

3.3.2. Dư lượng các HCBVTV nhóm clo trong trầm tích sông

Kết quả phân tích HCBVTV nhóm clo trong các mẫu trầm tích sông ở Quảng Trị năm 2014 cho thấy (Bảng 2):

- Nhóm DDT có mặt trong hầu hết các mẫu; riêng mẫu TT7 (trầm tích sông Cánh Hòm) có tổng DDT vượt quá mức cho phép theo Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN 43:2012/BTNMT về chất lượng trầm tích (quy định < 10 ppb, quy khô tuyệt đối), vượt khoảng 4 lần;

- Ngoại trừ mẫu TT2 (mẫu trầm tích sông Thạch Hãn ở đập Trám), 7 mẫu còn lại có dư lượng đồng phân p,p'-DDT là lớn nhất (chiếm khoảng 46 - 65% tổng DDT, trung bình là 56%), còn lại là hai đồng phân p,p'-DDE và p,p'-DDD. Như vậy, trong trầm tích các sông, khoảng 44% p,p'-DDT đã bị chuyển hóa thành p,p'-DDE và p,p'-DDD;

- Đánh giá riêng từng đồng phân của nhóm DDT cho thấy, ngoại trừ mẫu TT7, cả 7 mẫu còn lại có dư lượng cả 3 đồng phân của DDT đều đạt yêu cầu. Mẫu TT7 có dư lượng p,p'-DDT vượt mức cho phép khoảng 5 lần; p,p'-DDE và p,p'-DDD xấp xỉ với mức quy định (so với QCVN 43:2012/BTNMT);

- Trừ nhóm DDT, tất cả HCBVTV nhóm clo còn lại có dư lượng rất thấp trong trầm tích sông và đều nhỏ hơn LOD của chúng và như vậy đều đạt yêu cầu so với QCVN 43:2012/BTNMT.

Bảng 2. Kết quả phân tích dư lượng HCBVTV trong trầm tích sông (ppb, quy khô tuyệt đối)^(*)

TT	Chi tiêu	TT1	TT2	TT3	TT4	TT5	TT6	TT7	TT8
1	α -BHC	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2	β -BHC	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
3	γ -BHC	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
4	δ -BHC	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
5	Aldrin	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
6	Dieldrin	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
7	Endrin	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
8	Eldrin Aldehyde	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
9	Heptachlor	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
10	Heptachlor Epoxide	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
11	p,p'-DDT	2,6	<0,2	1,1	1,6	1,6	1,8	26,0	1,7
12	p,p'-DDE	1,0	0,8	0,9	1,0	0,8	0,8	6,7	0,9
13	p,p'-DDD	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	9,2	0,5
	Σ DDT	4,0	1,2	2,4	3,1	2,9	3,1	41,9	3,1
14	Endosulfan I	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
15	Endosulfan II	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
16	Endosulfan Sulfate	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
17	Methoxychlor	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

(*) Các giá trị sau dấu < là LOD đối với mỗi chất; TT1 đến TT8 là ký hiệu các mẫu trầm tích sông. TT1: Ngã ba Vân Trình, sông Ô Lâu; TT2: Đập Trám, sông Thạch Hãn; TT3: Cầu Ba Bền, sông Vĩnh Định; TT4: Ngã ba sông Vĩnh Phước và Thạch Hãn; TT5: Đầu Bình, sông Hiếu; TT6: Ngã ba Gia Độ, sông Thạch Hãn; TT7: Đập ngăn mặn Gio Mai, sông Cánh Hòm; TT8: Ngã ba sông Sa Lung và Bến Hải.

Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN 43:2012/BTNMT về chất lượng trầm tích quy định: γ -BHC < 1,4 ppb, dieldrin < 6,7 ppb, endrin < 62,4 ppb, heptachlor epoxide < 2,7 ppb, p,p'-DDT < 4,8 ppb, p,p'-DDE < 6,8 ppb, p,p'-DDD < 8,5 ppb).

Cũng cần thấy rằng, do mới chỉ lấy mẫu trầm tích một đợt vào mùa khô (chưa có kết quả phân tích vào mùa mưa lũ - mùa rửa trôi nhiều chất ô nhiễm vào các lưu vực sông), nên kết quả ở trên mới chỉ mang tính tham khảo (hay chưa đại diện). Song, nếu so sánh với Hướng dẫn chất lượng trầm tích nước ngọt của Canada (EQGs, 2002) thì nhiều mẫu có dư lượng các đồng phân của nhóm DDT vượt mức tác động bất lợi không quan sát được (ISQG) - mức ISQG quy định p,p'-DDT < 1,19 ppb, p,p'-DDE < 1,42 ppb và p,p'-DDD < 3,54 ppb), thậm chí vượt mức tác động bất lợi có thể quan sát được (mức PEL quy định p,p'-DDT < 4,77 ppb, p,p'-DDE < 6,75 ppb và p,p'-DDD < 8,51 ppb).

3.4. Đề xuất định một số giải pháp để kiểm soát ô nhiễm HCBVTV

i) Đối với Trung ương: Cần sửa đổi, bổ sung, cập nhật Quyết định số 1946//2010/QĐ-TTg ngày 21/10/2010 của Thủ tướng Chính phủ về việc phê duyệt kế hoạch xử lý, phòng ngừa ô nhiễm do HCBVTV tồn lưu trên cả nước. Đồng thời, cần triển khai có hiệu quả Chương trình mục tiêu quốc gia về khắc phục ô nhiễm và cải thiện môi trường; triển khai cơ chế hỗ trợ ngân sách có mục tiêu; thúc đẩy nghiên cứu, chuyển giao và áp dụng các loại hình công nghệ xử lý, cải tạo và phục hồi môi trường.

ii) Đối với địa phương:

- *Các giải pháp quản lý:* Tăng cường, kiện toàn hệ thống quản lý nhà nước, thực hiện Chương trình mục tiêu quốc gia về khắc phục ô nhiễm và cải thiện môi trường; xây dựng kế hoạch chi tiết để xử lý các điểm tồn trữ HCBVTV đã phát hiện được; thông báo cho chính quyền địa phương - nơi có điểm tồn lưu HCBVTV - biết để phối hợp quản lý; triển khai tập huấn, tuyên truyền nâng cao nhận thức cho cộng đồng về sử dụng, bảo quản và phân phối HCBVTV...

- *Các giải pháp kỹ thuật:* Thu gom và phân loại HCBVTV quá hạn, cấm sử dụng từ nhóm các điểm cần phải xử lý sớm (12 điểm) và nhóm các điểm có thể kiểm soát (7 điểm). Trước mắt, cần tập trung xử lý các điểm từ Nhóm các điểm cần phải xử lý sớm theo phương pháp thích hợp, tuân thủ những hướng dẫn của Tổng cục Môi trường và tùy thuộc vào điều kiện về địa hình, quy mô vùng ô nhiễm, nguồn tài chính... Mặt khác, cần xây dựng và thực hiện chương trình quan trắc HCBVTV nhóm clo trong môi trường.

KẾT LUẬN

HCBVTV nhóm clo hiện đang tồn lưu ở nhiều nơi trên địa bàn tỉnh Quảng Trị, gây lo lắng về ô nhiễm môi trường và rủi ro sức khỏe cộng đồng. Tuy chỉ phát hiện được dư lượng nhóm DDT trong tất cả các mẫu trầm tích sông khảo sát và ở mức thấp, nhưng cần tiếp tục nghiên cứu trên địa bàn rộng hơn nữa với nhiều mẫu hơn nữa, đặc biệt là vào mùa mưa lũ - thời kỳ có khả năng rửa trôi nhiều HCBVTV vào các lưu vực, để có đánh giá đại diện hơn về dư lượng các HCBVTV nhóm clo trong trầm tích sông.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Chi cục Bảo vệ thực vật Quảng Trị(2013), *Báo cáo công tác thanh tra chuyên ngành bảo vệ và kiểm dịch thực vật năm 2013 và kế hoạch triển khai công tác thanh kiểm tra năm 2014*.
- [2]. Nguyễn Văn Hợp và nnk (2000), *Điều tra hiện trạng tồn trữ hóa chất bảo vệ thực vật, các hóa chất nguy hiểm và đề xuất các giải pháp kiểm soát ô nhiễm trên địa bàn tỉnh Quảng Trị*, Báo cáo kết quả đề tài khoa học và công nghệ tỉnh Quảng Trị.

- [3]. Nguyễn Văn Hợp và nnk (2006), Báo cáo hợp phần “*Quản lý nguồn nước*” (thuộc Dự án “*Thí điểm phục hồi đất lâm nghiệp bị ảnh hưởng chất độc da cam ở tỉnh Quảng Trị*” do ADB tài trợ), ADB và UBND tỉnh Quảng Trị.
- [4]. Niên giám thống kê tỉnh Quảng Trị năm 2013.
- [5]. Sở Tài nguyên và Môi trường Quảng Trị (2006), *Quy hoạch bảo vệ môi trường tỉnh Quảng Trị giai đoạn 2006 - 2010, tầm nhìn 2020*.
- [6]. Sở Tài nguyên và Môi trường Quảng Trị (2010), *Báo cáo hiện trạng môi trường 5 năm tỉnh Quảng Trị (2006 - 2010)*.
- [7]. Isabel Taverniers, Marc De Loose, Erik Van Bockstaele (2004), Trend in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance, *Trend in Analytical Chemistry*, Vol.23, No.8, 535 - 552.

RESIDUES OF PESTICIDES IN ENVIRONMENT: A CASE STUDY IN QUANG TRI PROVINCE

Hoang Viet Thinh^{1*}, Nguyen Truong Khoa¹, Vo Van Dung¹,
Nguyen Huu Nam¹, Le Van An¹, Nguyen Van Hop²

¹Department of Natural Resources and Environment of Quang Tri

²Hue University of Sciences

*Email: hoangthinhqt@gmail.com

ABSTRACT

Based on survey results, the 60 sites of remains of use-prohibited and/or use-expiry-date pesticides in Quang Tri province were found, and divided into 3 groups: group of controllable sites (including 7 sites), group of difficulty-controlling sites (41 sites) and group of sites need to be treated urgently (12 sites). The OCPs found in the sites were mainly DDTs, BHCs, 2,4-D (organochlorine pesticides); Wolfatox/methyl parathion, Bi-58, Basudin (organophosphoruspesticides) and others (Falizan, Metafot, Bassa, zinc phosphide...). Totally estimated weight of the pesticides was 1260 kg in powdery and 32 l in liquid. The results of analysis of organochlorine pesticides in the 8 river sediment samples in the province showed that only residues of DDTs found in all eight samples, in which the residues of isomer p,p'-DDT took 56%, the rest were residues of p,p'-DDE and p,p'-DDD (46%); the residues of DDTs in Canh Hom river sediment sample exceeded the permitted level (comparing with the National Technical Regulation QCVN 43:2012/BTNMT on sediment quality). Based on the obtained results, technical and manageable solutions were proposed to control environmental pollution from the pesticides.

Keywords: Pesticides, Quang Tri, sediment.

