

Butyl thiếc trong bùn lắng sông Sài Gòn

- **Nguyễn Văn Đông**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

- **Ngô Xuân Quảng**

Viện Sinh học Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

(Bài nhận ngày 09 tháng 08 năm 2016, nhận đăng ngày 24 tháng 05 năm 2017)

TÓM TẮT

Tributyl thiếc và các chuyển hóa chất của nó (dibutyl thiếc - DBT và monobutyl thiếc - MBT) trong bùn lắng sông Sài Gòn lân cận các bến cảng được nghiên cứu xác định bằng phương pháp sắc ký khí – khối phổ (GC-MS). 12 địa điểm xung quanh các cảng sông khu vực TP. Hồ Chí Minh được khảo sát vào hai mùa khô và mùa mưa trong 2 năm 2014 và 2015. Các hợp chất butyl thiếc trong mẫu bùn lắng phân đoạn <0,063 mm được ly trích bằng hỗn hợp HBr-tropolone trong dichloromethane (DCM), ethyl

hóa bằng $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ trong hexane. Độ tin cậy của phương pháp phân tích butyl thiếc được đánh giá thông qua chất chuẩn quốc tế chứng nhận CRM BCR-646. Hàm lượng các TBT, DBT và MBT trong bùn lắng là <0,1–2,81, <0,1–4,3 và <0,2–8,4 ng/g (tính theo Sn). Hàm lượng butyl thiếc các địa điểm gần cảng cao hơn đáng kể so với các địa điểm cách xa cảng. Phân bố giữa các hợp chất butyl thiếc cho thấy sự ô nhiễm TBT từ sơn chống hà sử dụng trong các tàu bè trong những năm trở lại đây dường như không đáng kể.

Từ khóa: tributyl thiếc, dibutyl thiếc, monobutyl thiếc, bùn lắng, sắc ký khí khối phổ, cảng Sài Gòn

MỞ ĐẦU

Tributyl thiếc (TBT) có độc tính rất cao đối với hầu hết các loài động vật thủy sinh từ những năm 1960 làm hoạt chất chính trong sơn chống hà trên tàu thuyền và ngư cụ [1]. TBT khá bền trong môi trường và có đặc tính tích lũy sinh học nên được xếp vào nhóm các chất hữu cơ tồn lưu lâu dài (POPs) [2]. Với đặc tính tương đối kỵ nước, TBT tích lũy sinh học theo chuỗi thức ăn: rong tảo [3], vi khuẩn, động vật phù du, cá, chim và động vật có vú [4]. TBT cũng lưu giữ khá mạnh lên các khoáng và thành phần mùn hữu cơ trong cặn lơ lửng và bùn lắng [5]. TBT phân hủy thành dibutyl thiếc (DBT) rồi thành monobutyl thiếc (MBT) và cuối cùng là Sn(IV) do bức xạ tử ngoại, nhiệt độ, và quan trọng nhất có lẽ là phân hủy sinh học [6]. Sự phân hủy TBT trong bùn lắng diễn ra khá chậm so với dạng tan trong nước [7]. Quá trình hấp phụ TBT từ nước vào bùn lắng là thuận nghịch nên bùn lắng chứa TBT được xem như là nguồn gây ô nhiễm TBT tiềm tàng đối với môi trường nước [5]. TBT làm

giảm khả năng sinh trưởng và sinh sản của các động vật thủy sinh, cản trở sự quang hợp của tảo, ức chế sự hình thành phôi và gây dị dạng hệ thống sinh dục của sò [1].

Những nghiên cứu gần đây cho thấy TBT có thể gây ảnh hưởng tiêu cực đến hệ nội tiết [8]. Do có độc tính cao với sinh vật thủy sinh và tồn lưu trong môi trường khá lâu, một số quốc gia và quốc tế hạn chế sử dụng TBT (Pháp, 1982; UK, Bắc Mỹ, Hongkong, EU, 1988), Tổ chức Hàng hải Quốc tế (IMO) đã chính thức yêu cầu hạn chế (2003) cấm hoàn toàn việc sử dụng TBT (2008) trong sơn chống hà [9]. Tuy nhiên do tồn tại khá lâu trong môi trường, ô nhiễm và tác hại của TBT chưa thể ngừng ngay sau khi lệnh cấm có hiệu lực. Các nghiên cứu cho thấy hàm lượng TBT bùn lắng tại các bến cảng và nơi neo đậu tàu thuyền các nơi trên thế giới vẫn còn rất cao trong các năm 2008–2014 tuy nhiên đang có xu hướng giảm dần [9, 10].

Việt Nam có hơn 3000 km bờ biển và nhiều cảng biển quan trọng, hoạt động hàng hải nội địa

và quốc tế rất nhộn nhịp nên khả năng ô nhiễm các hợp chất butyl thiếc khá cao. Cho đến nay đã có một số công bố về sự phân bố các hợp chất butyl thiếc trong nước và bùn lắng tại các địa điểm có nguy cơ ô nhiễm butyl thiếc được thực hiện trong khoảng 2000–2013 [11, 12, 13, 14, 15]. Nghiên cứu này nhằm tìm ra sự phân bố TBT và các sản phẩm phân hủy của nó, DBT và MBT trong bùn lắng tại một số bến cảng trên sông Sài Gòn.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất và thuốc thử

Tất cả dung dịch được chuẩn bị trong nước cất hai lần. HNO₃ (65–67 %), H₂SO₄ (98 %), HBr (47 %), *n*-hexane, dichloromethane (DCM), tetrahydrofuran (THF), methanol (MeOH), isooctane, CH₃COOH băng, CH₃COONa, potassium iodide (KI), silver sulfate (Ag₂SO₄), magnesium perchlorate ((Mg(ClO₄)₂) hạng tinh khiết phân tích từ hãng Merck. Monobutyl thiếc (MBT, 96 %), dibutyl thiếc (DBT, 96 %), tributyl thiếc (TBT - 96 %), tripropyl thiếc (TPrT) (98 %), tropolone (98 %) mua từ Sigma Aldrich, d₂₇-TBT (Hayashi Pure Chemicals, Tokyo, Japan). NaB(C₂H₅)₄ (98 %) mua từ hãng Galab, Geesthacht, Đức. Các khí Ar và N₂ đều hạng 99.999 % (v/v) mua từ Singapore Industrial Company.

Thiết bị

Máy sắc ký khí khối phổ GC-MS (Thermo Finigan) trang bị hệ thống tiêm mẫu tự động; van tiêm chia dòng Hewlett Packard 5972–5890). Cột mao quản Rtx-CLPesticide II [30 m x 0,25 mm x 0,2 μm]. Cân phân tích (Mettler Toledo AG 245), máy vortex (IKA vortex Genius 3); máy pH/ORP (YSI pH 100, USA), máy đo độ dẫn (Schott HandyLab LF11); máy ly tâm, ống ly tâm PE 50 mL (Isolab); kim tiêm 5 μL (SGE–Australia); các dụng cụ thủy tinh như: ống thủy tinh 40 mL, ống 20 mL, ống 1,5 mL có septum lót Teflon, ống COD (Hach) nắp lót màng Teflon, ống ly tâm polypropylene (Isolab), pipet, beaker, bếp

đun, bình cầu, ống sinh hàn và hệ thống hấp thu khí phân tích TOC...

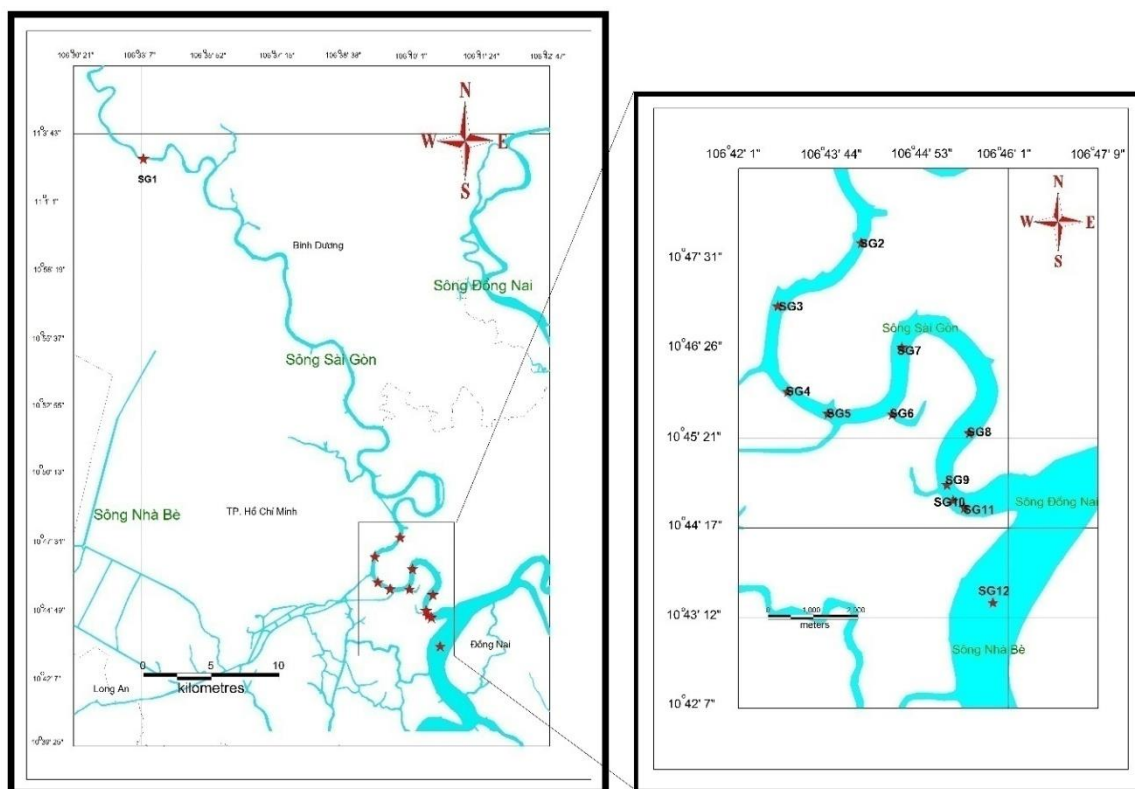
Thu mẫu

Lấy mẫu phân tích các hợp chất butyl thiếc được tiến hành vào cả hai mùa khô (tháng 3) và mùa mưa (tháng 10) các năm 2014 và 2015. Mẫu bùn lắng được thu thập và các thông số môi trường có liên quan như pH, thế oxy hóa khử ORP và độ dẫn (độ mặn) được đo trực tiếp tại hiện trường. Bùn lắng được thu thập tại 11 vị trí (ký hiệu từ SG2 đến SG12) xung quanh cảng Sài Gòn kèm theo một mẫu bùn lắng tại huyện Củ Chi 80 km thượng lưu cảng Sài Gòn được sử dụng làm mẫu đối chứng (Hình 1). Tổng carbon hữu cơ và các hợp chất thiếc hữu cơ (MBT, DBT and TBT) được phân tích trong phòng thí nghiệm.

Bùn lắng bề mặt (0–10 cm) được lấy bằng một gàu múc (Ponar). Ở mỗi điểm lấy mẫu, bùn lắng lấy trong bán kính 2 m được trộn đều và tách bỏ rác thô. Khoảng 1 kg mẫu bùn hỗn hợp được thu vào đầy chai thủy tinh và được giữ lạnh. Tại phòng thí nghiệm mẫu bùn được rây ướt để thu được phân đoạn < 0,063 mm. Nước sử dụng để rây mẫu được lấy tại hiện trường cùng vị trí với mỗi mẫu bùn. Bùn qua rây được ly tâm tách bỏ bớt nước và giữ trong lọ thủy tinh –20 °C cho phân tích các hợp chất butyl thiếc và tổng hàm lượng carbon.

Bảng 1. Mô tả các địa điểm lấy mẫu

Địa điểm	Thực địa
SG1	Huyện Củ Chi, cách cụm cảng Sài Gòn 80 km
SG2	Hạ lưu cầu Sài Gòn 300 m, thượng lưu cảng Bason 2.5 km
SG3	Cảng Bason
SG4	Hạ lưu bến Nhà Rồng 400 m
SG5	Cảng Tân Thuận
SG6	Hạ lưu cảng Tân Thuận 1 400 m
SG7	Hạ lưu cảng Tân Thuận 1 1.5 km
SG8	Thượng lưu cảng Tân Thuận 2 700 m
SG9	Cảng Tân Thuận 2
SG10	Cảng Rau quả
SG11	Cảng Lotus
SG12	Hạ lưu cảng Lotus 4 km



Hình 1. Bản đồ các vị trí lấy mẫu bùn lắng trên sông Sài Gòn

Phân tích các hợp chất butyl thiếc [16]

Cân bằng mẫu

5 g mẫu bùn lắng ướt hoặc 0,5 g mẫu bùn lắng chuẩn (BCR-646) được cân vào ống thủy tinh 40 mL có nắp vặn lót septum silicon/Teflon. Mẫu được tẩm ướt bằng MeOH và thêm 100 μ L nội chuẩn đồng vị d_{27} -TBT 2 ($\pm 0,0001$) ng/g (tính theo Sn) trong MeOH) và 100 μ L nội chuẩn TPrT $2 \pm 0,0001$ ng/g (tính theo Sn) trong MeOH). Mẫu được trộn đều trên máy vortex và để qua đêm ở +4 °C.

Chiết mẫu

Sau khi đã cân bằng với các nội chuẩn, mẫu được thêm 10 mL HBr 2M, và đánh siêu âm trong 15 phút. Mẫu được để nguội, thêm 20 mL tropolone 0,04 % trong DCM và lắc trong 1 giờ, rồi được ly tâm ở 1200 vòng/phút trong 15 phút. Pha hữu cơ được chuyển vào ống thủy tinh sạch

dung tích 40 mL và được thổi khí Ar để đuổi DCM cho đến 1–2 mL. Pha DCM còn lại được chuyển sang ống thủy tinh 10 mL có nắp vặn lót màng Teflon và tiếp tục thổi khí đến khô. Cặn được hòa tan lại trong hexane và giữ lạnh để ethyl hóa.

Ethyl hóa

Các hợp chất butyl thiếc chiết từ mẫu trong hexane được thêm 50 μ L NaBEt_4 25 % trong THF và được lắc xoay trong 1 giờ rồi ly tâm ở 5700 vòng/phút. Pha hexane được chuyển vào ống nhựa SPE nhồi sẵn silicagel. Các hợp chất ethyl hóa của butyl thiếc được rửa giải với 8 mL hexane:n-octane (9:1, v/v) vào 1 ống nghiệm 10 mL. Phần dịch rửa giải được thổi nhẹ bằng 1 dòng khí Ar để đuổi dung môi đến khoảng 1 mL và được chuyển vào vial thủy tinh tối màu 1,5 mL rồi bảo quản ở -20 °C để phân tích các butyl thiếc bằng GC-MS.

Dung dịch chuẩn phân tích butyl thiếc được ethyl hóa trong dung dịch đệm acetic acid/acetate, pH 4.8. Các lượng phù hợp các hợp chất butyl thiếc chuẩn khác nhau trong methanol được lấy vào ống nghiệm có nắp vụn lót màng Teflon. 100 μL nội chuẩn đồng vị d_{27} -TBT $2\pm 0,0001$ ng/g (tính theo Sn) trong MeOH) và 100 μL nội chuẩn TPrT $2\pm 0,0001$ ng/g (tính theo Sn) trong MeOH) được cân chính xác và thêm vào các chuẩn butyl thiếc. Dung dịch chuẩn thiếc và nội chuẩn được pha loãng bằng 1 mL nước cất 2 lần và 1 mL dung dịch đệm acetic acid/acetate 1 M, pH 4.8. Phản ứng ethyl hóa được thực hiện bằng cách thêm 1 mL hexane và 50 μL NaBEt₄ 25 % trong THF. Hỗn hợp được lắc xoáy trong 1 giờ và ly tâm ở 5700 vòng/phút trong 15 phút. Pha hexane được chuyển vào vial thủy tinh tối màu 1,5 mL và được bảo quản ở -20 °C cho phân tích các butyl thiếc bằng GC/MS.

Đường chuẩn

Đường chuẩn 7 điểm được pha từ hỗn hợp chuẩn trung gian chứa 3 TBT, DBT và MBT có nồng độ khoảng 10 ng/g (tính theo Sn) pha trong MeOH. Chuẩn đồng vị làm giàu tributyl thiếc d_{27} -TBT được dùng làm nội chuẩn cho phép định lượng trực tiếp rất chính xác TBT trong mẫu mà không thông qua các đường ngoại chuẩn. TPrT được dùng làm nội chuẩn kết hợp với đường chuẩn để định lượng DBT và MBT.

Phân tích các hợp chất butyl thiếc

2 μL mẫu hoặc chuẩn chứa các hợp chất butyl thiếc trong dung môi hexane được tiêm vào van tiêm chia dòng máy GC/MS. Các butyl thiếc đã ethyl hóa được tách trên cột mao quản Rtx-CLPesticide II [30 m x 0,25 mm x 0,2 μm]. Van tiêm được duy trì ở 280 °C. Chương trình nhiệt lò cột như sau:

70 °C (0.5 min) $\xrightarrow{15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 190 °C $\xrightarrow{40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300 °C. Đầu dò MS được chương trình hóa cho các mảnh khối lượng đặc trưng cho các butyl thiếc tại m/z 235/233/179 (MBT), 263/261/179 (DBT),

291/289/263 (TBT), 247/249/191 (TPrT - IS) và 316/318/217 (d_{27} -TBT). Việc định danh từng hợp chất butyl thiếc cần xác định và các nội chuẩn/chuẩn đồng vị được dựa trên ít nhất 3 mảnh ion đặc trưng và chọn 1 mảnh ion tốt nhất (độ đặc trưng, cường độ) để định lượng.

Hợp chất quan trọng nhất, có độ tinh cao nhất và được quan tâm nhiều nhất trong nghiên cứu này là tributyl thiếc được định lượng bằng kỹ thuật pha loãng đồng vị sử dụng chất đánh dấu đồng vị deuterium thay cho hydrogen –deuterated tributyltin (C_4D_9)₃SnCl. Các hợp chất MBT và DBT được định lượng qua đường chuẩn có kèm theo nội chuẩn TPrT. Các mẫu phân tích được thực hiện 2 lần chiết lặp và mỗi dung dịch mẫu được thực hiện đo 2 lần lặp trên hệ GC-MS. Quy trình phân tích được thẩm định bằng vật liệu chuẩn quốc tế có chứng nhận là mẫu bùn lắng (sediment) BCR-646 chứng nhận cho MBT, DBT và TBT.

Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng (QA/QC)

Mẫu trắng phân tích được chuẩn bị dựa trên mẫu bùn lắng thực tế được nung ở 450 °C để phân hủy hết các hợp chất butyl thiếc sau đó thực hiện thêm chuẩn hỗn hợp butyl thiếc và nội chuẩn TPrT. Mẫu trắng được xử lý qua các bước của quy trình phân tích tương tự như mẫu thực và kết quả phân tích dùng để đánh giá giới hạn phát hiện của phương pháp. Kỹ thuật pha loãng đồng vị dùng định lượng TBT cho phép loại trừ được mọi sai số hệ thống phát sinh trong quá trình xử lý mẫu vốn rất phức tạp bao gồm chiết mẫu, ethyl hóa và làm sạch cũng như các bất ổn phát sinh trong giai đoạn phân tích trên GC-MS bao gồm công đoạn tiêm mẫu, ion hóa. Kết quả phân tích TBT vì vậy có độ tin cậy rất cao so với các kỹ thuật định lượng thông thường khác. Hơn nữa quy trình xử lý mẫu cũng được thẩm định bằng vật liệu chuẩn quốc tế có chứng nhận BCR-646. Hiệu suất thu hồi của mẫu vật liệu chuẩn quốc tế BCR-646 là 98,98 % đối với MBT, 93,88 % đối

với DBT, và 103,4 % đối với TBT, (n=3). Độ lặp lại được đánh giá bằng phép phân tích 6 mẫu nền thêm chuẩn các hợp chất butyl thiếc ở nồng độ 20 ng Sn/g of mỗi hợp chất và 200 ng/g nội chuẩn TPrT. Độ lệch chuẩn tương đối (RSD%) cho tất cả các hợp chất butyl thiếc đều nhỏ hơn 15 %. Giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích các butyl thiếc trong mẫu bùn lắng lần lượt là 0,2; 0,1; và 0,1 ng Sn/g (tính theo trọng lượng khô) tương ứng với MBT, DBT, và TBT (n=4). Như vậy phương pháp phân tích này có độ chính xác phù hợp cho phân tích các hợp chất butyl thiếc trong mẫu bùn lắng.

Phân tích tổng carbon hữu cơ

Hàm lượng carbon hữu cơ tổng số (TOC) được xác định bằng phương pháp oxy hóa mẫu ướt [17]. Carbon hữu cơ trong mẫu bùn lắng được oxy hóa bằng K₂Cr₂O₇ trong hỗn hợp H₂SO₄:H₃PO₄ (6:4). Khí CO₂ sinh ra được dẫn qua một hệ thống tinh chế trước khi cho qua ống chứa hạt NaOH và được xác định khối lượng. Hiệu quả phân tích của hệ thống này được kiểm tra bằng potassium hydrogen phthalate. Mẫu trắng là cát thạch anh được thực hiện trong cùng điều kiện với mẫu thực.

Xử lý số liệu

Dữ liệu phân tích được xử lý và biểu diễn dựa trên phần mềm Excel 2013 và Mapinfor .

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất của môi trường tại các địa điểm khảo sát

Các chỉ tiêu hóa lý của nước sông Sài Gòn (pH, độ dẫn/độ mặn) và bùn lắng (thể oxy hóa khử - ORP và tổng carbon hữu cơ – TOC) tại các điểm khảo sát được trình bày trong các Bảng 2. Có thể nhận thấy chỉ tiêu độ dẫn/độ mặn thay đổi theo mùa. Mùa mưa, nước đầu nguồn dồi dào nên mặn không xâm nhập. Mùa khô do lực đẩy của nước thượng nguồn yếu nên nước mặn từ biển hơn 80 km xâm nhập vào sông Sài Gòn đến khu vực cảng thành phố Hồ Chí Minh nhưng tại điểm quy chiếu SG1 thì mặn vẫn chưa xâm nhập tới. pH nước sông tùy thuộc vào nhiều yếu tố và dao động trong khoảng 6-8 ngoại trừ điểm SG10 lấy vào mùa mưa năm 2014 có pH cao bất thường (8,92). ORP trong bùn lắng luôn mang giá trị âm chứng tỏ môi trường bùn lắng luôn mang tính khử (anoxic) là biểu hiện của môi trường yếm khí có sự hoạt động mạnh mẽ của vi khuẩn phân giải chất hữu cơ.

Bảng 2. Các thông số môi trường khu vực cảng Sài Gòn ghi nhận năm 2014 và 2015

SG1 – SG12		pH		Độ dẫn (µS/cm)		Độ mặn (‰)		ORP (mV)		TOC (%)	
		Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa
Năm 2014	Trung bình	6,66	7,40	4670	125	2,5	0	-165	-237	2,47	2,96
	Trung vị	6,69	7,25	5015	136,3	2,7	0	-161	-264	2,38	2,01
	Khoảng	5,80– 6,93	6,81– 8,92	79–6210	51,6– 158	0,00– 3,40		-280–81	-398– 95	1,88– 3,22	1,37– 10,65
Năm 2015	Trung bình	6,90	6,62	5137	306	2,8	0	-221	-101,2	1,98	2,64
	Trung vị	6,95	6,63	5145	235	2,7	0	-215	-100,5	1,92	2,46
	Khoảng	6,38– 7,06	6,13– 7,21	109– 7540	140– 520	0,00– 4,20	0	-363– 131	-133– 69	1,53– 2,47	1,62–4,06

Tích lũy các hợp chất butyl thiếc trong bùn lắng bề mặt bên cảng sông Sài Gòn

Nồng độ TBT, DBT và MBT trong các mẫu bùn lắng thu thập ở 12 điểm trên sông Sài Gòn trong trong 2 mùa khô và mùa mưa trong 2 năm 2014 và 2015 được trình bày trong Hình 2. Có thể thấy rằng nồng độ của các hợp chất butyl thiếc trong bùn lắng sông Sài Gòn đều ở mức thấp ($<0,1-10,2$ ng/g Sn) so với các giá trị nồng độ BTs trong các mẫu bùn lắng nước ngọt và nước mặn ở các quốc gia lân cận Việt Nam như Trung Quốc [18] (22,95–195,60 ng/g), Thái Lan ($<1-108,11$ ng/g) [19], Indonesia (50–430 ng/g) [15] và Đài Loan (3,9–158,5 ng/g) [20] cũng như một số quốc gia phát triển [21, 22]. Ô nhiễm các hợp chất butyl thiếc trong bùn lắng ở các nước Đông Nam Á cũng đã được khảo cứu trong đó hàm lượng butyl thiếc trong bùn lắng dọc ven biển Trung Bộ đến Bắc Bộ, Việt Nam là khá thấp (2–34 ng/g) so với nồng độ của các hợp chất này trong bùn lắng ở Indonesia (50–430 ng/g), Thailand (4–1672 ng/g), Malaysia (91–281 ng/g). Theo Dowson [23], ô nhiễm TBT trong bùn lắng có thể được phân thành 5 mức: không ô nhiễm (<1 ng Sn/g), ô nhiễm nhẹ (1–8 ng Sn/g), ô nhiễm trung bình (8–41 ng Sn/g), ô nhiễm nặng (41–205 ng Sn/g), và ô nhiễm rất nặng (>205 ng Sn/g). Kết quả cho thấy hàm lượng TBT trong bùn lắng thu thập ở các địa điểm xung quanh các cảng trên sông Sài Gòn được xếp vào mức chỉ ô nhiễm nhẹ. Trong 2 năm khảo sát, hàm lượng TBT trong bùn lắng không có sự thay đổi đáng kể nào và hầu hết cả điểm khảo sát đều cho kết quả dưới giới hạn phát hiện.

TBT vừa có tính ưa nước và vừa có tính kỵ nước nên tương tác mạnh với các hợp phần hữu cơ trong bùn lắng hơn DBT và MBT [24, 25]. Hàm lượng carbon hữu cơ cao trong bùn lắng cũng là yếu tố kiềm hãm quá trình rửa trôi TBT. Đây chính là các yếu tố góp phần lưu giữ các hợp chất butyl thiếc trong môi trường.

Độ tan của tributyl thiếc trong nước giảm khi độ mặn trong nước tăng. TBT ít tan nhất trong khoảng pH 6–8 và độ tan tăng theo nhiệt độ. Độ tan TBT tăng gấp đôi ở 25 °C so với 10 °C [26]. Theo đó, trong điều kiện khí hậu tại khu vực Sài Gòn, nhiệt độ quanh năm đều dao động trong khoảng 20–30 °C nên TBT tan nhiều trong nước và như vậy hiện tượng rửa trôi TBT diễn ra dễ dàng. Vào mùa khô, do lưu lượng nước đầu nguồn thấp nên hiện tượng xâm nhập mặn vào sâu trong đất liền diễn ra, điều này làm chậm quá trình rửa trôi TBT. pH nước sông Sài Gòn luôn dao động xung quanh giá trị trung tính làm giảm độ tan của TBT vào nước tức cũng làm chậm lại quá trình rửa trôi TBT từ bùn lắng.

So sánh với một số nghiên cứu về các hợp chất butyl thiếc trong bùn lắng ở các nước xung quanh, có thể thấy vấn đề ô nhiễm vẫn hiện hữu và còn nghiêm trọng ở một số cảng biển [10]. Điều này cho thấy quy định cấm sử dụng của Tổ chức Hàng hải Quốc tế có lẽ đã không được các nước thực hiện đầy đủ và cũng có lẽ các hợp chất butyl thiếc tồn lưu khá lâu trong môi trường.

Các cảng biển ở TP. Hồ Chí Minh, do tần suất hoạt động hàng hải nội địa và quốc tế khá lớn nên theo tình hình chung thì vấn đề ô nhiễm TBT là khó tránh khỏi. Tuy vậy các bằng chứng thực nghiệm cho thấy điều trái ngược: hàm lượng các hợp chất butyl thiếc trong bùn lắng xung quanh các cảng Sài Gòn hiện rất thấp. Nguyên nhân khả dĩ là sự rửa trôi của các hợp chất butyl thiếc khá lớn do dòng chảy tự nhiên của sông Sài Gòn khá mạnh nên đã pha loãng và lôi cuốn các hợp chất butyl thiếc [27]. Sự hiện diện của các hợp chất butyl thiếc ở các điểm thượng nguồn (SG2) các bến cảng khảo sát có lẽ do các hoạt động thủy triều đã lôi cuốn các hợp chất butyl thiếc tan trong nước hay ở hấp phụ trong chất rắn lơ lửng ngược dòng về phía thượng nguồn và cũng có thể có phần đóng góp của butyl thiếc từ các hoạt động dân sinh và công nghiệp (SG1).

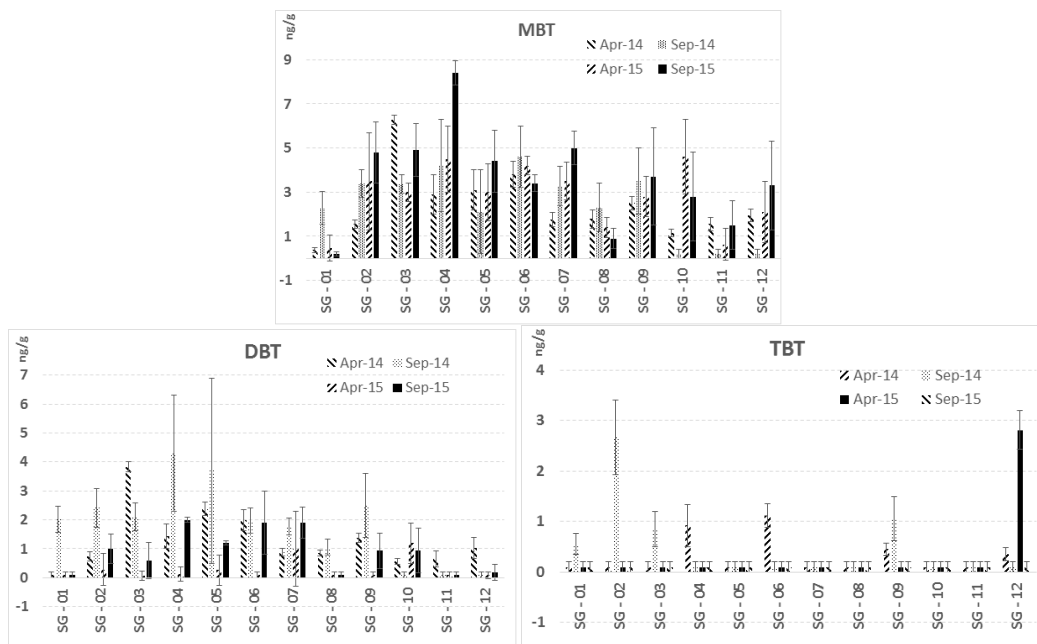
Nguồn gây nhiễm bẩn và sự phân hủy của các hợp chất butyl thiếc

Kết quả khảo sát cho thấy các điểm lấy mẫu gần khu vực cảng Sài Gòn SG3 đến SG11 đặc biệt là SG3, SG4, SG5, SG6, SG7 SG9 và SG10 gần các bến cảng vận tải nặng nơi hoạt động tàu bè tần suất cao có hàm lượng các hợp chất butyl thiếc trong bùn lắng cao hơn hẳn các nơi khác. Các điểm: SG2 (thượng lưu cảng Ba Son), SG12 (4 km hạ lưu cảng Lotus) và SG8 (5 km hạ lưu cảng Tân Thuận 1 và 0.7 km thượng lưu cảng Tân Thuận 2) cách khá xa các điểm phát thải butyl thiếc nên có hàm lượng các butyl thiếc khá thấp so với điểm gần nguồn phát thải.

Dưới tác động của các yếu tố lý hóa và sinh học, TBT trong nước dần dần bị phân giải thành DBT rồi MBT. Trong bùn lắng, sự phân hủy TBT do bức xạ tử ngoại không đáng kể do tia tử ngoại không xuyên thấu được lớp nước trên bề mặt bùn. Các yếu tố vật lý và sinh học có thể là các nguyên nhân đóng góp chính đến sự phân giải TBT trong bùn lắng sông Sài Gòn. Giá trị ORP âm và hàm lượng TOC khá cao cho thấy môi

trường bùn lắng mang tính khử. Điều kiện này làm cho quá trình phân giải TBT chậm lại [28].

Nguồn ô nhiễm chính của TBT đối với môi trường nước và bùn lắng ở các khu vực cảng sông/biển là từ sơn chống hà sử dụng cho tàu thuyền trong khi nguồn ô nhiễm DBT và MBT là nguồn phát thải trực tiếp từ các vật dụng bằng nhựa PVC và các xúc tác dùng trong các hoạt động công nghiệp [1] và do sự phân hủy tuần tự của TBT do các tác động lý hóa và sinh học [29]. Tỷ lệ tương đối giữa các dạng butyl thiếc trong mẫu tại thời điểm khảo sát có thể cho biết manh mối về nguồn phát thải của các hợp chất này. 8/12 điểm khảo sát trong nghiên cứu này thuộc vùng bên cảng có các hoạt động tàu bè nhộn nhịp của hệ thống cảng biển lớn nhất Việt Nam. Sông Sài Gòn cũng là nguồn chuyển tải chính của nước thải sinh hoạt và công nghiệp của một thành phố có 10 triệu cư dân sinh sống chiếm 30% GDP của cả nước. Như vậy nguồn phát thải các hợp chất butyl thiếc trong sông Sài Gòn có thể do cả 2 nguồn: hoạt động hàng hải và hoạt động dân sinh/công nghiệp.



Hình 2. Hàm lượng MBT, DBT và TBT (ng/g) khu vực cảng Sài Gòn ghi nhận năm 2014 và 2015

Để đánh giá cụ thể nguồn tác động, Díez và cộng sự [30] đề nghị căn cứ vào chỉ số “phân hủy TBT” tức là tỷ lệ $TBT/MBT+DBT$. Tỷ số $(TBT/MBT+DBT)$ có thể cho biết ước đoán về thời gian ô nhiễm TBT xảy ra. Kết quả tính toán tỷ số $(TBT/MBT+DBT)$ đều < 1 và rất nhiều nơi tỷ số này bằng zero đối với các mẫu bùn lắng thu

thập trong hai năm 2014–2015 (Bảng 3) cho thấy dường như không có ô nhiễm mới đối với TBT vào bùn lắng sông Sài Gòn trong vài năm trở lại đây. Điều này có nghĩa là các tàu bè hoạt động trong khu vực cảng Sài Gòn trong thời gian gần đây không chứa TBT.

Bảng 3. Tỷ lệ $TBT/(DBT+MBT)$ trong bùn lắng cảng Sài Gòn

Địa điểm	$TBT/(DBT+MBT)$			
	Mar.-2014	Oct-2014	Mar.-2015	Oct.-2015
SG - 01	0	0.13	0	0
SG - 02	0	0.46	0	0
SG - 03	0	0.16	0	0
SG - 04	0.21	0	0	0
SG - 05	0	0	0	0
SG - 06	0.19	0	0	0
SG - 07	0	0	0	0
SG - 08	0	0	0	0
SG - 09	0.12	0.18	0	0
SG - 10	0	0	0	0
SG - 11	0	0	0	0
SG - 12	0.12	0	0.56	0

Hàm lượng butyl thiếc, đặc biệt là TBT rất thấp và đa số $< 0,1\text{ng/g}$ tức nằm trong ngưỡng phân loại không ô nhiễm TBT. Hàm lượng DBT và MBT tương đối thấp và nằm trong ngưỡng ô nhiễm nhẹ cho thấy nguồn ô nhiễm DBT và MBT có lẽ không chỉ do phân hủy từ TBT mà còn có thể do sự thôi nhiễm từ các vật liệu polymer làm bằng PVC của các hoạt động sinh hoạt và công nghiệp của Tp. Hồ Chí Minh.

KẾT LUẬN

Các kết quả khảo sát phân bố các hợp chất butyl thiếc trong bùn lắng thu thập xung quanh

các cảng sông Sài Gòn khu vực thành phố Hồ Chí Minh trong 2 năm 2014 và 2015 cho thấy tình trạng ô nhiễm các hợp chất butyl thiếc trong khu vực này là rất thấp. Tỷ lệ phân bố TBT, DBT và MBT chứng tỏ rằng sự ô nhiễm TBT từ sơn chống hà dùng trong tàu thủy trong những năm gần đây là không đáng kể.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong khuôn khổ đề tài mã số 106-NN.06-2013.66.

Distribution of butyltin species in sediment samples collected from Saigon harbours in Ho Chi Minh city

• **Nguyen Van Dong**

University of Science, VNU-HCM

• **Ngo Xuan Quang**

Institute of Tropical Biology, Vietnam Academy of Science and Technology

ABSTRACT

In this study, the distribution of tributyltin (TBT) and its degradation products, dibutyltin – DBT and monobutyltin – MBT in sediment sample collected adjacent Saigon harbours was studied using gas chromatographic separation/mass spectrometric detection. Sediment samples at 12 sites along the Saigon river were taken during dry and raining seasons in 2014 and 2015. Butyltin species were extracted from sediment matrix using HBr-tropolone into dichloromethane followed by ethylation with $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ in hexane. The reliability of the

Keywords: tributyltin, dibutyltin, monobutyltin, gas chromatography mass spectrometry, sediment, Saigon harbours

analytical method for butyltin species was evaluated by the use of the certified reference BCR-646 material. The concentrations of TBT, DBT and MBT in sediment samples were <0.1–2.81 ng/g, <0.1–4.3 ng/g and <0.2–8.4 ng/g (as Sn, dw). Butyltin species in sediment samples at sites within the harbour area were higher than those at sites far upstreams or down-streams of the harbours. Low values in TBT/(DBT+MBT) ratios revealed that the discharge of TBT from fouling paint was low at recent years.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M. Hoch, Organotin compounds in the environment - an overview, *Appl. Geochemistry*, 16, 719–743 (2001).
- [2]. S. Bangkedphol, H.E. Keenan, C. Davidson, A. Sakultantimetha, A. Songsasen, The partition behavior of tributyltin and prediction of environmental fate, persistence and toxicity in aquatic environments, *Chemosphere*, 77, 1326–1332 (2009).
- [3]. T.G. Luan, J. Jin, S.M.N. Chan, Y.S. Wong, N.F.Y. Tam, Biosorption and biodegradation of tributyltin (TBT) by alginat immobilized *Chlorella vulgaris* beads in several treatment cycles, *Process Biochem.*, 41, 1560–1565 (2006).
- [4]. K. Kannan J. Falandysz, Butyltin residues in sediment, fish, fish-eating birds, harbour porpoise and human tissues from the Polish coast of the Baltic Sea, *Mar. Pollut. Bull.*, 34, 3, 203–207, 1997.
- [5]. E.D. Burton, I.R. Phillips, D.W. Hawker, Sorption and desorption behavior of tributyltin with natural sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6694–6700 (2004).
- [6]. S.K. Dubey, U. Roy, Biodegradation of tributyltins (organotins) by marine bacteria, *Appl. Organomet. Chem.*, 17, 3–8 (2003).
- [7]. G.M. Gadd, Microbial interactions with tributyltin compounds: detoxification, accumulation, and environmental fate, *Sci. Total Environ.*, 258, 119–127 (2000).
- [8]. A. Garg, R.M. Meena, S. Jadhav, N.B. Bhosle, Distribution of butyltins in the waters and sediments along the coast of

- India, *Mar. Pollut. Bull.*, 62, 423–431 (2011).
- [9]. B. Antizar-Ladislao, Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review, *Environ. Int.*, 34, 292–308 (2008).
- [10]. N.S. Kim, W.J. Shim, U.H. Yim, S.Y. Ha, J.G. An, K.H. Shin, Three decades of TBT contamination in sediments around a large scale shipyard, *J. Hazard. Mater.*, 192, 634–642 (2011).
- [11]. D.D. Nhan, D.T. Loan, I. Tolosa, 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, *Appl. Organomet. Chem.*, 19, 811–818 (2005).
- [12]. P. Navarro, D. Amouroux, N.D. Thanh, E. Rochelle-Newall, S. Ouillon, R. Arfi, T.C. Van, X. Mari, J.P. Torréton, Fate and tidal transport of butyltin and mercury compounds in the waters of the tropical Bach Dang Estuary (Haiphong, Vietnam), *Mar. Pollut. Bull.*, 64, 1789–1798 (2012).
- [13]. S. Midorikawa, T. Arai, H. Harino, M. Ohji, N.D. Cu, N. Miyazaki, Concentrations of organotin compounds in sediment and clams collected from coastal areas in Vietnam, *Env. Pollut.*, 131, 401–408 (2004).
- [14]. F. Suehiro, T. Kobayashi, L. Nonaka, B. Tuyen, S. Suzuki, Degradation of tributyltin in microcosm using Mekong river sediment, *Microb. Ecol.*, 52, 19–25 (2006).
- [15]. H. Harino, E. Yatsuzuka, Z. Arifin, I.F.M. Rumengan, A. Ismail, G. Wattayakorn, K. Inoue, A review of antifouling biocides contaminations in Indonesia, Malaysia, Thailand and Vietnam, *Mar. Res. Indones.*, 38, 95–114 (2015).
- [16]. C. Pellegrino, P. Massanisso, R. Morabito, Comparison of twelve selected extraction methods for the determination of butyl- and phenyltin compounds in mussel samples, *Trac-Trends Anal. Chem.*, 19, 97–106 (2000).
- [17]. L.E. Nelson, D.W. Sommers, Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter, in *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*, A. L. Page, Ed. Madison, Wisconsin USA, 539–577 (1982).
- [18]. J.M. Gao, K. Zhang, Y.P. Chen, J.S. Guo, Y.M. Wei, W.C. Jiang, B. Zhou, H. Qiu, Occurrence of organotin compounds in river sediments under the dynamic water level conditions in the Three Gorges Reservoir Area, China, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22, 8375–8385 (2015).
- [19]. N. Praditsup, G. Wattayakorn, Butyltin residues in sediments from the eastern gulf of Thailand, *Mar. Res. Indones.*, 39, 15–22 (2015).
- [20]. C.D. Dong, C.F. Chen, C.W. Chen, Composition and source of butyltins in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 156, 134–143 (2015).
- [21]. H.K. Okoro, O.S. Fatoki, F.A. Adekola, B.J. Ximba, R.G. Snyman, Spatio-temporal variation of organotin compounds in seawater and sediments from Cape Town harbour, South Africa using gas chromatography with flame photometric detector (GC-FPD), *Arab. J. Chem.*, 9, 95–104 (2016).
- [22]. A. Filipkowska, G. Kowalewska, B. Pavoni, Organotin compounds in surface sediments of the Southern Baltic coastal zone: a study on the main factors for their accumulation and degradation, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 2077–2087 (2014).
- [23]. P.H. Dowson, J.M. Bubb, J.N. Lester, Temporal distribution of organotins in the aquatic environment: Five years after the 1987 UK retail ban on TBT based

- antifouling paints, *Mar. Pollut. Bull.*, 26, 487–494 (1993).
- [24]. C.G. Arnold, A. Ciani, S.R. Muller, A. Amirbahman, R.P. Schwarzenbach, Association of triorganotin compounds with dissolved humic acids, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2976–2983 (1998).
- [25]. A. Garg, R.M. Meena, N.B. Bhosle, Distribution of butyltins in waters and sediments of the Mandovi and Zuari estuaries, west coast of India, *Environ. Monit. Assess.*, 165, 643–651 (2010).
- [26]. K. Inaba, H. Shiraishi, Y. Soma, Effects of salinity, pH and temperature on aqueous solubility of 4 organotin compounds, *Water Res.*, 29, 1415–1417 (1995).
- [27]. P.H. Dowson, J.M. Bubb, J.N. Lester, Persistence and degradation pathways of tributyltin in freshwater and estuarine sediments, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 42, 551–562 (1996).
- [28]. N. Briant, C. Bancon-Montigny, R. Freydier, S. Delpoux, F. Elbaz-Poulichet, Behaviour of butyltin compounds in the sediment pore waters of a contaminated marina (Port Camargue, South of France), *Chemosphere*, 150, 123–129 (2016).
- [29]. H. Rüdél, Case study: bioavailability of tin and tin compounds, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 56, 180–189 (2003).
- [30]. S. Diez, M. Abalos, J.M. Bayona, Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation, *Water Res.*, 36, 905–918 (2002).