

ĐÁNH GIÁ DƯ LƯỢNG CỦA TRIBUTYLTIN TRONG Bùn LẮNG TẠI KHU VỰC CẢNG THUỘC HẠ LƯU SÔNG SÀI GÒN

Từ Thị Cẩm Loan, Hoàng Thị Thanh Thủy

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP. Hồ Chí Minh

Từ nhiều thập kỷ trước, Tributyltin (TBT) đã được sử dụng rộng rãi như chất diệt nấm trong sơn chống hà bảo vệ thành tàu. Tuy nhiên, do độc tính của nhóm chất này nên TBT cũng là một chất ô nhiễm bền trong môi trường tự nhiên. Chỉ một hàm lượng rất nhỏ TBT cũng có thể gây tác hại cho sinh vật biển và con người, chẳng hạn như gây biến đổi giới tính ở động vật chân bụng, biến dạng vỏ ốc, gây chảy máu mũi, viêm mũi. Chính vì vậy, việc khảo sát và đánh giá sự phân bố TBT tại các khu vực cảng là điều cần quan tâm do các tàu thuyền thường sử dụng sơn chống hà có chứa TBT.

Bài báo trình bày các kết quả khảo sát sự ô nhiễm do TBT tại các cảng thuộc vùng hạ lưu sông Sài Gòn. Kết quả nghiên cứu cho thấy TBT đã phát hiện được với tỷ lệ 88% trong tổng số mẫu bùn lắng đã được thu thập vào hai mùa (mùa khô và mùa mưa) tại các khu vực cảng. Hàm lượng TBT ở khu vực cảng Tân Cảng, Ba Son và cảng Sài Gòn dao động tương ứng 13,4 - 26,0; 4,15 - 156 và 2,57 - 164 ng/g trọng lượng khô. So với kết quả nghiên cứu trước đây vào năm 2003, hàm lượng TBT đã tăng lên từ 1,08 đến 3,09 lần. Điều này cho thấy là các tàu thuyền lưu thông tại khu vực nghiên cứu vẫn sử dụng sơn có chứa TBT mặc dù vào tháng 10 năm 2001 Tổ chức Hàng Hải Quốc Tế (IMO) đã đưa ra quyết định cấm sử dụng loại sơn này.

1. Giới thiệu

Tributyltin (TBT) là hợp chất thuộc nhóm phức cơ kim nhân tạo của thiếc đã được sử dụng khá rộng rãi như một chất diệt sinh vật trong sơn chống hà cho rất nhiều loại tàu thuyền và vật liệu đánh bắt thủy sản. Tuy nhiên, TBT cũng là một chất ô nhiễm bền trong môi trường biển, đặc biệt là trong bùn lắng. TBT có thể tích lũy sinh học và gây những ảnh hưởng tiêu cực đến sinh vật biển khác nhau, từ loại phù du và cá, cho tới những loại chim biển khác nhau và động vật có vú [1,3]. Biểu hiện có sự nhiễm TBT là sự biến dạng của vỏ ốc ở Thái Bình Dương và sự biến đổi giới tính ở động vật chân bụng như trường hợp của *Nucella lapillus* [3,5]. Các nghiên cứu trên thế giới cho thấy ở nồng độ cực thấp TBT cũng đã có khả năng phá vỡ nội tiết của sinh vật, ví dụ như ốc sên sống ở bờ đá của miền Bắc Đại Tây dương bắt đầu bị phơi nhiễm với hàm lượng TBT < 2,4ng/l [5].

Chính vì các tác động tiêu cực của TBT nên cách đây hơn 20 năm nhiều quốc gia phát triển trên thế giới đã hạn chế việc sử dụng sơn chứa TBT. Pháp là nước đầu tiên thi hành việc cấm sử dụng sơn chống hà chứa TBT đối với những tàu có chiều dài < 25 m

vào đầu năm 1982. Tiếp sau đó thì hầu hết các quốc gia ở Châu Âu, USA, Canada, Úc và New Zealand ban hành luật hạn chế sử dụng sơn chứa TBT. Vào năm 2001 Tổ chức Hàng hải Quốc tế (The International Maritime Organization - IMO) thông qua hội nghị quốc tế về việc kiểm soát việc sử dụng sơn chống hà có hại đến tàu thuyền, đã ban hành quy định cấm nhập mới hoặc sử dụng lại những sơn chứa thiếc hữu cơ cho các tàu thuyền từ năm 2003 [3].

Đối với Việt Nam, vào năm 2003 chỉ quy định đối với các tàu thuyền khi lưu thông ở hải phận quốc tế phải có hồ sơ chứng nhận là tàu không sử dụng sơn bảo vệ thành tựu có chứa TBT. Cho đến năm 2008 nước ta mới ra quy định cấm toàn bộ tàu thuyền không được sử dụng sơn chứa TBT. Chính vì vậy mà kết quả nghiên cứu trước đây của D.D.Nhan và cộng sự [3] cũng như nghiên cứu trước đây của chính tác giả vào năm 2006 cũng vẫn phát hiện thấy dư lượng TBT trong cá đánh bắt ở khu vực hạ lưu sông Sài Gòn [8].

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu về sự tồn lưu của TBT trong bùn lắng tại các cảng thuộc khu vực hạ lưu sông Sài Gòn nhằm đánh giá hiện trạng

Người đọc phản biện: PGS. TS. Nguyễn Kỳ Phùng

ô nhiễm của chất ô nhiễm này trong môi trường sau khi các văn bản quy định của thế giới và Việt Nam có hiệu lực.

2. Thiết bị và phương pháp

a. Phương pháp lấy và bảo quản mẫu

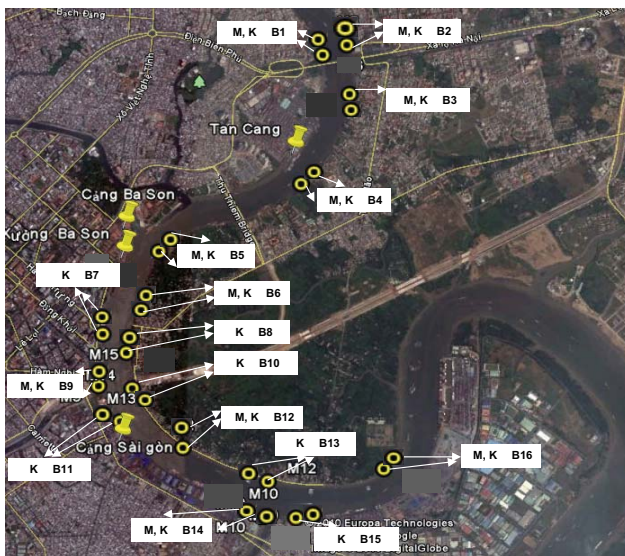
Mẫu bùn lắng được lấy dọc theo 2 bờ sông từ khu vực cảng Tân Cảng (cầu Sài Gòn) đến cảng Sài Gòn. Tuy nhiên do các cảng Tân Cảng, Sài Gòn, Ba Son, xưởng đóng và sửa chữa tàu Ba Son thuộc khu vực nghiên cứu đều tập trung ở bờ phải của sông Sài Gòn, có mực nước khá sâu và vì điều kiện an ninh của khu vực cảng nên rất khó lấy mẫu. Chính vì vậy, phần lớn các mẫu được lấy tập trung ở bờ trái sông.

Vị trí các điểm lấy mẫu được thể hiện trong sơ đồ vị trí lấy mẫu (Hình 1). Tại mỗi vị trí đã lấy 02 mẫu

đơn với khoảng cách nhỏ hơn 20 m. Thời gian lấy mẫu: mẫu bùn lắng được lấy theo mùa (mùa mưa: 11/2008, mùa khô: 4/2009) vào lúc triều kiệt. Tại các vị trí lấy mẫu đều được xác định vị trí bằng thiết bị định vị GPS.

Sau khi lấy, mẫu được vận chuyển về phòng thí nghiệm trong ngày và bảo quản trong tủ lạnh trước khi thực hiện công tác tiền xử lý mẫu. Mẫu được rây ướt qua rây 125µm, làm khô mẫu bằng máy cô lạnh, nghiền, được lưu giữ trong chai thủy tinh nâu và bảo quản trong tủ đông sâu - 20°C đến khi phân tích. Hàm lượng TBT được phân tích tại phòng thí nghiệm Chất lượng Môi trường của Viện Môi trường và Tài nguyên.

Thành phần cấp độ hạt của mẫu bùn lắng được gửi Trung Tâm Phân tích Thí nghiệm - Liên đoàn Bản đồ Địa chất Miền Nam phân tích.



Hình 1. Sơ đồ lấy mẫu
Ký hiệu: M: Mùa mưa (tháng 11/2008); K: Mùa khô (4/2009); Bn: Mẫu bùn lắng lấy ở vị trí n

b. Xử lý và phân tích mẫu

Phương pháp phân tích hợp chất TBT trong bùn lắng được thực hiện theo phương pháp đã được thực hiện tại phòng thí nghiệm của trường Đại Học Bách Khoa Liên Bang Lausanne, EPFL với một số điều chỉnh để phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm ở Việt Nam. Độ tin cậy của phương pháp đã được khảo sát trong khuôn khổ của đề tài cấp Bộ B2007-24-01 “Đánh giá sự ô nhiễm các hợp chất thiếc hữu cơ trong bùn lắng khu vực cảng thuộc hạ lưu sông Sài Gòn” do chính tác giả và cộng sự thực hiện [9]. Phương pháp phân tích cụ thể như sau:

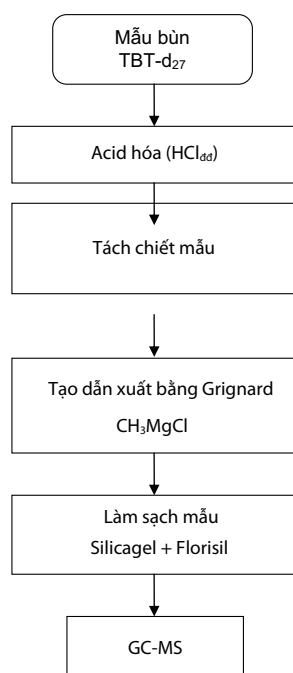
Cân một lượng xác định mẫu bùn lắng khô đã được để nguội đến nhiệt độ phòng cho vào ống ly tâm, bổ sung chất nội chuẩn TBT-d27, nhằm đánh giá quy trình xử lý mẫu. Mẫu sau khi được acid hóa bằng acid HCl đã được trích ly 2 lần bằng cách lắc với 30 mL hỗn hợp 0,1% tropolone/diethyl ether trong 30 phút. Sau đó ly tâm với tốc độ 2.500 vòng/phút trong 15 phút, thu pha hữu cơ phía trên và được cô đến khoảng 5 ml bằng máy cô quay ở nhiệt độ 40°C và áp suất 850 mbar. Methyl hoá mẫu bằng 2 ml Grignard CH₃MgCl, sau khi để yên 15 phút lần lượt cho thêm 10 mL nước cất siêu sạch được làm lạnh ở 4°C và 2 mL HCl đã tiến hành trích

ly 2 lần bằng bình chiết với 10 mL diethyl ether trong 1 phút, để yên 15 phút để tách pha, pha hữu cơ thu được cho vào bình tim 50 mL (loại nước trong pha này bằng cách cho qua phễu lọc chứa Na_2SO_4 khan. Cho bay hơi đến khoảng 1 mL dưới dòng khí Nitrogen. Dung dịch này được làm sạch bằng cột sắc ký có chiều dài 40cm và đường kính cột 1cm với 3g Florisil 100 - 200 mesh đã được giảm hoạt tính 8%(w/w) và 5g silica gel 40. Chuyển dẫn xuất thiếc hữu cơ vào cột sắc ký, dùng 50 mL hỗn hợp diethyl ether:n-hexane (15:85) qua cột để thu hồi hoàn toàn chất cần xác định, dung dịch thu được cho qua phễu lọc Na_2SO_4 khan để loại nước trước khi cho vào bình tim dung tích 100 mL. Cô hỗn hợp này dưới dòng khí Nitrogen còn khoảng 1 mL. Thêm một lượng xác định Tetrabutyltin (TeBT) bằng cách cân trọng lượng với cân có độ chính xác 0,1mg vào vial mẫu, đóng vai trò chất nội chuẩn

trong quá trình chạy GC-MS QP 2010 - Shimadzu nhằm đánh giá hiệu suất thu hồi của chất nội chuẩn TBT-d27 ban đầu. Sơ đồ minh họa phương pháp phân tích được thể hiện ở hình 2.

Máy GC-MS QP 2010 SHIMADZU được áp dụng cho phân tích TBT trong bùn lắng với các điều kiện cụ thể như sau: Cột mao quản ZB-5MS (Zebron): 60 m x 0,25 mm x 0,25 μm , Tmax: 320°C, sử dụng tiền cột để chống nhiễm bẩn từ injector: 5 m x 0,32 mm (Restek Siltek Guard column 0.32mm ID). Nhiệt độ injector: 250°C, nhiệt độ interface: 280°C, chế độ ion hóa là EI, nhiệt độ Ion source: 250°C, chế độ tiêm mẫu: splitless, thể tích tiêm mẫu: 1 μl , chương trình nhiệt độ của lò:

Nhiệt độ (°C)	Tốc độ (°C/min)	Thời gian giữ (min)	Tổng thời gian (min)
40°C	-	0,5	0,5
150°C	10	1,0	12,5
280	2,5	1,0	60,5



Hình 2. Sơ đồ phương pháp phân tích TBT trong mẫu bùn lắng

3. Kết quả và thảo luận

a. Sự tích lũy TBT trong bùn lắng

Kết quả phân tích hàm lượng TBT trong bùn lắng được trình bày tại Bảng 1. TBT đã được phát hiện tại hầu hết các vị trí khảo sát (88% trong tổng số mẫu thu vào hai mùa). Hàm lượng TBT vào mùa khô tại các vị trí khảo sát cảng Tân Cảng; cảng Ba Son và cảng Sài Gòn tương ứng 14,3 - 26,0; 7,92 -

156 và 2,57 - 164 ng/g trọng lượng khô. Tại thời điểm mùa mưa, hàm lượng TBT khá thấp, biến thiên trong khoảng 4,15 - 46,9 và 10,0 - 28,2 ng/g tại các cảng Ba Son và cảng Sài Gòn. Trong khi đó, tại Tân Cảng, hầu hết các vị trí đều không phát hiện TBT tại thời điểm mùa mưa.

Thời điểm thu mẫu là cuối năm 2008 và đầu năm 2009, sau khi các Quy định về cấm sử dụng TBT của quốc tế và Việt Nam có hiệu lực. Từ 2003, công

ước AFS về việc cấm sử dụng sơn chứa TBT của Tổ Chức Hàng Hải Quốc Tế (the International Maritime Organisation) đã có hiệu lực. Ở nước ta, từ 1/1/2003 cũng đã bắt đầu áp dụng đối với các tàu thuyền lưu thông ở hai phân quốc tế, và từ 1/1/2008 tất cả các tàu thuyền phải tuân thủ công ước này: tất cả các AFS (Anti-Fouling System) đang sử dụng cho tàu phải được loại bỏ hoặc được bao phủ một lớp sơn khác bên ngoài để ngăn cách chúng với môi trường.

Tuy nhiên, sự hiện diện của TBT trong bùn lắng tại khu vực nghiên cứu cho thấy khả năng tồn lưu của TBT là rất lớn và các hợp chất này vẫn có thể gây ra các tác động tiêu cực đến hệ sinh thái. Nguyên nhân là do về mặt cấu trúc hóa học, TBT là những hợp chất bền và khó phân hủy. Kết quả của nghiên cứu cũng khá tương đồng với nghiên cứu trước đây của Ryota Murai và cộng sự cho thấy TBT vẫn được phát hiện tại tất cả vị trí khảo sát sau 11

năm cấm sử dụng ở Nhật bản [6]. Một nguyên nhân khác quan khác có thể là các tàu thuyền cũ lưu thông tại khu vực này vẫn chưa cạo bỏ lớp sơn chống hà có chứa TBT để sơn phủ lớp sơn mới không chứa TBT.

So sánh với các khu vực cảng ở miền Bắc, miền Trung và khu vực đồng bằng sông Cửu Long nước ta đã cho thấy vùng hạ lưu sông Sài Gòn có hàm lượng TBT trong bùn lắng khá cao. 37,5% mẫu thu ở khu vực cảng Ba Son cao hơn so với nghiên cứu trước đây của D.D.Nhan và cộng sự cũng tại khu vực này vào năm 2003 [3].

Sự gia tăng hàm lượng TBT có thể do khu vực nghiên cứu là nơi tập trung nhiều nguồn phát sinh TBT: các cảng sông của TP.HCM như Tân Cảng, Sài Gòn, Ba Son, Tân Thuận, Bến Nghé,... Nhà máy Ba Son bao gồm xưởng đóng và sửa chữa tàu cũng nằm trong khu vực này.

Bảng 1. So sánh hàm lượng TBT trong bùn lắng tại khu vực nghiên cứu và các nghiên cứu trước đây của D. D. Nhan và cộng sự [3], Fujiyo Suechiro và cộng sự [4] và của Sayaka Midorikawaa và cộng sự [7]

TT	VỊ TRÍ	TBT (ng/g trọng lượng khô)	
		MÙA MƯA	MÙA KHÔ
1	Khu vực cảng Tân Cảng		14,3 - 26,0
2	Khu vực cảng Ba Son	4,15 - 46,9	7,92 - 156
3	Khu vực cảng Sài Gòn	10,0 - 28,2	2,57 - 164
	Khu vực cảng Ba Son. Mẫu bùn lắng được thu vào năm 2003 [2]	50,5	
4	Khu vực sông Mekong. Mẫu bùn lắng được thu vào năm 2004 [3]	< 0,2 - 0,62	
5	Các cảng ở miền Bắc, miền Trung của Việt Nam. Mẫu bùn lắng được thu vào năm 2002 [4]	0,89 - 34,0	

b. Sự biến thiên của TBT theo mùa

Kết quả khảo sát cho thấy hàm lượng TBT trong bùn lắng vào mùa khô (tháng 4/2009) ở các khu vực cảng Ba Son và cảng Sài Gòn đều cao hơn so với mùa mưa (tháng 11/2008) (Bảng 1). Đặc biệt, các mẫu thu vào mùa mưa thuộc khu vực cảng Tân Cảng đều không phát hiện thấy TBT, ngoại trừ vị trí 2 (M-B2) phát hiện với hàm lượng TBT thấp nhất (13,4 ng/g trọng lượng khô) so với các mẫu thu vào mùa khô có hàm lượng TBT dao động từ 14,3 - 26,0

ng/g trọng lượng khô. Các nguyên nhân gây ra sự khác biệt này có thể là:

- Vào mùa mưa, mức độ ô nhiễm TBT thấp hơn mùa khô do đã bị pha loãng,
- Nghiên cứu trước đây của Champ và cộng sự đã cho thấy thì các hợp chất thiếc hữu cơ mà có số liên kết carbon càng nhiều, mạch R càng dài thì khó bị phân hủy dưới tác động của UV. Trong trường hợp nhóm butylin, số liên kết carbon cũng như cấu trúc của các hợp chất này cũng tăng dần từ

Monobutyltin, Dibutyltin đến Tributyltin [2]. Do đó, TBT là một hợp chất khó bị phân hủy do ánh sáng, thời gian bán phân hủy có thể lớn hơn 89 ngày trong môi trường nước mặt. Chính vì vậy, vào mùa

khô, TBT khó phân hủy tự nhiên do ánh sáng nên sẽ tích lũy trong bùn lắng.

c. Sự biến thiên của TBT theo thành phần độ hạt

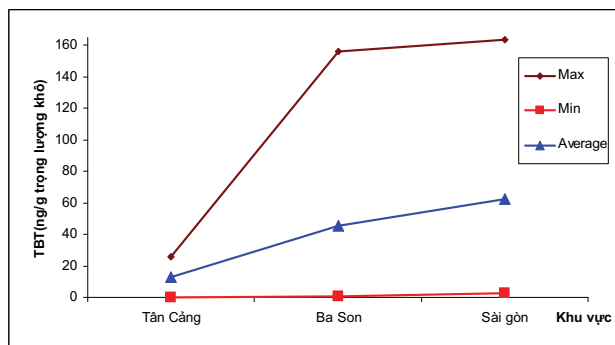
Bảng 2. Kết quả TBT và thành phần cấp độ hạt trong bùn lắng

Vị trí	TBT (ng/g)	Hàm lượng cấp độ hạt (%)			
		0,1 - 0,05mm	0,05 - 0,01mm	0,01 - 0,005mm	< 0,005mm
K - B10	164	9,77	26,95	12,72	50,56
M - B7	46,9	16,25	25,80	13,81	44,14
M - B4	26,0	18,03	34,83	8,12	39,02

Tuy số lượng mẫu được phân tích về thành phần độ hạt còn tương đối ít nhưng từ kết quả bảng 2 cho thấy mẫu có hàm lượng TBT cao thì % bùn ở phần hạt mịn (0,005 mm) cũng cao. Điều này thể hiện xu thế tương quan tỷ lệ thuận giữa thành phần sét và hàm lượng TBT trong mẫu bùn lắng ở khu vực nghiên cứu.

Mẫu bùn lắng được lấy ở tầng mặt là tầng trầm tích bị ảnh hưởng nhiều do chế độ dòng chảy. Sự biến thiên của TBT trong bùn lắng cho thấy khuynh hướng từ cảng Tân Cảng đến cảng Ba Son, xưởng Ba Son tới cảng Sài Gòn, có nghĩa là hàm lượng của TBT tăng dần từ thượng lưu đến hạ lưu của sông Sài Gòn (Hình 3).

d. Sự biến thiên theo chiều dòng chảy



Hình 3. Sự biến thiên của TBT trong bùn lắng theo chiều dòng chảy

4. Kết luận

TBT là một trong những chất ô nhiễm hữu cơ khá độc, có thể gây ra những tác động nghiêm trọng đến hệ sinh thái nên hiện nay đã bị cấm sử dụng. Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu đã cho thấy tại khu vực hạ lưu sông Sài Gòn, TBT vẫn hiện diện trong bùn lắng với 88% trên tổng số vị trí khảo sát ở cả hai mùa. Hàm lượng TBT trong bùn lắng dao động từ 2,57 - 164 ng/g trọng lượng khô, đặc biệt là 100% mẫu thu ở khu vực cảng Sài Gòn đều phát hiện thấy TBT. Đặc biệt nghiêm trọng, 37,5% mẫu thu ở khu vực Ba Son cao hơn so với kết quả nghiên

cứu trước đây (50,5ng/g trọng lượng khô). Hàm lượng TBT vào mùa khô đều cao hơn mùa mưa tại tất cả các vị trí khảo sát. TBT có xu thế tích lũy trong các trầm tích hạt mịn (sét). Theo chiều dòng chảy, hàm lượng TBT tăng dần ở vùng hạ lưu sông Sài Gòn.

Nguyên nhân dẫn đến sự tồn lưu của TBT là về mặt hóa học, TBT là một hợp chất cơ kim bền trong môi trường, không bị chuyển hóa do các yếu tố môi trường tự nhiên. Ngoài ra, có khả năng các tàu bè cũ trước đây sử dụng sơn có chứa TBT để bảo vệ thành tàu nhưng vẫn chưa cạo bỏ và sơn phủ lớp mới

không có TBT.

Sự hiện diện của TBT tại khu vực nghiên cứu sau khi các văn bản quy định cấm sử dụng TBT có hiệu

lực đã cho thấy cần tiến hành các quan trắc thường xuyên để đánh giá mức độ ô nhiễm và đề xuất các giải pháp giảm thiểu ô nhiễm phù hợp.

Tài liệu tham khảo

1. Alzieu, C. - Biological effects of tributyltin on marine organisms. In: de Mora, S.J. (Ed.), Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant. Cambridge University Press, Cambridge, (1996) 167-211.
2. Champ, M.A., Seligman, P.F. (Eds.). Organotin – Environmental Fate and Effects. Chapman and Hall Inc., London (1996).
3. D. D. Nhan, D. T. Loan, I. Tolosa and S. J. de Mora - Occurrence of butyltin compounds in marine sediments and bivalves from three harbour areas (Saigon, Da Nang and Hai Phong) in Vietnam, Applied Organometallic Chemistry 19 (2005) 811-81.
4. Fujiyo Suechiro, Takeshi Kobayashi, Lisa Nonaka, Bui Cach Tuyen and Satoru Suzuki - Degradation of Tributyltin in Microcosm Using Mekong River Sediment, Microbial Ecology 52 (2006) 19-25.
5. Gibbs PE, Bryan GW - TBT-induced imposex in neogastropod snails: masculinization to mass extinction. In Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant, de MoraSJ (ed.). Cambridge University Press: Cambridge, 1996
6. Ryota Murai, Shin Takahashi, Shinsuke Tanabe, Ichiro Takeuchi – Status of butyltin pollution along the coasts of western Japan in 2001, 11 years after partial restrictions on the usage of tributyltin, Marine Pollution Bulletin 51 (2005) 940-949.
7. Sayaka Midorikawaa, Takaomi Araia, Hiroya Harinob, Madoka Ohjia, Nguyen Duc Cuc, Nobuyuki Miyazaki - Concentrations of organotin compounds in sediment and clams collected from coastal areas in Vietnam, Environmental Pollution 131 (2004) 401- 408.
8. Từ Thị Cẩm Loan - Báo cáo kết quả học tập ở Nhật Bản – Phương pháp phân tích các hợp chất thiếc hữu cơ trong bùn lắng và sinh vật. Lưu Viện Môi trường và Tài nguyên - Đại học Quốc Gia TP.HCM (2006).
9. Từ Thị Cẩm Loan, Hoàng Thị Thanh Thủy, Hồ Quốc bằng, Nguyễn Thị Bích Thủy và cộng sự. Đề tài cấp Bộ B2007-24-01. Đánh giá sự ô nhiễm các hợp chất thiếc hữu cơ trong bùn lắng khu vực hạ lưu sông Sài Gòn (2010).