

Đánh giá ảnh hưởng của các loại hình sử dụng đất đến nồng độ của thuốc bảo vệ thực vật trên sông Mã tỉnh Thanh Hóa

Lê Trọng Diệu Hiền^{1,*}, Phạm Hồng Luân², Đinh Quang Toàn³, Nguyễn Dương Tử⁴



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Chương trình Khoa học Môi trường, Đại học Thủ Dầu Một, 06 Trần Văn Ôn, Thành phố Thủ Dầu Một, Bình Dương, Việt Nam

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Phường Linh Trung, Quận Thủ Đức, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Sở Khoa học và Công nghệ Thanh Hóa, 400570, Việt Nam

⁴Chương trình Kiến Trúc, Khoa Kiến Trúc, Đại học Thủ Dầu Một, 06 Trần Văn Ôn, Thành phố Thủ Dầu Một, Bình Dương, Việt Nam

Liên hệ

Lê Trọng Diệu Hiền, Chương trình Khoa học Môi trường, Đại học Thủ Dầu Một, 06 Trần Văn Ôn, Thành phố Thủ Dầu Một, Bình Dương, Việt Nam

Email: hientd@tdmu.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 04-12-2022
- Ngày chấp nhận: 16-3-2023
- Ngày đăng: 15-5-2023

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjsec.v7i1.723>



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Dư lượng thuốc bảo vệ thực vật được tìm thấy trong nước mặt, có thể gây nguy hiểm cho các hệ sinh thái nước ngọt và đa dạng sinh học. Thuốc bảo vệ thực vật có thể xâm nhập vào nước qua nhiều con đường khác nhau như từ tưới tiêu hoặc nước mưa chảy tràn. Nghiên cứu này trình bày một cuộc điều tra về các loại thuốc bảo vệ thực vật bị cấm dưới sự ảnh hưởng các loại hình sử dụng đất ở lưu vực sông Mã và các nhánh của sông ở tỉnh Thanh Hóa, Việt Nam trong giai đoạn 2011-2015. Áp dụng phân tích thành phần chính (PCA), chúng tôi đã điều tra mối quan hệ giữa các loại thuốc bảo vệ thực vật cụ thể và việc sử dụng đất. Bên cạnh đó, phân tích cụm (CA) cũng được áp dụng trong nghiên cứu để phân tích có hay không sự tương đồng về phân bố không gian của các nồng độ thuốc bảo vệ thực vật. Do khả năng tồn tại lâu dài và bị loại bỏ khi lũ lụt và nước chảy nên tất cả mười loại thuốc bảo vệ thực vật - tám loại thuốc bảo vệ thực vật (aldrin / dierin, BHC, chlordane, endrin, heptachlor, lindan, malathion và parathion), hai loại thuốc diệt cỏ (paraquat, và 2,4D) trong nghiên cứu này vẫn còn trong nước mặt, và không bị ảnh hưởng bởi diện tích sử dụng đất trong lưu vực. Kết quả phân cụm cho thấy, thuốc BVTV bị cấm vẫn còn xuất hiện ở một số vùng do có độc tính cao và tồn tại lâu trong môi trường.

Từ khoá: thuốc bảo vệ thực vật, loại hình sử dụng đất, phân tích thành phần chính, phân tích cụm.

GIỚI THIỆU

Dư lượng thuốc bảo vệ thực vật trong nước mặt là một trong những yếu tố gây ảnh hưởng chính đối với hệ sinh thái nước ngọt¹. Dư lượng thuốc bảo vệ thực vật thường được phát hiện ở các vùng nước mặt trên thế giới. Stone và cộng sự, (2014)² báo cáo rằng 61% các con suối được lấy mẫu có một hoặc nhiều hóa chất trừ sâu vượt quá tiêu chuẩn an toàn đối đời sống thủy sinh ở các vùng nông nghiệp ở Mỹ từ năm 2002 đến năm 2011. 90% các mẫu nước bề mặt được kiểm tra trong chương trình giám sát chất lượng nước quốc gia của Canada từ năm 2003 đến 2005 có chứa thuốc diệt cỏ 2-metyl-4-chlorophenoxyacetic acid³, trong khi với quốc gia Đức, Pháp, Hoa Kỳ và Hà Lan, nơi MCPA được tìm thấy là 22,5, 43,2, 0,4 và 44,4% số địa điểm, tương ứng⁴. Đa dạng sinh học nước ngọt ở các nước thuộc Liên minh Châu Âu cũng bị đe dọa bởi nồng độ thuốc bảo vệ thực vật trong các dòng suối^{1,5}. Một phần tư (26%) tổng số các mẫu nước mặt của Đức chứa một hoặc nhiều loại thuốc bảo vệ thực vật vượt quá nồng độ cho phép theo quy định ít nhất một lần trong giai đoạn giám sát 10 năm (2005 - 2015)⁶ trong khi 45% tổng số mẫu được thu thập từ năm 2002 đến năm 2012 trong chương trình giám sát môi trường của Thụy Điển bao gồm một hoặc nhiều chất vượt quá ngưỡng được dùng để đánh giá chất lượng môi

trường nước mặt⁷. Các loại thuốc bảo vệ thực vật như diuron, MCPA, 2,4-D, simazine và triclopyr đã được phát hiện trong hơn 50% mẫu từ một cuộc điều tra dài hạn trên nhiều lưu vực về thuốc bảo vệ thực vật trong nước mưa đô thị ở Úc⁸. Các sáng kiến giám sát ở các nước nhiệt đới như Brazil, Chile và Barbados đã tìm thấy một số loại thuốc bảo vệ thực vật tương đối phân cực trong lượng mưa, dòng chảy bề mặt và nước ngầm⁹⁻¹³. Thật vậy, thuốc bảo vệ thực vật là nguyên nhân gây ô nhiễm nước ngọt cho nhiều vùng nước ở châu Á và châu Phi^{14,15}.

Sau cải cách ruộng đất năm 1988, năng suất nông nghiệp ở Việt Nam đã tăng lên, và kết quả là lượng thuốc bảo vệ thực vật được sử dụng đã tăng gấp đôi trong những thập kỷ tiếp theo, đạt xấp xỉ 50.000 tấn mỗi năm¹⁶. Bên cạnh đó, các loại thuốc bảo vệ thực vật được sử dụng cũng tăng lên với 77 loại hoạt chất khác nhau vào năm 1991 và 300 loại thuốc bảo vệ thực vật vào năm 2010¹⁷. Sau khi thải ra ngoài môi trường, thuốc bảo vệ thực vật có thể ảnh hưởng đến các hệ sinh thái gần đó như sông và suối¹⁸ và liên quan đến sự suy giảm chất lượng nước, mất đa dạng sinh học không thể khắc phục và suy thoái các dịch vụ hệ sinh thái^{19,20}. Hầu hết các nghiên cứu liên quan đến thuốc bảo vệ thực vật ở Việt Nam là về việc sử dụng và áp dụng thuốc bảo vệ thực vật²¹ và chỉ được thực hiện

Trích dẫn bài báo này: Hiền L T D, Luân P H, Toàn D Q, Tử N D. **Đánh giá ảnh hưởng của các loại hình sử dụng đất đến nồng độ của thuốc bảo vệ thực vật trên sông Mã tỉnh Thanh Hóa.** *Sci. Tech. Dev. J. - Sci. Earth Environ.*; 2023, 7(1):619-632.

ở các vùng trồng lúa lớn của sông Mê Kông và đồng bằng sông Hồng. Ví dụ, Carvalho và cộng sự, 2008²² đã tiến hành một cuộc khảo sát về dư lượng thuốc bảo vệ thực vật ở sông Mê Kông với giá trị nằm trong khoảng từ 0,003 đến 0,043 mg l⁻¹ trong phần lớn các mẫu nước. Tương tự, một loạt các dấu vết thuốc bảo vệ thực vật đã được phát hiện trong các thủy vực đồng bằng sông Cửu Long với nồng độ isoprothiolane cao nhất lên đến 11,24 µg l⁻¹²³.

Bên cạnh các loại thuốc bảo vệ thực vật được phép sử dụng, các loại thuốc bảo vệ thực vật bị cấm vẫn đang được sử dụng ở Việt Nam. Thủy và cộng sự (2012)²⁴, Nguyễn và cộng sự (2020)²⁵ phát hiện ra rằng nông dân Việt Nam đã vi phạm các quy định về thuốc bảo vệ thực vật và sử dụng các loại thuốc bảo vệ thực vật bị cấm (ví dụ như 2,4 D, paraquat methyl parathion, methamidophos và carbofuran) để bảo vệ cây trồng của họ do các loại thuốc bảo vệ thực vật này có sẵn và giá thành tương đối rẻ. Một cuộc thanh tra toàn quốc đã phát hiện 2500 kg thuốc bảo vệ thực vật bị cấm và 5645 kg thuốc bảo vệ thực vật không đăng ký được nhập khẩu vào năm 2000²⁶. Hùng và Thiemann (2002)²⁷ đã điều tra sự xuất hiện của dư lượng của 15 loại thuốc bảo vệ thực vật đã bị cấm ở Việt Nam từ năm 1990 tại các vùng nước mặt ở các quận Hà Nội. Kết quả cho thấy, các loại thuốc bảo vệ thực vật bị cấm vẫn tồn tại trong nước mặt, và ô nhiễm thuốc bảo vệ thực vật ở sông cao hơn ở các kênh, hồ, giếng thủy lợi. Nồng độ Dichlorodiphenyl-trichloroethane (DDT) được đo lên đến 0,32 mg l⁻¹, trong khi những chất khác được giới hạn trong phạm vi ng l⁻¹. Trong nghiên cứu của Thị Huệ và cộng sự (2018)²⁸, paraquat được tìm thấy ở hầu hết các điểm lấy mẫu trong các mẫu nước mặt ở huyện Mai Châu, tỉnh Hòa Bình, miền bắc Việt Nam cho thấy nồng độ trung bình của paraquat là 30,69 µg l⁻¹ và tối đa là 134,08 µg l⁻¹. Nồng độ thuốc diệt cỏ có xu hướng cao nhất vào mùa khô do lượng mưa ít nhất và tốc độ bốc hơi nước trong suối cũng cao nhất. Trong khi đó, nồng độ thuốc bảo vệ thực vật nhóm clo hữu cơ trong tất cả các mẫu nước mặt đều nằm dưới giới hạn phát trong một nghiên cứu thực hiện ở xã Minh Đài (Phú Thọ) và quận Hoàng Liệt (Hà Nội).²⁹

Nghiên cứu này được thực hiện để kiểm tra có hay không ảnh hưởng của tỷ lệ diện tích các loại hình sử dụng đất trong lưu vực đến sự xuất hiện và phân bố của thuốc bảo vệ thực vật trong nước mặt ở các vùng khác của Việt Nam. Phân tích thành phần chính (PCA) đã được áp dụng để điều tra mối tương quan giữa từng hợp chất thuốc bảo vệ thực vật với việc tỷ lệ sử dụng đất để điều tra sự hiệu quả của các chính sách về thuốc bảo vệ thực vật, và cuối cùng, chúng tôi áp dụng phân tích cụm (CA) để nhóm các trạm giám

sát theo sự tương đồng về nồng độ thuốc bảo vệ thực vật.

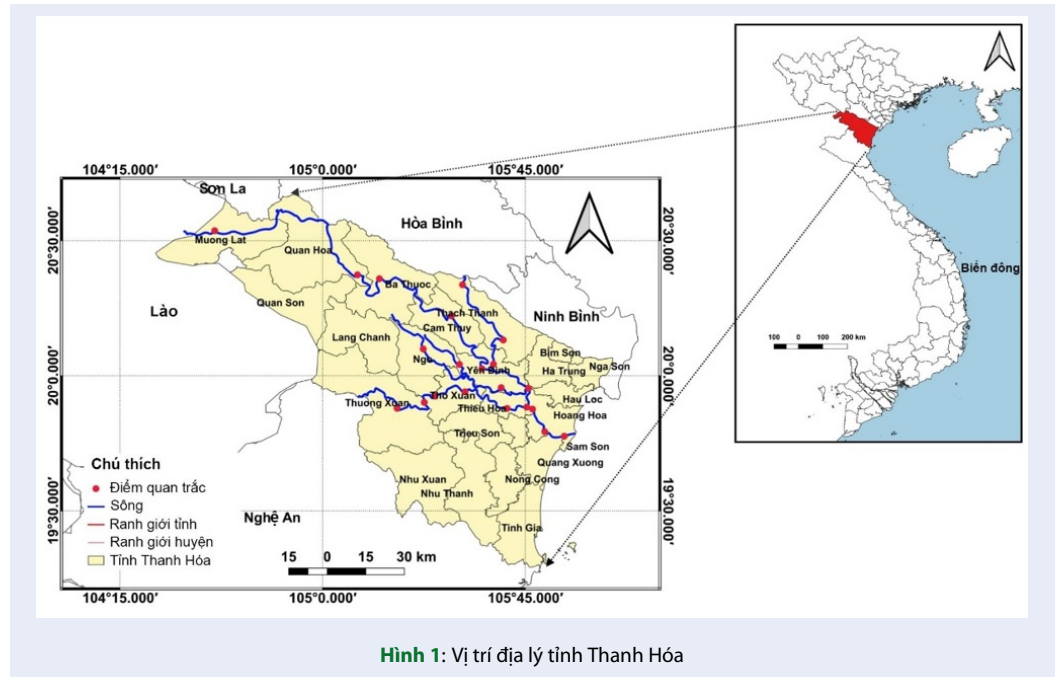
PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Khu vực nghiên cứu

Tỉnh Thanh Hóa nằm ở Bắc Trung Bộ Việt Nam (Vĩ độ: 19°18'N - 20°40'N, Kinh độ: 104°22'E - 106°05'E) (Hình 1), và là một trong những tỉnh lớn nhất các tỉnh ở Việt Nam với diện tích 11.106 km². Thanh Hóa có địa hình đồi núi, hệ thống sông ngòi dày đặc, là nơi tiếp giáp biển Đông. Thanh Hóa có khí hậu nhiệt đới với nhiệt độ trung bình hàng năm là 27,3°C và lượng mưa hàng năm là 1957 mm theo Niên giám thống kê của Thanh Hóa năm 2021³⁰. Sông Mã bắt nguồn từ Tây Bắc Việt Nam với tổng chiều dài khoảng 512 km. Nó chảy qua Việt Nam, Lào rồi ngược về Việt Nam, gặp biển ở Vịnh Bắc Bộ. Sông Chu, sông Bưởi và sông Cầu Chày hợp với sông Mã ở tỉnh Thanh Hóa tạo nên lưu vực sông Mã với diện tích lưu vực 28.400 km², là lưu vực lớn thứ năm ở Việt Nam, sau đồng bằng sông Cửu Long, sông Hồng, sông Thái Bình, Đồng Sông Nai và sông Cả³¹. Toàn tỉnh Thanh Hóa có 243.122 ha đất sản xuất nông nghiệp, chiếm 21,9% tổng diện tích tự nhiên, trong đó diện tích đất trồng lúa hơn 138.900 ha (57,1%), đất trồng cây hàng năm khác gần 58.540 ha (24,07%), đất trồng cây lâu năm gần 45.700 ha (18,83%) (Niên giám thống kê của Thanh Hóa, 2021), đặc trưng của lưu vực là hoạt động nông nghiệp chiếm 35% GDP trong khu vực. Ngành công nghiệp chính là mía đường và sản xuất lâm sản với Nhà máy Xi măng Nghi Sơn và Khu công nghiệp Nghi Sơn là hai đơn vị công nghiệp lớn trên địa bàn.

Cách tiếp cận

Trong nghiên cứu trước Lê và cộng sự, 2022, chúng tôi đã phân loại độ che phủ/loại hình sử dụng đất (LULC) cho giai đoạn 2011-2015 ở tỉnh Thanh Hóa, Việt Nam, sử dụng mô hình Random forest³² được xây dựng trên chuỗi thời gian của chỉ số thực vật (NDVI) và địa hình. Mô hình được tập huấn sử dụng các dữ liệu khảo sát thực địa do chính quyền Thanh Hóa cung cấp. Mô hình phân loại Random forest (RFC) đã đạt được độ chính xác dự đoán tổng thể là 91% và hệ số Kappa (K) là 0,89 trên tám lớp phủ đất khác nhau. Trong nghiên cứu này, chúng tôi áp dụng hai loại phương pháp thống kê đa biến, bao gồm phân tích thành phần chính (PCA) để điều tra mối tương quan giữa từng hợp chất thuốc bảo vệ thực vật với phân trăm diện tích các loại hình sử dụng đất và phân tích theo cụm (CA) để nhóm các trạm giám sát theo mức độ tương đồng của nồng độ thuốc bảo vệ thực vật tương ứng.



Hình 1: Vị trí địa lý tỉnh Thanh Hóa

Dữ liệu

a. Dữ liệu nồng độ thuốc bảo vệ thực vật

Nồng độ thuốc bảo vệ thực vật được đo sáu lần (hai tháng một lần) trong giai đoạn 2011-2015, dọc theo sông Mã (TH05 - TH08, và TH47) và ba phụ lưu của nó, bao gồm sông Chu (TH13 - TH15, TH48), sông Bưởi (TH20, TH49) và sông Cầu Chay (TH16-TH18). Nồng độ thuốc bảo vệ thực vật và vị trí của 14 điểm lấy mẫu do Sở Tài nguyên và Môi trường Thanh Hóa, Việt Nam cung cấp³³ (Hình 1). Tổng số loại thuốc bảo vệ thực vật được phân tích trên tất cả các vị trí quan trắc là mười loại thuốc bảo vệ thực vật bị cấm, bao gồm tám loại thuốc bảo vệ thực vật (aldrin/dierin, BHC, chlordane, endrin, heptachlor, lindan, malathion, và parathion) và hai loại thuốc diệt cỏ (2,4 D và Paraquat).

b. Dữ liệu loại hình sử dụng đất

Về dữ liệu không gian, thông tin địa lý về các loại hình sử dụng đất được trích xuất từ Lê và cộng sự, 2022³⁴. Phương pháp tiếp cận đa hướng dòng chảy³⁵ như được triển khai trong GRASS GIS 7 được sử dụng để chia ra các lưu vực thượng nguồn cho mỗi vị trí lấy mẫu từ độ cao kỹ thuật số mô hình (DEM)³⁶⁻³⁸. Trong quá trình phân định lưu vực thượng nguồn, chúng tôi cũng trích xuất diện tích các loại hình sử dụng đất cho từng lưu vực.

Phân tích thành phần chính (PCA) và phân tích cụm (CA)

Các kỹ thuật thống kê đa biến (Multivariate Statistical Technique - MST) khác nhau, bao gồm phân tích cụm (Cluster Analysis - CA), phân tích thành phần chính (Principal Component Analysis - PCA), phân tích nhân tố (Factor Analysis - FA),... hiện thường được áp dụng để đánh giá sự phân bố không gian và thời gian của chất lượng nước và các hệ thống sinh thái, cũng như các nguồn gây ô nhiễm tiềm ẩn trong các thủy vực³⁹⁻⁴². Việc áp dụng kết hợp các MTS khác nhau ngày càng được sử dụng nhiều hơn trong việc đánh giá chất lượng nước^{43,44}.

a. Phân tích thành phần chính

Mối liên quan giữa các loại hình sử dụng đất và thuốc bảo vệ thực vật được xác định bằng phương pháp phân tích các thành phần chính (PCA). PCA là một kỹ thuật phân tích thống kê đa biến hỗ trợ giảm thiểu độ phức tạp và số lượng chiều trong tập dữ liệu. Phương pháp này có thể được sử dụng để xác định loại hình sử dụng đất nào ảnh hưởng nhiều nhất đến nồng độ từng loại thuốc bảo vệ thực vật. Trước khi áp dụng PCA, tất cả dữ liệu đã được chuẩn hóa (hệ số Z) vì các biến là các đơn vị đo lường khác nhau. Mục đích của bước này là chuẩn hóa phạm vi của các biến ban đầu liên tục để mỗi biến trong số chúng đều đóng góp như nhau vào phân tích. Cụ thể hơn, nếu có sự khác biệt lớn giữa các phạm vi của các biến ban đầu, thì

những biến có phạm vi lớn hơn sẽ chiếm ưu thế so với những biến có phạm vi nhỏ (Ví dụ: một biến nằm trong khoảng từ 0 đến 100 sẽ chiếm ưu thế so với một biến có phạm vi từ 0 đến 1), điều này sẽ dẫn đến kết quả sai lệch. Vì vậy, việc chuyển đổi dữ liệu sang các thang đo có thể so sánh được có thể ngăn chặn vấn đề này. Về mặt toán học, điều này có thể được thực hiện bằng cách trừ giá trị trung bình và chia cho độ lệch chuẩn cho mỗi giá trị của mỗi biến.

$$x = \frac{\text{value} - \text{mean}}{\text{standard deviation}} \quad (1)$$

Khi quá trình chuẩn hóa được thực hiện, tất cả các biến sẽ được chuyển đổi về cùng một thang đo. Tiếp theo, chỉ số Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) đã được thực hiện để kiểm tra tính phù hợp của các bộ dữ liệu cho PCA⁴⁵. Eigenvalues and eigenvectors trong các thành phần chính (PC), phản ánh sự phân tán của nhiều thông số quan sát, được suy ra từ hiệp phương sai hoặc ma trận chéo⁴⁶. Các thành phần chính là các biến mới được xây dựng dưới dạng tổ hợp tuyến tính hoặc hỗn hợp của các biến ban đầu. Các kết hợp này được thực hiện theo cách mà các biến mới (tức là các thành phần chính) không có liên quan và hầu hết chứa thông tin trong các biến ban đầu được nén hoặc nén vào các thành phần đầu tiên. Tổ chức thông tin trong các thành phần chính theo cách này, sẽ cho phép giảm kích thước mà không làm mất nhiều thông tin, và điều này bằng cách loại bỏ các thành phần có thông tin thấp và coi các thành phần còn lại là các biến mới. Sơ đồ scree đã được áp dụng để xác định có bao nhiêu thành phần chính còn lại trong PCA. Chúng tôi tìm kiếm "điểm khuỷu tay" nơi phương sai được giải thích giảm có ý nghĩa thống kê (significant). Giải pháp PCA được quay bằng cách sử dụng xoay VARIMAX sau khi chiết xuất các thành phần quan trọng nhất để tạo điều kiện thuận lợi cho việc giải thích các thành phần chính. R 4.2.0 được sử dụng để thực hiện tất cả các phép tính và đồ họa⁴⁷.

b. Phân tích cụm (CA)

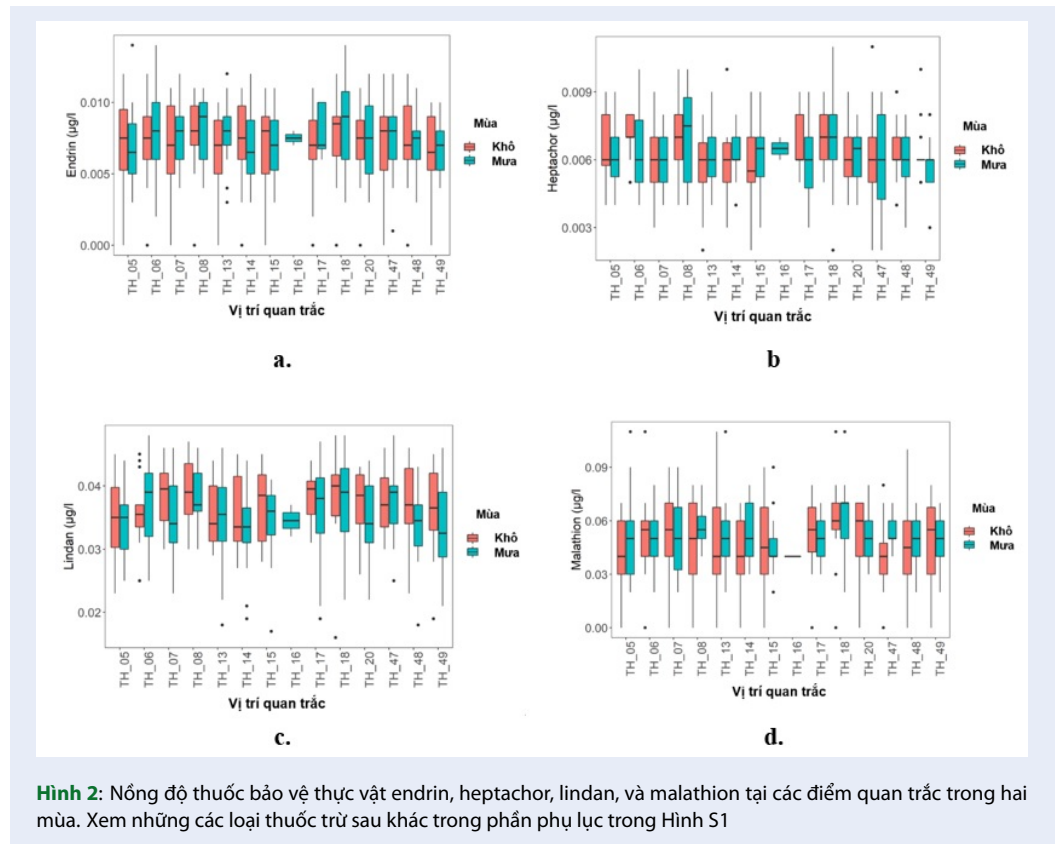
Tương tự như PCA, phân tích cụm (CA) là một kỹ thuật thống kê đa biến được sử dụng để nhóm hoặc phân cụm (chẳng hạn như vị trí lấy mẫu) theo các tiêu chí cụ thể. Phương pháp phổ biến nhất, phân cụm phân cấp kết hợp, thiết lập các mối quan hệ tương tự trực quan giữa các mẫu/vị trí trong tập dữ liệu⁴⁸. Để phân tích sự phân bố địa lý của thuốc bảo vệ thực vật trong chất lượng nước, phân tích cụm thứ bậc được áp dụng trong nghiên cứu này để chia 14 vị trí lấy mẫu thành các nhóm dựa trên nồng độ thuốc bảo vệ thực vật. Khoảng cách Euclide làm thước đo độ tương đồng được chọn để xác định sự tương đồng giữa

các quan sát. Khoảng cách Euclide cung cấp sự giống nhau giữa các cặp mẫu/vị trí "sự không giống nhau" giữa các mẫu/vị trí. Biểu đồ Dendrogram, cho thấy hình ảnh các quá trình phân nhóm và làm giảm kích thước của tập dữ liệu gốc, thường được sử dụng để xác định kết quả phân cụm⁴⁵. Để đánh giá phân nhóm, hệ số hình bóng (SC) và tổng bình phương (SS) đã được áp dụng^{49,50}. SC gắn với 1 biểu thị các cụm được phân biệt rõ ràng với nhau và cách xa nhau, trong khi SC gắn với -1 biểu thị các cụm được phân bố không chính xác. Tuy nhiên, SC cao trên một số liệu nội bộ không đảm bảo truy xuất thông tin thành công. Do đó, để xác định số lượng cụm, chúng tôi kết hợp SC và SS⁵¹. Thông thường, số lượng các cụm hiệu quả hơn và được coi là tối ưu khi SC lớn hơn và SS ít hơn⁵².

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Mô tả dữ liệu của thuốc bảo vệ thực vật

Giá trị nồng độ thuốc bảo vệ thực vật được phát hiện trong các mẫu nước sông Mã và các sông nhánh của tỉnh Thanh Hóa giai đoạn 2011-2015 được trình bày trong Hình 2 và Bảng 1. Phân tích cho thấy nồng độ Lindan và Parathion trong các sông theo thứ tự dao động trong khoảng 0,026 và 0,044 $\mu\text{g l}^{-1}$, 0,032 đến 0,077 $\mu\text{g l}^{-1}$ so với các loại thuốc bảo vệ thực vật khác. Kết quả chỉ ra rằng nhiều loại thuốc bảo vệ thực vật bị cấm ngày nay vẫn tồn tại. Nồng độ trung bình của endrin, malathion, và parathion trong sông Mã và các phụ lưu của nó vào mùa mưa (tương ứng là 0,075 $\mu\text{g l}^{-1}$, 0,051 $\mu\text{g l}^{-1}$, 0,053 $\mu\text{g l}^{-1}$) cao hơn một chút so với mùa khô (tương ứng là 0,071 $\mu\text{g l}^{-1}$, 0,048 $\mu\text{g l}^{-1}$, 0,052 $\mu\text{g l}^{-1}$) (Hình 2) do sự gia tăng dòng chảy bề mặt (chảy tràn) và sự xói mòn đất vận chuyển thuốc bảo vệ thực vật trong trầm tích do mưa vào nước sông^{53,54}. Trong khi nồng độ trung bình của thuốc bảo vệ thực vật còn lại trên các sông vào mùa mưa thấp hơn trong mùa khô⁵⁵ (Hình 2, Hình Hình 7). Điều này có khả năng do lượng nước thấp hơn, do đó mức độ pha loãng vào mùa khô thấp hơn so với mùa mưa. Thêm vào đó, so với thuốc trừ sâu ('insecticides' là Endrin, malathion, và parathion) thì thuốc diệt cỏ (herbicides) và thuốc diệt nấm (fungicides), thường tìm thấy có nồng độ cao hơn trong nước do tính chất háo nước và tính phổ biến và dễ áp dụng của chúng trong bảo vệ thực vật, nghĩa là thông qua việc phun vào đất và phun cho cây trong giai đoạn đầu của trồng trọt^{2,56,57}. Các loại thuốc bảo vệ thực vật được phân tích đã được nhập khẩu và sử dụng để bảo vệ cây trồng/lúa, diệt muỗi và các loại côn trùng khác từ năm 1957 đến năm 1994²⁷. Sau đó, chúng chính thức bị cấm ở Việt Nam do có độc tính cao và tồn tại lâu trong môi trường. Các loại thuốc bảo vệ thực vật này



Hình 2: Nồng độ thuốc bảo vệ thực vật endrin, heptachlor, lindan, và malathion tại các điểm quan trắc trong hai mùa. Xem những các loại thuốc trừ sâu khác trong phần phụ lục trong Hình S1

đã được sử dụng để tiêu diệt sâu bệnh gây hại trong nông nghiệp, các hoạt động có dự hiện diện của cỏ (ví dụ sân golf, công viên), kiểm soát dịch bệnh do sâu hại trong nhà riêng và các khu vườn, và sử dụng chất diệt khuẩn sinh học trong ngành công nghiệp⁵⁸. Bên cạnh đó, các chất chuyển hóa và sản phẩm chuyển hóa sau đó có thể được chuyển hóa ngược trở lại thành các hợp chất thuốc bảo vệ thực vật trong quá trình sinh học trong nước. Các dẫn xuất của chúng trong nhiều trường hợp ổn định và bền hơn so với các thuốc bảo vệ thực vật gốc. Ví dụ, endrin có thể được chuyển hóa thành dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE) và 1,1-dichlor-2, 2-bis (4-chlorophenyl) ethane (DDD) trong môi trường (Kezios và cộng sự, 2013). Ngoài ra, dòng chảy bề mặt và sự xói mòn đất vận chuyển thuốc bảo vệ thực vật trong trầm tích và vào nước sông^{53,54}.

Tỷ lệ các loại hình sử dụng đất trong lưu vực

Dựa trên 14 vị trí lấy mẫu, lưu vực được chia thành 14 lưu vực (Bảng 2, Hình 3).

Tỷ lệ phần trăm diện tích của từng loại LULC cho mỗi lưu vực được trình bày trong Hình 3 và Hình 8. Nhìn chung, việc sử dụng đất chủ yếu của lưu vực Thanh Hóa là diện tích rừng giảm từ thượng nguồn xuống hạ lưu, trong khi nông nghiệp và đô thị tăng lên. Hơn

nữa, ở thượng nguồn lưu vực Thanh Hóa, những năm qua có một tỷ lệ diện tích rừng trồng tăng do cần gỗ cho ngành công nghiệp giấy. Tại các lưu vực S14, S18, S47 và S49, một phần của lưu vực bị chiếm đóng bởi các khu vực đô thị (thành phố chính của toàn vùng, thành phố Thanh Hóa, nằm ở đây) trong khi đó, một tỷ lệ rừng tự nhiên và các vùng nước có thể được tìm thấy tại các lưu vực S05, S13, S16. Thuốc bảo vệ thực vật xâm nhập vào các con sông có thể từ các mục đích sử dụng nông nghiệp hoặc phi nông nghiệp như xử lý chất thải không đúng cách và rò rỉ ngẫu nhiên; hay do sự bất cẩn trong quá trình chiết rót và làm sạch; sử dụng thuốc bảo vệ thực vật trong đô thị như quản lý cỏ (ví dụ, sân golf, công viên) và kiểm soát dịch hại trong nhà riêng và vườn, và sử dụng chất diệt khuẩn trong ngành công nghiệp⁵⁸. Struger và cộng sự. (2017)⁵⁹ cho thấy các loại cây trồng, đặc biệt là đậu nành và ngô tương quan thuận với thiamethoxam và clothianidin, nhưng hoạt động trong nhà kính, trồng rau và nông nghiệp khác, chẳng hạn như vườn nho và vườn cây ăn quả, về cơ bản có tương quan với imidacloprid và acetamiprid.

Bảng 1: Phạm vi dao động nồng độ thuốc bảo vệ thực vật ($\mu\text{g l}^{-1}$) trong nước mặt sông Mã và các phụ lưu

Loại thuốc bảo vệ thực vật	Phạm vi ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Loại thuốc bảo vệ thực vật	Phạm vi ($\mu\text{g l}^{-1}$)
aldrin/Dierin	0.00 - 0.008	heptachor	0.002 - 0.011
BHC	0.00 - 0.017	lindan	0.016 - 0.048
chlordanane	0.004 - 0.016	malathion	0.00 - 0.011
endrin	0.00 - 0.014	parathion	0.00 - 0.110
2,4 D	0.00 - 63.5	paraquat	0.00 - 136.0

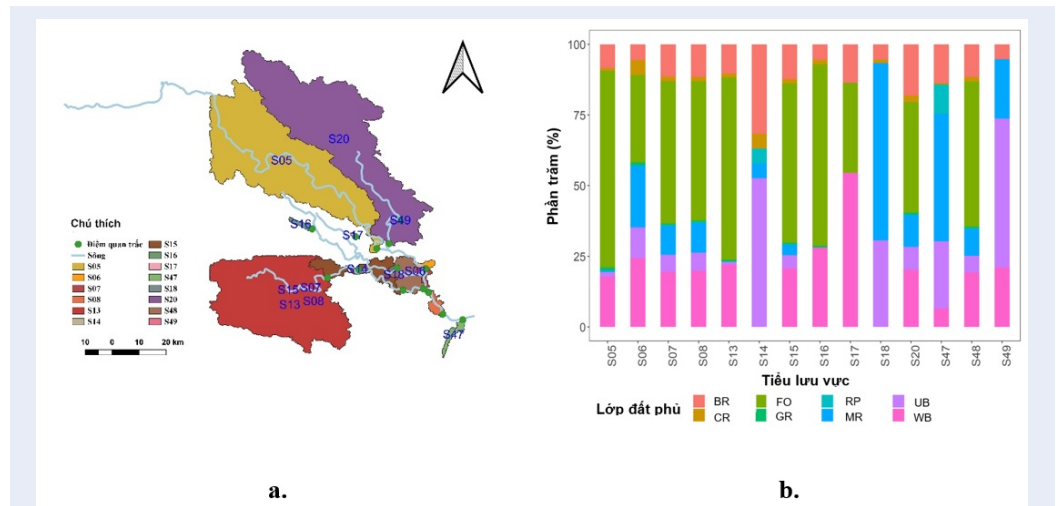
Bảng 2: Thông tin lưu vực cho từng vị trí quan trắc

ID lưu vực	Diện tích (km^2)	Vị trí quan trắc	Sông	Kinh độ	Vĩ độ
S05	1616.72	TH_05	Ma	2214378	561674
S06	16.84	TH_06	Ma	2206723	580180
S07	1700.83	TH_07	Ma	2197607	581217
S08	1736.08	TH_08	Ma	2188626	586072
S13	1364.33	TH_13	Chu	2202935	543619
S14	0.91	TH_14	Chu	2205537	554956
S15	1534.79	TH_15	Chu	2198117	571456
S16	15.99	TH_16	Cauchay	2222186	537840
S17	2.47	TH_17	Cauchay	2219030	553893
S18	4.00	TH_18	Cauchay	2206821	569188
S20	1707.65	TH_20	Buoi	2216440	565959
S47	32.64	TH_47	Ma	2186601	593806
S48	1658.01	TH_48	Chu	2198660	579089
S49	0.99	TH_49	Buoi	2225724	570424

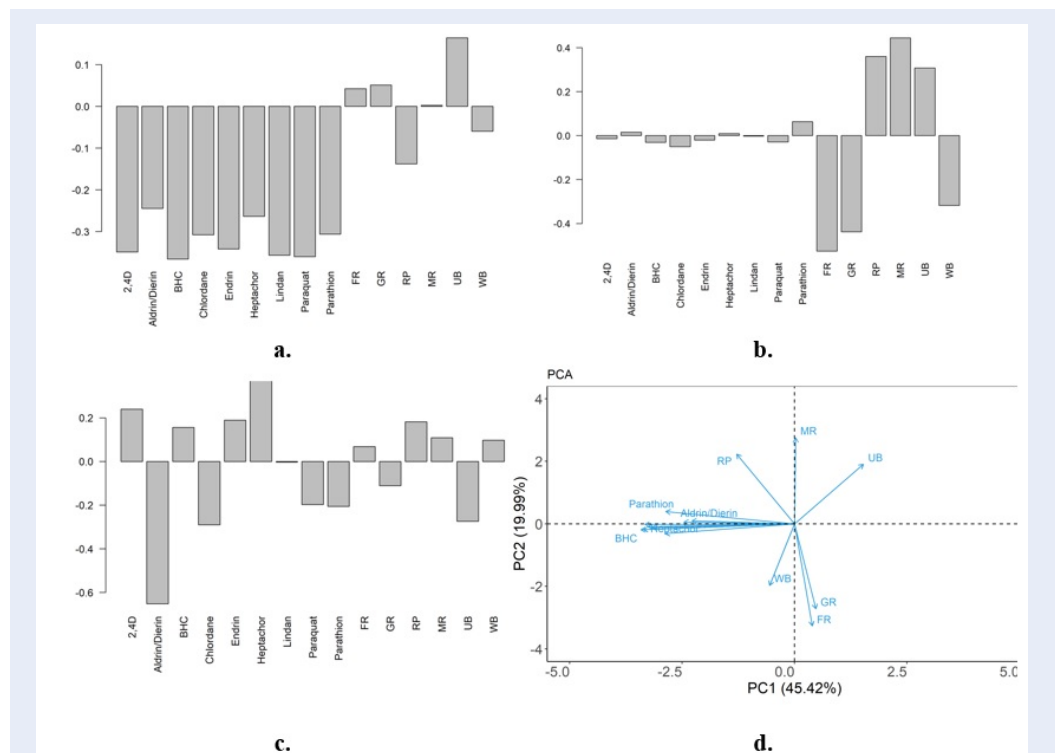
Mối tương quan của việc sử dụng đất với sự phân bố thuốc bảo vệ thực vật ở sông Mã và các phụ lưu của sông

Kết quả KMO là 0,74 và kết quả của Bartlett nhỏ hơn 0,001, điều đó cho thấy tính độc lập của dữ liệu và có thể được áp dụng cho PCA. PCA được sử dụng để phân tích ô nhiễm thuốc bảo vệ thực vật ở các LULC khác nhau. Thành phần chính đầu tiên (PC1) giải thích 45,42% sự khác nhau của nồng độ thuốc bảo vệ thực vật và tỷ lệ phần trăm LULC và chứa nhiều thông tin nhất. PC1 thể hiện tải âm (negative loadings) với thuốc bảo vệ thực vật, cụ thể 2,4D (-0,35), BHC (-0,36), chlordanane (-0,31), endrin (-0,34), lindan (-0,35), paraquat (-0,36), và parathion (-0,30) (Hình 4 và Bảng 4) trong khi thành phần chính thứ hai (PC2) giải thích 20% sự khác nhau giữa các biến. Thành phần này chủ yếu giải thích thích sự khác nhau liên quan đến tỷ lệ LULC, với rừng (-0,52), đồng cỏ (-

0,43), lúa (0,36), rừng ngập mặn (0,44), đô thị và xây dựng (0,31), và các vùng nước (-0,32). Ngoài ra, từ PC thứ hai, có thể thấy rõ rằng đã có sự chuyển dịch từ các khu vực rừng, cỏ và vùng nước sang các khu vực đô thị và trồng lúa. Thành phần chính thứ ba (PC3), giải thích 7,61% sự khác nhau, thể hiện tải âm với chlordanane (-0,29) và tải dương với heptachor (0,38). Điều này có thể phản ánh mối tương quan âm giữa hai loại thuốc bảo vệ thực vật chlordanane và heptachlor, được giải thích Chlordanane trong những điều kiện nhất định trong môi trường để tạo thành Heptachlor. Sau đó, một phản ứng trong môi trường là heptachlor oxy hóa thành heptachloro bền hơn, và điều này được ghi nhận trong các báo cáo trong các nghiên cứu ở các nước Châu Á bao gồm Trung Quốc, Nhật Bản và Thái Lan⁶⁰⁻⁶². Bên cạnh đó, aldrin/dieldrin và endrin là đồng phân lập thể; do đó, trong một số trường hợp, aldrin được ghi nhận thay vì endrin, điều này giải



Hình 3: a) Phân định lưu vực dựa trên các vị trí giám sát chất lượng nước. b) Tỷ lệ LULC trong các lưu vực vào năm 2015, xem các năm khác trong phần phụ lục Hình S2. Lớp đất phủ: BR: đất trống; CR: đất nông nghiệp; FO: rừng; GR: đồng cỏ; MR: rừng ngập mặn; UB: đất đô thị và đất xây dựng; WB: mặt nước



Hình 4: Tải trọng biến đổi trong các thành phần chính (a, b, c); d) Phân tích thành phần chính (PCA) của các hình thức sử dụng đất và nồng độ thuốc bảo vệ thực vật trong nước mặt. Ghi chú: LULC: Sử dụng đất và lớp phủ đất; BR: đất trống; CR: đất nông nghiệp; FO: rừng; GR: đồng cỏ; MR: rừng ngập mặn; UB: đất đô thị và đất xây dựng; WB: mặt nước

thích mối tương quan nghịch giữa hai loại thuốc bảo vệ thực vật trong PC3.

Nồng độ thuốc bảo vệ thực vật ở sông Mã và các sông nhánh ở tỉnh Thanh Hóa, Việt Nam không bị ảnh hưởng bởi diện tích đất che phủ của lưu vực như đã được phỏng đoán, điều này có thể được giải thích bởi nhiều lý do sau. Thứ nhất, các loại thuốc bảo vệ thực vật trong nghiên cứu, tuy đã bị cấm sử dụng hơn một thập kỷ, vẫn được phát hiện trong các mẫu nước mặt do chúng tồn tại và loại bỏ trong lũ lụt (Altenburger và cộng sự, 2015), thông qua sự khuếch tán, dòng chảy bề mặt và xói mòn đất^{53,54}. Thứ hai, tỷ lệ phát hiện thuốc bảo vệ thực vật dựa trên lấy mẫu lấy mẫu (grab sampling) cũng có thể bị ảnh hưởng bởi một số thông số giám sát bổ sung. Do tính di động thấp trong pha nước và tốc độ hấp phụ cao vào trầm tích, thuốc bảo vệ thực vật có hệ số phân chia octanol-nước cao (KOW) ít được phát hiện trong lấy mẫu⁶³. Phương pháp tiếp cận mẫu khác, bao gồm lấy mẫu trầm tích hoặc lấy mẫu thụ động (passive sampling) với những pha tiếp nhận, có thể được sử dụng cho các hợp chất ưa béo^{57,64}, và có thể phù hợp hơn để phát hiện thuốc bảo vệ thực vật có KOW cao một cách đáng tin cậy. Bundschuh và cộng sự, 2011; Müller và cộng sự, 2002; Petersen và cộng sự, 2012; Rabiet và cộng sự, 2010⁶⁵⁻⁶⁸ khuyến nghị rằng lấy mẫu theo tỷ lệ thời gian hoặc tỷ lệ lưu lượng tự động có thể cải thiện khả năng phát hiện thuốc bảo vệ thực vật vì mức độ phơi nhiễm cao nhất trong hoặc sau các sự kiện mưa bão.

Sự phân bố theo không gian của thuốc bảo vệ thực vật ở sông Mã và các phụ lưu

Sử dụng phân tích cụm (Cluster analysis, CA), các trạm lấy mẫu được phân nhóm dựa trên sự tương đồng/khác biệt về không gian của mười nồng độ thuốc bảo vệ thực vật trong nước bề mặt. Kết quả cho thấy rằng khi số lượng cụm tăng lên, hệ số Silhouette (SC) và tổng bình phương (SS) giảm (Hình 5). SC đạt đỉnh ở hai cụm, nhưng nó giảm mạnh ở ba cụm. Mặt khác, SS giảm từ từ theo số lượng cụm, giảm nhanh chóng khi số lượng cụm nhỏ hơn hai và từ từ khi số lượng cụm lớn hơn 2. Nghĩa là, khi số lượng cụm bằng 2, nó là một điểm khuỷu của đường cong SS. Sẽ thuận lợi hơn nếu chọn 2 cụm để phân tích cụm tiếp theo với SC lớn hơn và SS nhỏ hơn.

14 trạm mẫu được chia thành hai nhóm (Hình 6). Nhóm 2 bao gồm các vị trí lấy mẫu TH08 và TH18 nằm ở phần hạ lưu của sông Cauchay (một trong những phụ lưu của sông Mã) và sông Mã. Mười hai

trạm lấy mẫu còn lại trong Nhóm 1 được bố trí trên các kênh chính và ở hạ lưu của hai phụ lưu (3 trạm, Hình 1). Nồng độ thuốc bảo vệ thực vật ở nhóm 2 cao hơn so với nhóm 1 (xem Bảng 3) có thể được giải thích là do thuốc bảo vệ thực vật có thể có nguồn gốc từ các khu công nghiệp (TH08 gần khu công nghiệp Lễ Môn) và khu dân cư (TH18, thành phố chính của toàn vùng, thành phố Thanh Hóa, nằm ở đây) có thể thải ra một lượng các chất ô nhiễm này, gây ô nhiễm nước trong khu vực⁶⁹.

KẾT LUẬN

Theo kết quả nghiên cứu, nồng độ thuốc bảo vệ thực vật ở sông Mã và các sông nhánh ở tỉnh Thanh Hóa, Việt Nam không bị ảnh hưởng bởi tỷ lệ diện tích đất che phủ trong lưu vực. Tuy nhiên, chúng tôi đã đánh giá nồng độ thuốc bảo vệ thực vật tại sông Mã và các phụ lưu bằng kết quả phân nhóm và kết luận hai điểm TH08 (gần khu công nghiệp Lễ Môn) và TH18 (tại thành phố Thanh Hóa) có nồng độ thuốc bảo vệ thực vật bị cấm cao hơn các điểm khác. Điều này có thể được giải thích là do thuốc bảo vệ thực vật có thể xuất phát từ hai khu công nghiệp và khu dân cư này trong giai đoạn nghiên cứu.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn trường Đại học Thủ Dầu Một đã cấp tài trợ cho nghiên cứu này. Nhóm nghiên cứu cũng đánh giá cao Sở môi trường và tài nguyên tỉnh Thanh Hóa đã cung cấp dữ liệu tham chiếu trong quá trình nghiên cứu.

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả không có xung đột lợi ích với cá nhân hay tổ chức nào liên quan đến bài nghiên cứu

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

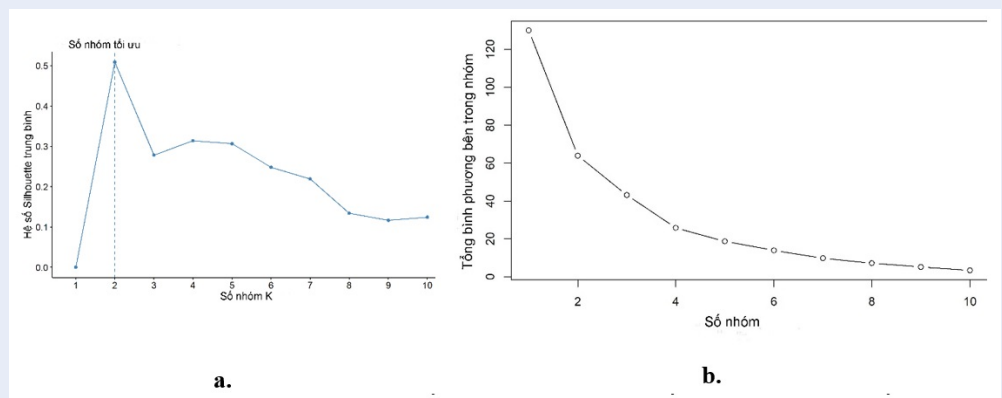
T.D.H.L: đóng góp vào việc thu thập dữ liệu, trích xuất dữ liệu; phân tích và giải thích dữ liệu, soạn thảo bài báo và sửa đổi bản thảo. L.H.P: đã giúp soạn thảo bản thảo và chỉnh sửa. Q.T.D: đã giúp soạn thảo bản thảo và chỉnh sửa. Tất cả các tác giả đã phê duyệt cuối cùng để xuất bản.

KINH PHÍ

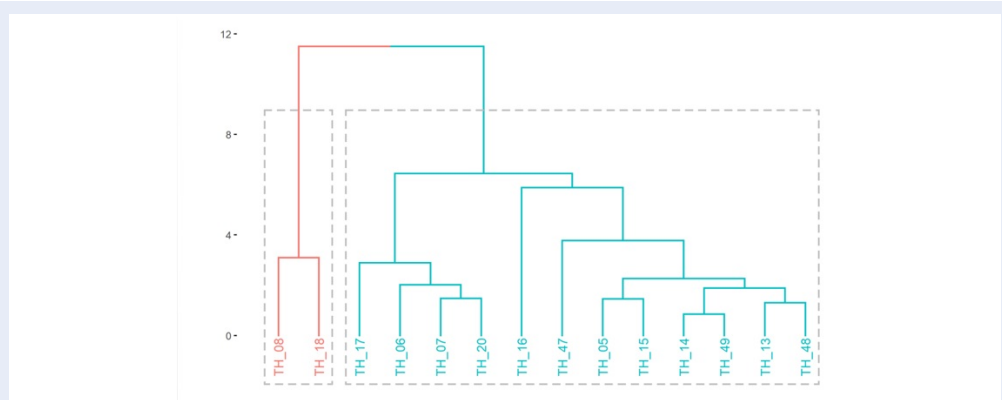
Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Thủ Dầu Một trong đề tài mã số DT.21.2-006.

PHỤ LỤC

Bảng 4, Hình 7 và 8.



Hình 5: Đường đứt nét màu xanh lam hiển thị hai cụm theo hệ số hình bóng (SC) và tổng bình phương (SS)



Hình 6: Biểu đồ phân cấp thể hiện 2 nhóm trạm quan trắc được nghiên cứu

Bảng 3: Nồng độ trung bình thuốc bảo vệ thực vật trong từng nhóm

Thuốc bảo vệ thực vật	Nhóm 1	Nhóm 2	Thuốc bảo vệ thực vật	Nhóm 1	Nhóm 2
2,4D	33.584	38.410	heptachor	0.006	0.007
aldrin/Dierin	0.003	0.004	lindan	0.035	0.038
BHC	0.009	0.011	malathion	0.048	0.057
chlordan	0.009	0.010	paraquat	60.323	73.356
endrin	0.007	0.008	parathion	0.0513	0.059

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Malaj E, von der Ohe PC, Grote M, Kühne R, Mondy CP, Usseglio-Polatera P et al. Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2014;111(26):9549-54; PMID: 24979762. Available from: <https://doi.org/10.1073/pnas.1321082111>.
2. Stone WW, Gilliom RJ, Ryberg KR. Pesticides in U.S. streams and rivers: occurrence and trends during 1992-2011. *Environ Sci Technol*. 2014;48(19):11025-30; PMID: 25209419. Available from: <https://doi.org/10.1021/es5025367>.
3. Government of Canada, PS, PC. Presence and levels of priority pesticides in selected Canadian aquatic ecosystems; 2011; Available from: <https://publications.gc.ca/site/eng/390077/publication.html>.
4. Schreiner VC, Szöcs E, Bhowmik AK, Vijver MG, Schäfer RB. Pesticide mixtures in streams of several European countries and the USA. *Sci Total Environ*. 2016;573:680-9; PMID: 27589819. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.163>.
5. Stehle S, Schulz R. Pesticide authorization in the EU-environment unprotected? *Environ Sci Pollut Res Int*. 2015;22(24):19632-47; PMID: 26276274. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5148-5>.
6. Szöcs E, Brinke M, Karaoglan B, Schäfer RB. Large scale risks

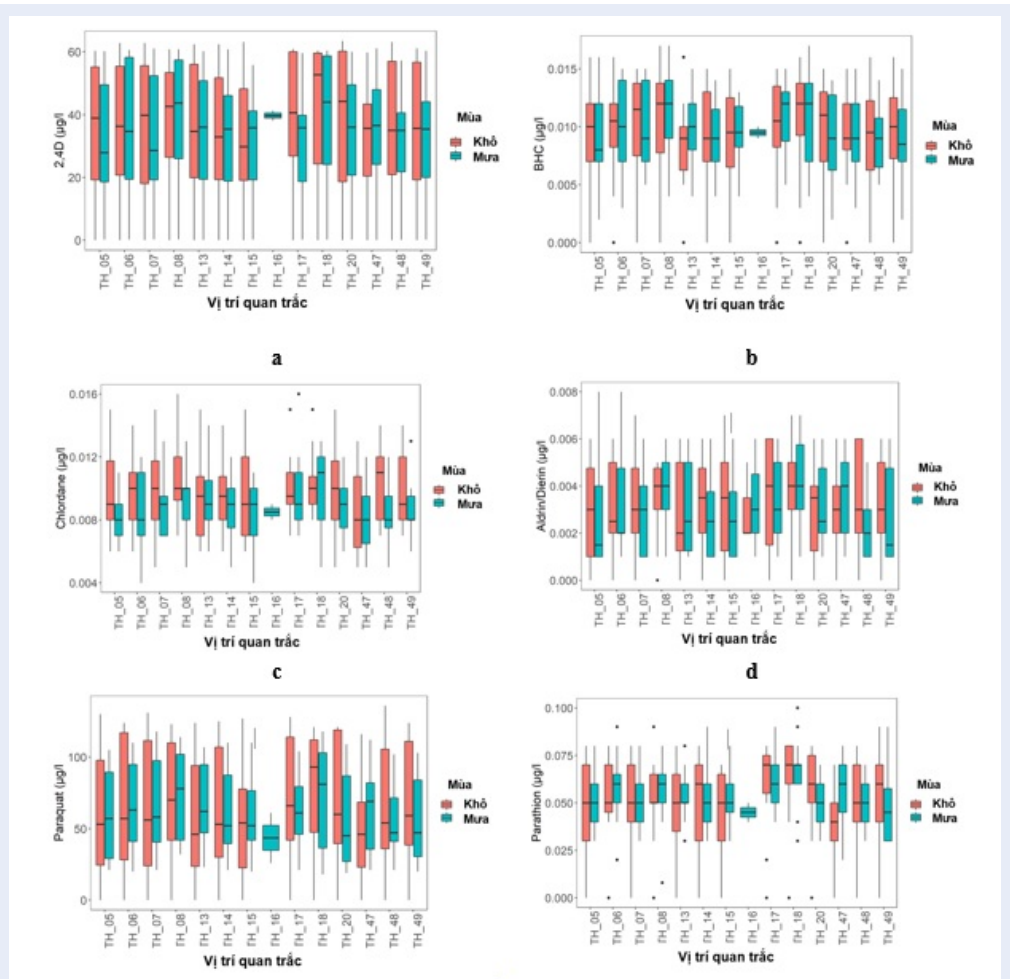
Bảng 4: Tải trọng của các biến trên các thành phần chính

	PC1	PC2	PC3
2,4D	-0.34876	-0.0135	0.239208
Aldrin/Dierin	-0.24424	0.015717	-0.65232
BHC	-0.36604	-0.03044	0.155793
Chlordane	-0.30765	-0.05026	-0.29003
Endrin	-0.34133	-0.01997	0.18893
Heptachor	-0.26335	0.00954	0.381867
Lindan	-0.35643	-0.00195	-0.00344
Paraquat	-0.35998	-0.02892	-0.19707
Parathion	-0.3063	0.063477	-0.20561
FR	0.042243	-0.52606	0.067808
GR	0.05089	-0.43751	-0.11138
RP	-0.13778	0.359881	0.181362
MR	0.00275	0.444098	0.108562
UB	0.163894	0.308147	-0.27387
WB	-0.05951	-0.31767	0.097659
Tỷ lệ phương sai	0.4542	0.1999	0.07612
Tỷ lệ tích lũy	0.4542	0.6541	0.73022

Chú thích: BR: Bareland (đất trống); CR: Crops (đất nông nghiệp); FO: Forests (đất rừng); GR: Grasslands (đất trồng cỏ); MR: Mangrove (đất ngập nước); UB: Urban and Built-up Lands (đất đô thị); WB: Water Bodies (mặt nước)

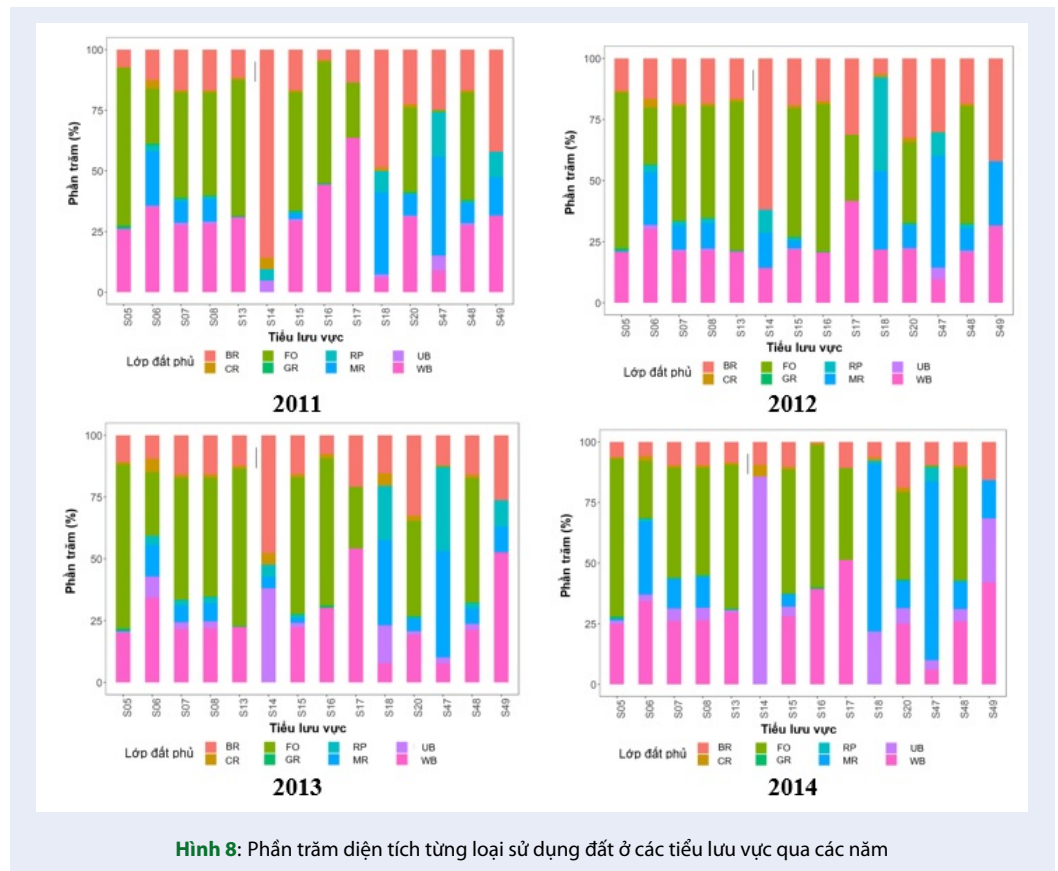
from agricultural pesticides in small streams. *Environ Sci Technol.* 2017;51(13):7378-85;PMID: 28594168. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00933>.

- Lindström B, Larsson M, Boye K, Gönçzi M, Kreuger J. Resultat från miljöövervakningen av bekämpningsmedel (växtskyddsmedel); 2015;.
- Rippy MA, Deletic A, Black J, Aryal R, Lampard JL, Tang JY et al. Pesticide occurrence and spatio-temporal variability in urban run-off across Australia. *Water Res.* 2017;115:245-55;PMID: 28284091. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.010>.
- Dores EFGC, Carbo L, Ribeiro ML, De-Lamonica-Freire EM. Pesticide levels in ground and surface waters of Primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil. *J Chromatogr Sci.* 2008;46(7):585-90;PMID: 18718132. Available from: <https://doi.org/10.1093/chromsci/46.7.585>.
- Hill MJ, Sayer CD, Wood PJ. When is the best time to sample aquatic macroinvertebrates in ponds for biodiversity assessment? *Environ Monit Assess.* 2016;188(3):194;PMID: 26920128. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5178-6>.
- Laabs V, Amelung W, Pinto AA, Wantzen M, da Silva CJ, Zech W. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the northeastern Pantanal basin, Brazil. *J Environ Qual.* 2002;31(5):1636-48;PMID: 12371181. Available from: <https://doi.org/10.2134/jeq2002.1636>.
- Lewis SE, Silburn DM, Kookana RS, Shaw M. Pesticide behavior, fate, and effects in the tropics: an overview of the current state of knowledge. *J Agric Food Chem.* 2016;64(20):3917-24;PMID: 27160796. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b01320>.
- Palma G, Sánchez A, Olave Y, Encina F, Palma R, Barra R. Pesticide levels in surface waters in an agricultural-forestry basin in Southern Chile. *Chemosphere.* 2004;57(8):763-70;PMID: 15488567. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.047>.
- Hasanuzzaman M, Rahman MA, Islam MS, Salam MA, Nabi MR. Pesticide residues analysis in water samples of Nagarpur and Satura Upazila, Bangladesh. *Appl Water Sci.* 2018;8(1):8;Available from: <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0655-4>.
- Panuwet P, Siriwong W, Prapamontol T, Ryan PB, Fiedler N, Robson MG et al. Agricultural pesticide management in Thailand: status and population health risk. *Environ Sci Policy.* 2012;17:72-81;PMID: 22308095. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2011.12.005>.
- FAO. Pesticide residues in food 2004 - Report 2004: report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Core Assessment Group on Pesticide Residues, Rome, Italy, 20-29 September 2004. Food and Agriculture Organization and WHO; 2004;.
- Van Hoi P, Mol A, Oosterveer P. State governance of pesticide use and trade in Vietnam. *NJAS Wageningen J Life Sci.* 2013;67(1):19-26;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.njas.2013.09.001>.
- Schulz R. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review. *J Environ Qual.* 2004;33(2):419-48;PMID: 15074794. Available from: <https://doi.org/10.2134/jeq2004.4190>.
- European Commission. Development, evaluation and implementation of a standardized fish-based assessment method for the ecological status of European rivers: a contribution to the water framework directive; 2015. European Commission; Available from: <https://cordis.europa.eu/project/id/>



Hình 7: Nồng độ các loại thuốc bảo vệ thực vật tại các trạm đo trong 2 mùa khô và mùa mưa.

- EVK1-CT-2001-00094.
20. Sebesvari Z, Le HTT, Van Toan P, Arnold U, Renaud FG. Agriculture and water quality in the Vietnamese Mekong Delta. In: Renaud FG, Kuenzer C, editors. *The Mekong Delta system*. Springer Netherlands; 2012. p. 331-61; Available from: https://doi.org/10.1007/978-94-007-3962-8_13.
 21. Lamers M, Anyusheva M, La N, Nguyen VV, Streck T. Pesticide pollution in surface- and groundwater by paddy rice cultivation: A case study from Northern Vietnam. *CLEAN Soil Air Water*. 2011;39(4):356-61; Available from: <https://doi.org/10.1002/clean.201000268>.
 22. Carvalho FP, Villeneuve JP, Cattini C, Tolosa I, Thuan DD, Nhan DD. Agrochemical and polychlorobiphenyl (PCB) residues in the Mekong River Delta, Vietnam. *Mar Pollut Bull*. 2008;56(8):1476-85; PMID: 18571205. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.04.042>.
 23. Toan PV, Sebesvári Z, Bläsing M, Rosendahl I, Renaud FG. Pesticide management and their residues in sediments and surface and drinking water in the Mekong Delta, Vietnam. *Sci Total Environ*. 2013;452-453:28-39; PMID: 23500396. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.026>.
 24. Thuy PT, Van Geluwe S, Nguyen V-A, Van der Bruggen B. Current pesticide practices and environmental issues in Vietnam: management challenges for sustainable use of pesticides for tropical crops in (South-East) Asia to avoid environmental pollution. *J Mater Cycles Waste Manag*. 2012;14(4):379-87; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0081-x>.
 25. Nguyễn TG, et al. Hiện trạng sử dụng thuốc bảo vệ thực vật tại xã Tân Thạnh. Huyện Thới Lai, Thành phố Cần Thơ. *Tạp chí Khoa học Tài nguyên và Môi trường* 100-110 (2020);
 26. Van HPV, Mol APJ, Oosterveer P, van den Brink PJ. Pesticide distribution and use in vegetable production in the Red River Delta of Vietnam. *Renew Agric Food Syst*. 2009;24(3):174-85; Available from: <https://doi.org/10.1017/S1742170509002567>.
 27. Hung DQ, Thiemann W. Contamination by selected chlorinated pesticides in surface waters in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere*. 2002;47(4):357-67; PMID: 11999611. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00342-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00342-3).
 28. Thi HN, Nguyen TPM, Nam H, Tung H, N. Paraquat in surface water of some streams in Mai Chau Province, the Northern Vietnam: concentrations, profiles, and human risk assessments. *J Chem*. 2018:e8521012; Available from: <https://doi.org/10.1155/2018/8521012>.
 29. Pham MH, Sebesvari Z, Tu BM, Pham HV, Renaud FG. Pesticide pollution in agricultural areas of Northern Vietnam: case study in Hoang Liet and Minh Dai communes. *Environ Pollut*. 2011;159(12):3344-50; PMID: 21920648. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.08.044>.



30. Cục thống kê tỉnh Thanh Hóa. Niên giám thống kê Thanh Hóa 2021. (Nhà xuất bản thống kê; 2021);

31. World B. Development projects. Vietnam Managing Natural Hazards Project; 2007; Available from: <https://projects.worldbank.org/en/projects-operations/project-detail/P118783>.

32. Breiman L. Random forests. *Mach Learn.* 2001;45(1):5-32; Available from: <https://doi.org/10.1023/A:1010933404324>.

33. Sở tài nguyên và Môi trường. Báo cáo hiện trạng môi trường tỉnh thanh hóa giai đoạn 2011-2015. 2015;.

34. Le TDH, Pham LH, Dinh QT, Hang NTT, Tran TAT. Rapid method for yearly LULC classification using Random Forest and incorporating time-series NDVI and topography: a case study of Thanh Hoa province, Vietnam. *Geocarto Int.* 2022;0:1-16; Available from: <https://doi.org/10.1080/10106049.2022.2123959>.

35. Holmgren P. Multiple flow direction algorithms for runoff modelling in grid based elevation models: an empirical evaluation. *Hydrol Processes.* 1994;8(4):327-34; Available from: <https://doi.org/10.1002/hyp.3360080405>.

36. European environment & agency. Digital elevation model over Europe (EU-DEM); Available from: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/eu-dem%E2%8C%AA>.

37. Metz M, Mitasova H, Harmon RS. Efficient extraction of drainage networks from massive, radar-based elevation models with least cost path search. *Hydrol Earth Syst Sci.* 2011;15(2):667-78; Available from: <https://doi.org/10.5194/hess-15-667-2011>.

38. Neteler M, Bowman MH, Landa M, Metz M. GRASS GIS: A multi-purpose open source GIS. *Environ Modell Softw.* 2012;31:124-30; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.11.014>.

39. Andrade Costa D, Soares de Azevedo JP, Dos Santos MA, Dos Santos Facchetti Vinhaes Assumpção R. R. Water quality assessment based on multivariate statistics and water quality index of a strategic river in the Brazilian Atlantic Forest. *Sci Rep.* 2020;10(1):22038; PMID: 33328517. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78563-0>.

40. Dutta S, Dwivedi A, Suresh Kumar M. Use of water quality index and multivariate statistical techniques for the assessment of spatial variations in water quality of a small river. *Environ Monit Assess.* 2018;190(12):718; PMID: 30426242. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10661-018-7100-x>.

41. Mitra S, Ghosh S, Satpathy KK, Bhattacharya BD, Sarkar SK, Mishra P et al. Water quality assessment of the ecologically stressed Hooghly River Estuary, India: A multivariate approach. *Mar Pollut Bull.* 2018;126:592-9; PMID: 28974303. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.053>.

42. Wang H, Liu C, Zang F, Yang J, Li N, Rong Z et al. Impacts of topography on the land cover classification in the Qilian Mountains, Northwest China. *Can J Remote Sens.* 2020;46(3):344-59; Available from: <https://doi.org/10.1080/07038992.2020.1801401>.

43. Alves DD, Riegel RP, de Quevedo DM, Osório DMM, da Costa GM, do Nascimento CA et al. Seasonal assessment and apportionment of surface water pollution using multivariate statistical methods: Sinos River, southern Brazil. *Environ Monit Assess.* 2018;190(7):384; PMID: 29884932. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6759-3>.

44. Rakotondrabe F, Ndam Ngoupayou JR, Mfonka Z, Rasolomanana EH, Nyangono Abolo AJ, Ako Ako A. Water quality assessment in the Bétaré-Oya gold mining area (East-Cameroon): multivariate Statistical Analysis approach. *Sci Total Environ.* 2018;610-611:831-44; PMID: 28826121. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.080>.

45. Shrestha S, Kazama F. Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan. *Environ Modell Softw*. 2007;22(4):464-75; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2006.02.001>.
46. Bhat SA, Meraj G, Yaseen S, Pandit AK. Statistical assessment of water quality parameters for pollution source identification in Sukhnag stream: an inflow stream of lake Wular (Ramsar site), Kashmir Himalaya. *J Ecosyst*. 2014;2014:1-18; Available from: <https://doi.org/10.1155/2014/898054>.
47. R Core Team. R: the R Project for Statistical Computing. Vienna: Foundation for Statistical Computing, Austria; 2021; Available from: <https://www.r-project.org/>.
48. Mckenna J. E. M. An enhanced cluster analysis program with bootstrap significance testing for ecological community analysis. *Environ Modell Softw*. 2003;18(3):205-20; Available from: [https://doi.org/10.1016/S1364-8152\(02\)00094-4](https://doi.org/10.1016/S1364-8152(02)00094-4).
49. Rousseeuw PJ. Silhouettes: A graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis. *J Comp Appl Math*. 1987;20:53-65; Available from: [https://doi.org/10.1016/0377-0427\(87\)90125-7](https://doi.org/10.1016/0377-0427(87)90125-7).
50. Xiong H, Wu J, Chen J. K-means clustering versus validation measures: A data-distribution perspective. *IEEE Trans Syst Man Cybern B*. 2009;39(2):318-31; PMID: 19095536. Available from: <https://doi.org/10.1109/TSMCB.2008.2004559>.
51. Du X, Shao F, Wu S, Zhang H, Xu S. Water quality assessment with hierarchical cluster analysis based on Mahalanobis distance. *Environ Monit Assess*. 2017;189(7):335; PMID: 28612334. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6035-y>.
52. Tan P, Steinbach M, Kumar V. Introduction to data mining. In: *Cluster analysis: basic concepts and algorithms*. Boston: Addison-Wesley;
53. Abbasi Y, Mannaerts CM, Makau W. Modeling pesticide and sediment transport in the Malewa River Basin (Kenya) using SWAT. *Water*. 2019;11(1):87; Available from: <https://doi.org/10.3390/w11010087>.
54. Long R, Fulton A, Hanson B. Protecting surface water from sediment-associated pesticides in furrow-irrigated crops. doi: 10.3733/ucanr.8403. (University of California. *Agric Nat Resour*. 2010); Available from: <https://doi.org/10.3733/ucanr.8403>.
55. Kruć-Fijałkowska R, Dragon K, Drożdżyński D, Górski J. Seasonal variation of pesticides in surface water and drinking water wells in the annual cycle in western Poland, and potential health risk assessment. *Sci Rep*. 2022;12(1):3317; PMID: 35228621. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07385-z>.
56. Neumann M, Schulz R, Schäfer K, Müller W, Mannheller W, Liess M. The significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams. *Water Res*. 2002;36(4):835-42; PMID: 11848353. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00310-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00310-4).
57. Moschet C, Vermeirssen ELM, Seiz R, Pfefferli H, Hollender J. Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface waters using passive sampling. *Water Res*. 2014;66:411-22; PMID: 25240608. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.032>.
58. Wittmer IK, Bader HP, Scheidegger R, Singer H, Lück A, Hanke I et al. Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water Res*. 2010;44(9):2850-62; PMID: 20188390. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.030>.
59. Struger J, Grabuski J, Cagampan S, Sverko E, McGoldrick D, Marvin CH. Factors influencing the occurrence and distribution of neonicotinoid insecticides in surface waters of southern Ontario, Canada. *Chemosphere*. 2017;169:516-23; PMID: 27894057. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.036>.
60. Gao J, Liu L, Liu X, Lu J, Zhou H, Huang S et al. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides - lindane, p,p'-DDT, and heptachlor epoxide - in surface water of China. *Environ Int*. 2008;34(8):1097-103; PMID: 18508123. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.03.011>.
61. Kim YS, Eun H, Katase T, Fujiwara H. Vertical distributions of persistent organic pollutants (POPs) caused from organochlorine pesticides in a sediment core taken from Ariake bay, Japan. *Chemosphere*. 2007;67(3):456-63; PMID: 17109925. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.063>.
62. Poolpak T, Pokethitiyook P, Kruatrachue M, Arjarasirikoon U, Thanwanit N. Residue analysis of organochlorine pesticides in the Mae Klong river of Central Thailand. *J Hazard Mater*. 2008;156(1-3):230-9; PMID: 18258355. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.078>.
63. Domagalski JL, Weston DP, Zhang M, Hladik M. Pyrethroid insecticide concentrations and toxicity in streambed sediments and loads in surface waters of the San Joaquin valley, California, USA. *Environ Toxicol Chem*. 2010;29(4):813-23; PMID: 20821510. Available from: <https://doi.org/10.1002/etc.106>.
64. Schäfer RB, Gerner N, Kefford BJ, Rasmussen JJ, Beketov MA, de Zwart D et al. How to characterize chemical exposure to predict ecologic effects on aquatic communities? *Environ Sci Technol*. 2013;47(14):7996-8004; PMID: 23763297. Available from: <https://doi.org/10.1021/es4014954>.
65. Bundschuh M, Pierstorff R, Schreiber WH, Schulz R. Positive effects of wastewater ozonation displayed by in situ bioassays in the receiving stream. *Environ Sci Technol*. 2011;45(8):3774-80; PMID: 21361319. Available from: <https://doi.org/10.1021/es104195h>.
66. Müller K, Bach M, Hartmann H, Spittler M, Frede HG. Point- and nonpoint-source pesticide contamination in the Zwester ohm catchment, Germany. *J Environ Qual*. 2002;31(1):309-18; PMID: 11837435. Available from: <https://doi.org/10.2134/jeq2002.3090>.
67. Petersen J, Grant R, Larsen SE, Blicher-Mathiesen G. Sampling of herbicides in streams during flood events. *J Environ Monit*. 2012;14(12):3284-94; PMID: 23152196. Available from: <https://doi.org/10.1039/c2em30771e>.
68. Rabiet M, Margoum C, Gouy V, Carlier N, Coquery M. Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment—effect of sampling frequency. *Environ Pollut*. 2010;158(3):737-48; PMID: 19892447. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.014>.
69. Nowell LH, Norman JE, Moran PW, Martin JD, Stone WW. Pesticide Toxicity Index-A tool for assessing potential toxicity of pesticide mixtures to freshwater aquatic organisms. *Sci Total Environ*. 2014;476-477:144-57; PMID: 24463251. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.088>.

Land use influencing the pesticides concentration in Ma river and its tributaries in Thanh Hoa province

Trong Dieu Hien Le^{1,*}, Luan Hong Pham², Quang Toan Dinh³, Nguyen Duong Tu⁴



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

Surface water frequently contains pesticide residues, which could be a hazard to freshwater ecosystems and biodiversity. Pesticides can enter waters through a number of different pathways, but concentrations are runoff from irrigation or precipitation. This study presents an investigation of banned pesticides used across the range of land use in catchments of the Ma river and its tributaries in Thanh Hoa province, Vietnam in period of time 2011-2015. Applying principal component analysis (PCA), we investigated the relationship between specific pesticides and land use. Besides, the method of aggregating monitoring locations known as cluster analysis (CA) has also been applied in this study. All ten banned pesticides including eight insecticides (aldrin/dierin, BHC, chlordane, endrin, heptachlor, lindan, malathion, and parathion) and two herbicides (2,4D and paraquat) studied still occur in surface water due to their persistence and remobilization during floods, runoff and not presumably influenced by the fraction of land uses area in the catchments. Clustering results revealed banned pesticides still occurs in some areas.

Key words: pesticides, land use, principal component analysis, cluster analysis

¹Faculty of Resources & Environment, University of Thu Dau Mot, 06 Tran Van On street, Thu Dau Mot City, Binh Duong, Viet Nam

²Viet Nam National University Ho Chi Minh City, Linh Trung Ward, Thu Duc City, Ho Chi Minh City, Viet Nam

³Department of Science and Technology of Thanh Hoa, Thanh Hoa 400570, Vietnam

⁴Program of Architect, Faculty of Architect, University of Thu Dau Mot, 06 Tran Van On street, Thu Dau Mot City, Binh Duong, Viet Nam

Correspondence

Trong Dieu Hien Le, Faculty of Resources & Environment, University of Thu Dau Mot, 06 Tran Van On street, Thu Dau Mot City, Binh Duong, Viet Nam

Email: hienltd@tdmu.edu.vn

History

- Received: 04-12-2022
- Accepted: 16-3-2023
- Published: 15-5-2023

DOI : <https://doi.org/10.32508/stdjsee.v7i1.723>



Cite this article: Le TDH, Pham LH, Dinh QT, Tu ND. Land use in luencing the pesticides concentration in Ma river and its tributaries in Thanh Hoa province. *Sci. Tech. Dev. J. - Sci. Earth Environ.*; 2023, 7(1):619-632.