

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

Trần Bích Châu*, Trần Thị Thu Dung, Nguyễn Bích Ngọc, Lê Xuân Vĩnh

Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 15/8/2018; ngày chuyển phản biện 20/8/2018; ngày nhận phản biện 24/9/2018; ngày chấp nhận đăng 28/9/2018

Tóm tắt:

Nghiên 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 (tháng 4, 5, 6, 7, 11, 12/2017 và 01/2018), bao gồm 4 vị trí. Phương pháp phân tích được sử dụng là phương pháp chiết pha rắn (SPE) kết hợp với phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) - đầu dò khối phổ (MS). Kết quả thu được trong các mẫu trầm tích đều phát hiện nồng độ của BPA dao động từ 18,56-80,36 ng/g tại 4 vị trí khảo sát. Nồng độ BPA có xu hướng thay đổi nhẹ tại các vị trí lấy mẫu theo thời gian và không gian do sự tích lũy BPA trong môi trường.

Từ khóa: BPA, trầm tích.

Chỉ số phân loại: 1.7

Đặt vấn đề

BPA được cho là chất gây rối loạn nội tiết tố, là những hợp chất được sử dụng nhiều trong dân dụng và công nghiệp hỗ trợ cho các ngành sản xuất như: y khoa, nhựa PVC, bao bì đựng thực phẩm, chất hóa dẻo... Tuy nhiên, BPA không có liên kết hóa học với các thành phần chính trong sản phẩm, nên sau thời gian sống của sản phẩm, chúng có khả năng xâm nhập vào môi trường nước và trầm tích qua sự tồn lưu của chúng trong nước thải sau xử lý [1]. Năm 2015, sản lượng BPA trên thế giới đạt 5,4 triệu tấn và tiếp tục tăng trong những năm tiếp theo do khả năng ứng dụng cao trong sản xuất công nghiệp và dân dụng. Tuy nhiên, nhiều nghiên cứu cho thấy BPA có thể gây sảy thai [2], rối loạn chức năng tinh dịch và suy giảm tinh trùng ở nam giới [3], ung thư tuyến tiền liệt [4, 5], gây ung thư vú ở phụ nữ [6], là nguyên nhân của bệnh tiểu đường và bệnh tim mạch [7] ở những người bị phơi nhiễm. Do vậy, BPA gần đây đã thu hút được sự quan tâm đặc biệt của giới khoa học, các cơ quan quản lý và cộng đồng vì sản lượng sản xuất lớn, sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp chất dẻo, gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người và môi trường [8].

Mặc khác, chôn lấp không phân loại là một phương pháp xử lý chất thải rắn (CTR) khá phổ biến tại Việt Nam, các sản phẩm có chứa BPA sau chu kỳ sống sẽ bị đem chôn lấp tại các bãi rác. Môi trường trong các ô chôn lấp rất thuận lợi cho việc phóng thích các hợp chất BPA vào môi trường thông qua nước rỉ rác. Khi nước rỉ rác sau xử lý được xả thải vào môi trường nước, hợp chất này dễ dàng tích lũy trong trầm tích bề mặt đáy sông và các sinh vật như tôm, cá..., là một tác nhân gián tiếp gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người và môi trường.

Trên thực tế, BPA trong môi trường, đặc biệt là trong trầm tích đáy chưa được quan tâm nghiên cứu nhiều tại Việt Nam... Hiện nay ở Việt Nam chưa có quy định nào về nồng độ BPA trong nước thải nhưng chúng ta không thể bỏ qua những rủi ro tiềm ẩn của chúng đối với môi trường và sức khỏe con người. Do đó nghiên cứu về “sự tích lũy BPA trong trầm tích khu vực tiếp nhận nước thải sau xử lý bãi chôn lấp Phước Hiệp” được thực hiện nhằm cung cấp và bổ sung cơ sở dữ liệu khoa học về ô nhiễm các chất hoá dẻo trong môi trường trầm tích do hoạt động chôn lấp chất thải tại TP Hồ Chí Minh.

Phương pháp nghiên cứu

Vị trí lấy mẫu

Thông tin về các vị trí lấy mẫu được trình bày như trong bảng 1 và hình 1.

Bảng 1. Mô tả vị trí lấy mẫu khu vực nghiên cứu.

STT	Ký hiệu	Mô tả
1	TN	Thượng nguồn kênh Thầy Cai - cách khu vực tiếp nhận nước thải 700 m về phía thượng nguồn
2	K15	Kênh 15 - khu vực tiếp nhận nước thải từ bãi chôn lấp
3	HN1	Hạ nguồn kênh Thầy Cai - cách khu vực tiếp nhận nước thải 100 m về phía hạ nguồn
4	HN2	Hạ nguồn kênh Thầy Cai - cách khu vực tiếp nhận nước thải 800 m về phía hạ nguồn

Mẫu được thu trong bốn tháng mùa mưa (tháng 4, 5, 6 và 7/2017) và 3 tháng mùa khô (tháng 11, 12/2017 và tháng 1/2018). Khoảng thời gian lấy mẫu là vào buổi sáng, bắt đầu từ 8 giờ.

*Tác giả liên hệ: Email: tcbchau@hcmus.edu.vn.

BPA accumulation in the sediment of the area receiving the processed effluents of Phuoc Hiep landfill, Ho Chi Minh city

Bich Chau Tran*, Thi Thu Dung Tran,
Bich Ngoc Nguyen, Xuan Vinh Le

Faculty of Environmental Sciences, HCMVNU - University of Science

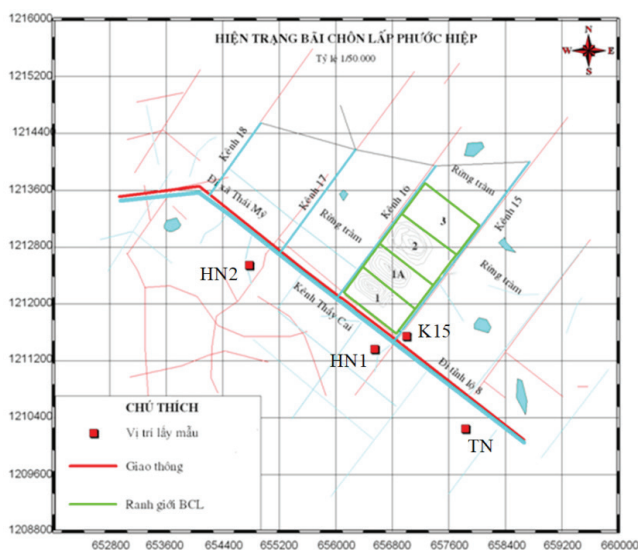
Received 15 August 2018; accepted 28 September 2018

Abstract:

The objective of this study was to quantify the level of Bisphenol A (BPA) in sediment of the area receiving effluents from Phuoc Hiep landfill during 7 months (4, 5, 6, 7, 11, 12/2017 and 01/2018). The solid phase extraction (SPE) combined with high-pressure liquid chromatography (HPLC) - mass spectrometry (MS) was used to analyse the target compound. The results showed that BPA concentrations were found in all of samples, ranging from 18.56 to 80.36 ng/g. BPA level tended to vary slightly through time and space between sampling sites due to the accumulation of BPA in the environment.

Keywords: BPA, sediment.

Classification number: 1.7



Hình 1. Mô tả vị trí lấy mẫu tại khu vực nghiên cứu.

Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu

- Mẫu bùn được lấy theo hướng dẫn đảm bảo chất lượng lấy mẫu và xử lý mẫu theo TCVN 6663-13:2015. Dụng cụ lấy mẫu bùn đảm bảo lấy mẫu bùn là đại diện nhất.

- Mỗi mẫu lấy với khối lượng 0,5 kg, cho mẫu trực tiếp vào

túi ziplock nhôm không chứa BPA bằng dụng cụ lấy mẫu bùn Wildco Instruments của Mỹ.

Thiết bị và hóa chất

- Máy HPLC Agilent 1200 ghép nối với đầu dò MS micrOTOF QII của hãng Bruker - Mỹ sử dụng cột Eclipse XDB-C18 (4,6x150 mm, 5 μ m, Agilent - Mỹ).

- Máy đông khô VaCo 2 (Zirbus - Đức).

- Máy ly tâm Mikro 200r (Hettich - Đức).

- Cột SPE Florisil (1 g-6 ml) (Sigma Aldrich - Đức).

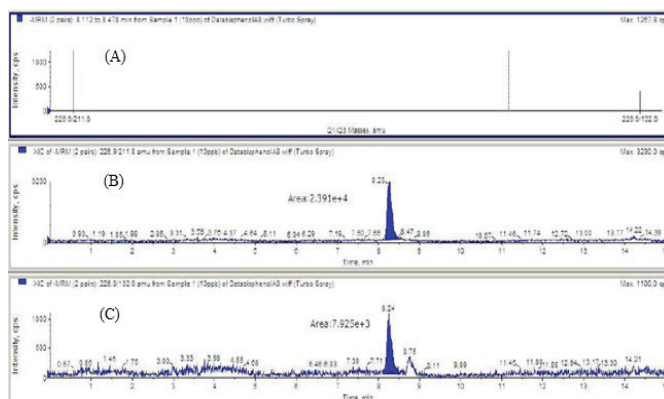
- Chuẩn gốc BPA (Sigma Aldrich - Đức), độ tinh khiết $\geq 99\%$.

Phương pháp phân tích

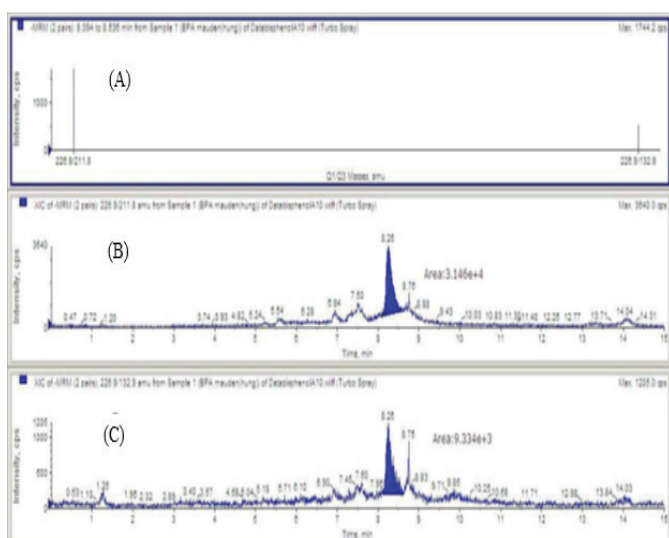
Xử lý mẫu: mẫu bùn sau khi đem về được đồng nhất trong cốc thủy tinh để đảm bảo mẫu được đại diện nhất, sau đó tiến hành đông khô, rồi rây qua rây 0.5 mm. Cân 2 g mẫu bùn đã qua rây vào lọ vial 22 ml, thêm 10 ml dichloromethane (DCM) và chất chuẩn gốc BPA, rồi đem đi đánh vortex, tiếp theo đánh siêu âm. Mẫu bùn sau siêu âm được ly tâm với tốc độ 2.000 vòng/phút trong 2 phút rồi rút phần dung dịch phía trên cho vào lọ vial nâu khác, lặp lại thí nghiệm 3 lần.

Làm sạch và chiết tách: dung dịch sau ly tâm được làm sạch bằng hệ thống chiết pha rắn trên cột Florisil với hỗn hợp dung môi DCM/Methanol (MeOH) (95/5). Sau đó được rửa giải bằng hệ dung môi DCM/MeOH 95/5. Dung môi sau rửa giải được thổi khô bằng khí nitrogen 99,999%, hòa tan lại bằng 1 ml MeOH cho vào vial đánh siêu âm rồi lọc qua màng lọc 0,45 μ m, sau đó phân tích bằng máy LC/MS.

Phân tích mẫu: BPA được xác định bằng hệ thống sắc ký lỏng siêu cao áp Agilent 1200 (USA) ghép nối hệ thống khối phổ MS phân giải cao micrOTOF-QII Bruker Daltonic (Đức). Các dữ liệu được xử lý trên phần mềm Data Analysis (Bruker, Đức). Pha tĩnh là cột Eclipse XDB-C₁₈ (4,6x150 mm, 5 μ m), được ổn nhiệt ở 40°C. Hình 2, hình 3 và bảng 2 cho biết thông tin về mảnh định tính và định lượng BPA cũng như sắc ký đồ của BPA chuẩn và mẫu.



Hình 2. Sắc ký đồ và phổ MS của chuẩn BPA 10 ppb. (A) Cường độ mảnh 226,9/211,8 và cường độ mảnh 226,9/132,9. (B) Sắc ký đồ mảnh 211,8 amu. (C) Sắc ký đồ mảnh 132,9 amu.



Hình 3. Sắc ký đồ và phổ MS của mẫu. (A) Cường độ mảnh 226,9/211,8 và cường độ mảnh 226,9/132,9. (B) Sắc ký đồ mảnh 211,8 amu. (C) Sắc ký đồ mảnh 132,9 amu.

Bảng 2. Thông số về mảnh định tính và định lượng BPA.

	Thời gian lưu (phút)	Ion định lượng (m/z)	Ion định tính (m/z)
BPA	8,25	211,8	132,9

Pha động: chương trình pha động được thực hiện theo bảng 3 tại tốc độ dòng 0,5 ml/phút. Trong đó, pha A là dung dịch nước khử ion chứa 0,1% acid formic và pha B là MeOH chứa 0,1% acid formic.

Bảng 3. Chương trình pha động trên cột C18.

Thời gian (phút)	%Pha A*	%Pha B*
0	50	50
6	20	80
7	0	100
12	0	100

(*): tính theo % về thể tích.

Đảm bảo và kiểm soát chất lượng: nghiên cứu cũng tiến hành quá trình đảm bảo và kiểm soát chất lượng thông qua đánh giá mẫu trắng, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của phương pháp, mẫu trắng và hiệu suất thu hồi (bảng 4).

Bảng 4. Thông tin về LOD, LOQ và hiệu suất thu hồi hợp chất BPA.

Hợp chất	LOD (pg/g)	LOQ (pg/g)	HSTH (%)
BPA	465	1.550	95

LOD: Limit of detection (giới hạn định tính); LOQ: Limit of quantitation (giới hạn định lượng); HSTH: hiệu suất thu hồi.

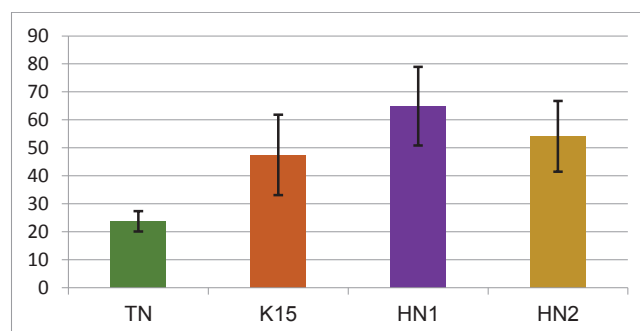
Kết quả và thảo luận

Hiện trạng nồng độ BPA trong môi trường trầm tích khu vực nghiên cứu

Tại 4 vị trí nghiên cứu, 28 mẫu được thu trong 2 mùa mưa và mùa khô để đánh giá sơ bộ sự biến thiên nồng độ BPA theo không gian và thời gian trong trầm tích tại khu vực. BPA được phát hiện trong tất cả các mẫu thu được tại các vị trí lấy mẫu (tần suất phát hiện 100%), có giá trị dao động từ 18,56-80,79 ng/g. Nồng độ trung bình qua các tháng của BPA tại TN, K15, HN1 và HN2 có giá trị trung bình tương ứng là 23,75±3,6 ng/g.dw, 47,50±14,1 ng/g.dw, 64,91±14,5 ng/g.dw và 53,69±12,1 ng/g.dw (bảng 5 và hình 4).

Bảng 5. Nồng độ trung bình BPA theo khối lượng khô (ng/g.dw) trong trầm tích tại khu vực nghiên cứu.

Vị trí	Nồng độ trung bình	Max	Min
TN	23,75±3,6	28,45	18,56
K15	47,50±14,1	65,33	28,36
HN1	64,91±14,5	80,79	47,66
HN2	53,69±12,1	69,61	40,54



Hình 4. Nồng độ BPA trung bình trong trầm tích tại khu vực tiếp nhận nước thải bãi chôn lấp Phước Hiệp.

Sự hiện diện của BPA trong trầm tích đã được nhiều nghiên cứu công bố trên thế giới. Kết quả nồng độ BPA tại khu vực tiếp nhận nước thải của nghiên cứu này khá cao so với trong trầm tích mới tại một con sông ở Canada có giá trị 0,09-9,5 ng/g [9] và tại Đức - Württemberg có giá trị 0,5-15,0 [10]. Bên cạnh đó, trong nghiên cứu của Pojana và cộng sự [11], BPA được phát hiện trong trầm tích sông có giá trị dao động khá lớn, từ 2,1-118 ng/g.dw. Trong một cuộc khảo sát về sức khỏe rạn san hô ở Okinawa, Nhật Bản, nghiên cứu đã chỉ ra nồng độ BPA trong trầm tích tại

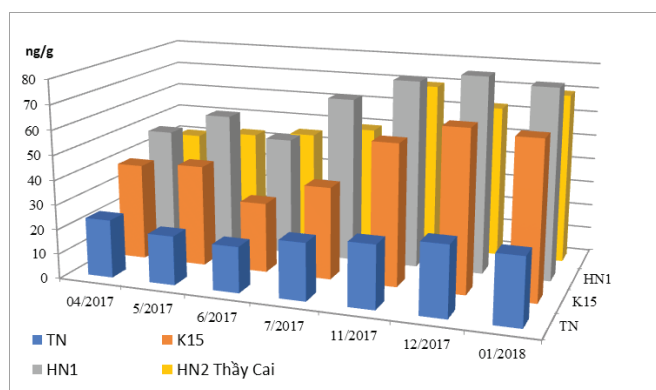
khu vực này dao động từ < LOD đến 6,8 ng/g, thấp hơn so với khu vực trầm tích sông trong thành thị (<1,2-22,0 ng/g) [12]. Sự khác biệt nồng độ BPA trong trầm tích phản ánh nguồn ô nhiễm BPA trong môi trường nước có thể bắt nguồn từ những hoạt động khác nhau, như trong nghiên cứu này là từ hoạt động chôn lấp chất thải, trong nghiên cứu [9] và [10] có nguồn gốc từ hoạt động công nghiệp và đô thị, nghiên cứu [12] có nguồn gốc từ các quá trình vận chuyển BPA trong tự nhiên từ nơi khác đến. Hơn nữa, những đặc tính địa chất - thủy văn tại mỗi khu vực khác nhau sẽ ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ, sa lắng và phân hủy sinh học của BPA, tạo ra sự dao động lớn về nồng độ chất ô nhiễm giữa các khu vực khác nhau trên thế giới.

Sự phân bố BPA trong trầm tích theo không gian và thời gian

Hình 5, biểu diễn nồng độ BPA trong trầm tích tại khu vực lấy mẫu trong 7 lần khảo sát, cho thấy nồng độ BPA có sự dao động nhẹ theo không gian và thời gian. Nhìn chung, tại thượng nguồn kênh Thầy Cai, BPA được phát hiện có giá trị thấp nhất so với ba vị trí còn lại, thấp hơn 2 lần so với vị trí K15, điểm tiếp nhận nước xả thải từ bãi chôn lấp. Điều này cho thấy luôn có một lượng nhỏ BPA tồn tại trong môi trường trầm tích, chứng tỏ BPA có thể được vận chuyển từ nhiều nguồn phát sinh khác nhau đi vào môi trường nước và sa lắng tại khu vực nghiên cứu.

Tại vị trí tiếp theo, nồng độ BPA có xu hướng tăng nhẹ, tăng trung bình khoảng 1,3 lần tại HN1 so với K15, và BPA đạt giá trị cao nhất vào tháng 12/2017 (80,79 ng/g.dw). Tại HN2, nồng độ BPA tăng 1,1 lần so với tại K15, hoặc giảm 1,2 lần so với HN1 (hình 4).

Điều này xảy ra có thể do Log Kow của BPA có giá trị từ 2,2-3,4, nên BPA có khuynh hướng hấp phụ vào các hạt rắn lơ lửng và sa lắng vào trầm tích với một lượng tương đối. Bên cạnh đó, BPA không có sự phân hủy sinh học trong đất ở điều kiện kỵ khí trong suốt 70 ngày và trong các trầm tích của sông ở điều kiện thiếu khí trong 120 ngày [13], do vậy với điều kiện môi trường kỵ khí hay thiếu khí trong trầm tích tại kênh 15 và kênh Thầy Cai, BPA tồn tại trong một khoảng thời gian khá lâu. Tổng hợp kết quả phân tích và thông tin về tính chất của BPA cho thấy, BPA có khả năng tích lũy trong trầm tích tại khu vực nghiên cứu do quá trình phân hủy của chúng có thể xảy ra chậm hơn so với quá trình hấp phụ và sa lắng trong trầm tích.



Hình 5. Diễn biến nồng độ BPA theo không gian và thời gian tại các vị trí.

Nhìn chung, tại khu vực tiếp nhận nước thải sau xử lý của bãi chôn lấp Phước Hiệp, nồng độ BPA trong trầm tích có tăng nhẹ theo thời gian tại vị trí K15, HN1 và HN2. Nguyên nhân có sự tăng lên này là do sự tích lũy BPA theo thời gian từ nước thải vào trầm tích đáy khu vực tiếp nhận. Tuy nhiên, nồng độ BPA có giảm đột ngột vào tháng 6 tại K15 còn 28,36 ng/g, giảm 1,6 lần so với tháng 5/2017 (44,17 ng/g) tại cùng vị trí. Nguyên nhân là do vào thời điểm đầu tháng 6, Công ty Môi trường đô thị có tiến hành nạo vét bùn tại khu vực này, làm cho nồng độ BPA bị giảm xuống một cách đáng kể. Đối với vị trí thượng nguồn, kết quả phân tích không cho thấy chiều hướng thay đổi nồng độ BPA theo thời gian rõ rệt, tuy nhiên nồng độ BPA trung bình trong trầm tích bề mặt vào mùa khô cao gấp 1,5 lần so với mùa mưa. Điều này có thể do vào mùa khô, tốc độ dòng nước chuyển động trong kênh rất chậm, do đó, khả năng BPA bị dòng nước vận chuyển đến những nơi khác hầu như rất ít, cho nên làm tăng khả năng tích lũy của BPA trong trầm tích tại từng địa điểm lấy mẫu.

Kết luận

Kết quả phân tích ban đầu cho thấy có sự tồn tại của BPA trong môi trường trầm tích bề mặt khu vực nghiên cứu. Hoạt động của bãi chôn lấp đã đóng góp một phần đáng kể vào ô nhiễm BPA trong trầm tích khu vực tiếp nhận nước thải. Sự tích lũy BPA có dao động nhẹ theo thời gian và không gian. Hoạt động nạo vét bùn tại kênh tiếp nhận nước thải từ bãi chôn lấp định kỳ là cần thiết nhằm giảm thiểu sự tích lũy BPA trong môi trường trầm tích.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ tài chính của Sở KH&CN TP Hồ Chí Minh; trang thiết bị của Khoa

Môi trường (Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh). Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Biedermann-Brem et K. Grob (2009), "Release of bisphenol A from polycarbonate baby bottles: water hardness as the most relevant factor", *Eur. Food Res. Technol.*, **228**, pp.679-684.
- [2] M. Sugiura Ogasawara, Y. Ozaki, S. Sonta, T. Makino, K. Suzumori (2005), "Exposure to BPA is associated with recurrent miscarriage", *Human reproduction*, **20**, pp.2325-2329.
- [3] K.C. Chitra, C. Latchoumycandane, P.P. Mathur (2003), "Induction of oxidative stress by bisphenol A in the epididymal sperm of rats", *Toxicol.*, **185**, pp.119-127.
- [4] B.G. Timms, et al. (2005), "Estrogenic chemicals in plastic and oral contraceptives disrupt development of the fetal mouse prostate and urethra", *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **102(19)**, pp.7014-7019.
- [5] Y.B. Wetherill, C.E. Petre, K.R. Monk, A. Puga, K.E. Knudsen (2002), "The xenoestrogen bisphenol A induces inappropriate androgen receptor activation and mitogenesis in prostatic adenocarcinoma Cells", *Molecular Cancer Therapeutics*, **1**, pp.515-524.
- [6] M. Muñoz-de-Toro, C.M. Markey, P.R. Wadia, E.H. Luque, B.S. Rubin, C. Sonnenschein and A.M. Soto (2005), "Perinatal exposure to bisphenol A alters peripubertal mammary gland development in mice", *Endocrinology*, **146(9)**, pp.4138-4147.
- [7] P. Alonso-Magdalena, S. Morimoto, C. Ripoll, E. Fuentes and A. Nadal (2006), "The estrogenic effect of bisphenol A disrupts the pancreatic β -cell function in vivo and induces insulin resistance", *Environ. Health Perspect.*, **114**, pp.106-112.
- [8] Halden (2010), "Plastics and Health Risks", *Annu. Rev. Public Health*, **31**, pp.79-94.
- [9] B.J. Robinson, J.P.M. Hui, E.C. Soo, J. Hellou (2009), "Estrogenic compounds in seawater and sediment from Halifax Harbour, Nova Scotia, Canada", *Environ. Toxicol. Chem.*, **28(1)**, pp.18-25.
- [10] U. Bolz, H. Hagenmaier, W. Körner (2001), "Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden - Württemberg, south -west Germany", *Environ. Pollut.*, **115(2)**, pp.291-300.
- [11] G. Pojana, A. Gomiero, N. Jonkers, A. Marcomini (2007), "Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon", *Environ. Int.*, **33(7)**, pp.929-936.
- [12] Y. Kitada, H. Kawahata, A. Suzuki, T. Omori (2008), "Distribution of pesticides and BPA in sediments collected from rivers adjacent to coral reefs", *Chemosphere*, **71(11)**, pp.2082-2090.
- [13] A. Careghini, A.F. Mastorgio, S. Saponaro, E. Sezenna (2015), "Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22**, pp.5711-5757.