

Khảo sát, đánh giá sự phân bố hàm lượng các kim loại nặng trong nước và trầm tích hệ thống sông Đáy

Nguyễn Kim Thùy

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên; Khoa Hóa học

Chuyên ngành : Hóa phân tích; Mã số: 60 44 29

Người hướng dẫn: PGS.TS. Tạ Thị Thảo

Năm bảo vệ: 2011

Abstract. Tổng quan về lưu vực sông Đáy; hệ số phân bố của các kim loại nặng; độc tính kim loại nặng; các phương pháp phân tích kim loại nặng; phương pháp xử lý mẫu nước và trầm tích. Nghiên cứu các mẫu nước, mẫu chất rắn lơ lửng và mẫu trầm tích đáy tại các địa điểm nằm trên lưu vực sông Đáy. Phân tích xác định tổng hàm lượng kim loại nặng trong pha lỏng, chất rắn lơ lửng và trầm tích đáy bằng phương pháp phân tích ICP – MS trên cơ sở tối ưu hóa các điều kiện đo và đánh giá phương pháp phân tích. Phân tích mẫu thực tế lấy tại các địa điểm thuộc lưu vực sông Đáy để đánh giá mức độ ô nhiễm, qua đó sử dụng phương pháp phân tích thống kê đa biến đánh giá mối tương quan về mức độ ô nhiễm kim loại nặng trong mẫu nước và trầm tích tại khu vực này. Từ kết quả phân tích hàm lượng các kim loại nặng ở pha lỏng (mẫu nước) và pha rắn (mẫu chất rắn lơ lửng) xác định hệ số phân bố của các kim loại nặng vào 2 pha. Ứng dụng công nghệ GIS kết hợp phân tích đa biến để biểu diễn mức hàm lượng các kim loại nặng trên lưu vực sông Đáy đồng thời đánh giá mức độ lan truyền ô nhiễm.

Keywords. Hóa phân tích; Kim loại nặng; Nguồn nước; Sông Đáy

Content.

Lưu vực sông Đáy nằm ở phía Tây – Nam của đồng bằng Bắc Bộ, đây là một trong những lưu vực sông quan trọng của nước ta. Lưu vực sông trải trên diện tích hành chính của 5 tỉnh, thành phố (Hòa Bình, Hà Nội, Nam Định, Hà Nam, Ninh Bình) gồm một phần Thủ đô Hà Nội. Những năm gần đây, nền kinh tế - xã hội của các tỉnh thành này đang trên đà khởi sắc, tốc độ phát triển tăng một cách đáng kể. Tốc độ công nghiệp hóa, đô thị hóa này đã có tác dụng thúc đẩy mạnh mẽ sự phát triển của nền kinh tế nhưng mặt trái của nó là việc ảnh hưởng đến môi trường của khu vực nói chung cũng như của lưu vực sông Đáy nói riêng. Chất lượng nước của các con sông nhìn chung đã bị ô nhiễm và ở một vài khu vực sông đã bị ô nhiễm nghiêm trọng.

Tại các con sông của Việt Nam, đặc biệt là ở vùng châu thổ sông Hồng (trong đó có lưu vực sông Đáy), chất rắn lơ lửng trong cột nước là rất lớn, kéo theo hàm lượng kim loại vết trong pha hạt tăng nên rất dễ gây ra hiện tượng tái lơ lửng. Do vậy, việc nghiên cứu sự phân bố của kim loại nặng là cần thiết để có thể hiểu được sự phân tán, sự chuyển đổi, và quá trình làm giàu thêm của các kim loại nặng trong môi trường nước của lưu vực sông Đáy. Một đặc điểm riêng của nước mặt tại lưu vực sông Đáy nói riêng và của Việt Nam nói chung là do tốc độ đô thị hóa nhanh mà không có sự phát triển tương xứng trong việc xử lý nước thải, nước thải không được xử lý mà thải trực tiếp ra các sông. Điều này cũng ảnh hưởng lớn đến sự phân bố của các kim loại trong nước. Thêm vào đó, do sự bùng nổ kinh tế của nước ta, các kim loại nặng sinh ra trong các hoạt động công nghiệp (như ngành mạ kim loại...) ngày càng nhiều; điều đó rất dễ dẫn đến sự tích lũy kim loại nặng trong nước và chất rắn lơ lửng. Vì vậy, việc nghiên cứu sự phân bố kim loại nặng trong nước, trong chất rắn lơ lửng và trầm tích là rất cần thiết.

Trong bản luận văn này, với đối tượng phân tích là hàm lượng các kim loại nặng trong các mẫu nước, chất lơ lửng và trầm tích lấy tại 10 địa điểm thuộc lưu vực sông Đáy được xác định theo phương pháp quang phổ khối plasma cao tần cảm ứng (ICP – MS). Số liệu hàm lượng các kim loại nặng có trong các đối tượng mẫu nghiên cứu được xử lý theo phương pháp thống kê đa biến (multivariate analysis) để đánh giá nguồn gốc, sự phân bố hàm lượng kim loại nặng và ứng dụng hệ thống thông tin địa lý (Geographic Information System – GIS) để đánh giá nguồn phát sinh, sự lan truyền, quản lý ô nhiễm tại lưu vực sông Đáy.

Lưu vực sông Nhuệ - sông Đáy có diện tích tự nhiên 7.665km² trải trên diện tích hành chính của 5 tỉnh, thành phố (Hà Bình, Hà Nội, Nam Định, Hà Nam, Ninh Bình) gồm một phần Thủ đô Hà Nội, có 5 thành phố là Hà Nam, Nam Định, Ninh Bình và Hòa Bình, 43 thị xã và thị trấn, 44 quận huyện và hơn 990 xã phường. Dân số trong lưu vực khoảng 10.340.100 người.

Hiện nay, sông Nhuệ và sông Đáy đã bị ô nhiễm do nguồn thải của các khu công nghiệp, khu dân cư tập trung của các tỉnh trong lưu vực xả xuống sông. Theo số liệu thống kê các tỉnh năm 2007, số các nhà máy, xí nghiệp đóng trên lưu vực là 156.259 cơ sở (Hà Nội 74.493, Hà Nam 22.700, Nam Định 36.000, Ninh Bình 21.466

và Hòa Bình 1.600 cơ sở). Ngoài ra các khu dân cư tập trung, các đô thị thải ra lượng nước sinh hoạt khoảng 722.000 m³/ngày đêm ra lưu vực và hơn 450 làng nghề, hơn 100 cơ sở cá thể sản xuất nhỏ lẻ hàng ngày thải nước thải, chất thải rắn mang nhiều thành phần độc hại qua hệ thống kênh mương đổ vào hệ thống sông Đáy. Theo các kết quả nghiên cứu và quan trắc của các cơ quan chuyên môn, lưu vực sông Đáy trong những năm gần đây đang xuất hiện nhiều điểm nóng về ô nhiễm môi trường.

Có nhiều nguồn nước thải gây ô nhiễm lưu vực sông Đáy. Các nguồn gây ô nhiễm gồm: nước thải sinh hoạt, nước thải y tế, nước thải công nghiệp, nước thải nông nghiệp và nước thải của các làng nghề...

Trong quá trình vận chuyển của kim loại trong nước tự nhiên, có nhiều quá trình vật lý, hóa học và sinh học xảy ra như sự hòa tan, kết tủa, hấp thụ và giải hấp khỏi chất lơ lửng, tạo phức với các tác nhân hữu cơ cũng như vô cơ, đi vào trong cơ thể các sinh vật trong nước hoặc thoát ra khỏi môi trường nước qua quá trình kết tủa/sa lắng của các chất lơ lửng. Do đó hàm lượng kim loại nặng trong nước tự nhiên luôn bị ảnh hưởng chủ yếu của quá trình vận chuyển này.[37]

Trong nước, kim loại nặng tồn tại ở hai pha là pha rắn và pha lỏng. Người ta thường sử dụng hệ số phân bố K_d để biểu diễn sự phân bố giữa hai pha: pha rắn và pha lỏng.

Nhiều nghiên cứu đã khẳng định rằng biến đổi của hàm lượng kim loại trong nước mặt chịu ảnh hưởng bởi quá trình hấp thụ lên chất rắn lơ lửng. Trong điều kiện sông nước đồng bằng ở Việt Nam – nơi có hàm lượng phù sa cao thì vai trò của chất rắn lơ lửng (phù sa) đến biến đổi của kim loại nặng trong cột nước là cực kỳ quan trọng. Quá trình sa lắng và bồi lấp của các chất hòa tan bị hấp thụ lên trầm tích và các quá trình chính hình thành việc loại bỏ các kim loại nặng khỏi cột nước, còn các quá trình tái lắng (resuspension) của trầm tích bị ô nhiễm đi cùng với quá trình giải hấp là những quá trình chính làm tăng hàm lượng kim loại nặng trong nước.

Theo nhiều nghiên cứu đã được công bố thì hệ số phân bố chịu ảnh hưởng chủ yếu vào hàm lượng chất rắn lơ lửng (SS), và do sông Đáy còn chịu ô nhiễm bởi chất thải sinh hoạt nên hàm lượng chất hữu cơ cao cũng gây ra những ảnh hưởng nhất định

tới sự phân bố kim loại nặng giữa 2 pha: lỏng – rắn, ngoài ra hệ số phân bố cũng chịu ảnh hưởng của các điều kiện hóa lý như pH, độ muối và nhiệt độ.

Có nhiều yếu tố có thể ảnh hưởng đến tương tác của kim loại nặng với pha rắn như tính chất hóa, lý của kim loại, thành phần của bề mặt chất rắn và môi trường lỏng liên kết hai thành phần này. Bằng cách tìm hiểu những yếu tố này có thể rút ra được các kết luận về ảnh hưởng của quá trình hấp thu lên quá trình phân bố của kim loại nặng trong môi trường nước.

Các nghiên cứu đã cho thấy rằng hàm lượng kim loại trong trầm tích phụ thuộc vào thành phần khoáng hóa của trầm tích. Do vậy trầm tích tại cùng một chỗ nhưng có thành phần cỡ hạt, hàm lượng chất rắn lơ lửng khác nhau sẽ có hàm lượng kim loại nặng khác nhau. Thông thường, thành phần khoáng hóa của trầm tích có liên quan đến cỡ hạt. Đối với nghiên cứu kim loại nặng, trầm tích có cỡ hạt nhỏ sẽ tích tụ được nhiều kim loại hơn và do vậy có ý nghĩa hơn trong nghiên cứu.

Các hợp chất hữu cơ có trong nước ảnh hưởng đến trạng thái hóa học cũng như khả năng phản ứng của kim loại nặng trong nước tự nhiên.

Các chất hữu cơ có khả năng: tạo phức với kim loại và làm tăng độ tan của kim loại, hoặc can thiệp vào phân bố dạng oxy hóa và dạng khử của kim loại. Chất hữu cơ cũng có thể làm giảm độc tính của kim loại và can thiệp vào quá trình ảnh hưởng của kim loại tới chu trình sống của các động – thực vật thủy sinh. Nó cũng ảnh hưởng đến quá trình kim loại hấp thu lên các chất lơ lửng, ảnh hưởng đến độ bền của các dạng huyền phù có chứa kim loại. Lực liên kết giữa ion kim loại và hợp chất hữu cơ dạng tan, dạng huyền phù hay dạng hạt trải từ hấp phụ vật lý yếu (các ion dễ dàng bị thay thế) đến gắn chặt bằng liên kết hóa học.

Có 3 cơ chế chính tạo ra các chất liên kết kim loại – hữu cơ trong trầm tích:

- Phản ứng giữa ion kim loại và phối tử hữu cơ trong dung dịch tạo ra một hợp chất có thể kết tủa hoặc hấp phụ lên chất có xu hướng sa lắng.

- Tham gia vào quá trình hình thành của sinh vật có xu hướng sa lắng.

- Hấp thụ lên các phân tử trầm tích có nguồn gốc hòa tan của khoáng bởi nước tự nhiên có chứa các phối tử hữu cơ.

Giữa chất hữu cơ và nồng độ kim loại có sự tương hỗ với nhau. Chất hữu cơ hòa tan trong nước có thể giúp giải phóng các ion kim loại đang hấp thụ trên trầm tích đáy và ngược lại, các chất hữu cơ hấp thụ trên trầm tích có thể thu hồi các ion kim loại đang nằm trong dung dịch.

Đối tượng nghiên cứu trong bản luận văn này là các mẫu nước, mẫu chất rắn lơ lửng và mẫu trầm tích đáy tại các địa điểm nằm trên lưu vực sông Đáy.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu bao gồm:

- Phân tích xác định tổng hàm lượng kim loại nặng trong pha lỏng, chất rắn lơ lửng và trầm tích đáy bằng phương pháp phân tích ICP – MS trên cơ sở tối ưu hóa các điều kiện đo và đánh giá phương pháp phân tích.

- Phân tích mẫu thực tế lấy tại các địa điểm thuộc lưu vực sông Đáy để đánh giá mức độ ô nhiễm, sau đó sử dụng phương pháp phân tích thống kê đa biến đánh giá mối tương quan về mức độ ô nhiễm kim loại nặng trong mẫu nước và trầm tích tại khu vực này.

- Từ kết quả phân tích hàm lượng các kim loại nặng ở pha lỏng (mẫu nước) và pha rắn (mẫu chất rắn lơ lửng) xác định hệ số phân bố của các kim loại nặng vào 2 pha.

- Ứng dụng công nghệ GIS kết hợp phân tích đa biến để biểu diễn mức hàm lượng các kim loại nặng trên lưu vực sông Đáy đồng thời đánh giá mức độ lan truyền ô nhiễm.

Quá trình nghiên cứu và thực hiện luận văn, chúng tôi đã thu được những kết quả sau:

1. Chọn được các điều kiện phân tích thích hợp 11 kim loại nặng là Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb theo phương pháp khối phổ dùng nguồn cảm ứng cao tần plasma (ICP – MS). Hệ thống khối phổ plasma cảm ứng ICP-MS có độ nhạy và độ chọn lọc rất cao nhưng cũng là một thiết bị phức tạp và có rất nhiều thông số ảnh hưởng đến phép đo. Các thông số này cần được nghiên cứu và tối ưu. Công suất

nguồn nguồn phát cao tần RF, lưu lượng khí Nebulizer (LLKM), thể thấu kính ion là những yếu tố có ảnh hưởng lớn đến độ nhạy và độ chọn lọc của phép đo ICP-MS khi sử dụng chế độ Dual Detector.

Với mục đích xác định đồng thời lượng vết và siêu vết 11 ion kim loại nặng trong mẫu nước bằng phương pháp ICP-MS thì việc khảo sát ảnh hưởng của công suất nguồn RF, lưu lượng khí mang (LLKM) và thể thấu kính ion là rất cần thiết. Ngoài ba thông số quan trọng đó thì độ sâu mẫu, thể quét phổ trong trường tứ cực, số lần quét khối cũng được khảo sát. Tiến hành tối ưu các thông số này ở chế độ tự động sử dụng dung dịch hỗn hợp 11 nguyên tố Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb nồng độ 5ng/ml (ppb) và Hg 2ppb, Fe 10ppb trong HNO₃ 2%. Đã xây dựng được 11 đường chuẩn để xác định hàm lượng các kim loại nặng, các đường chuẩn đều có R~1 và cắt qua gốc tọa độ. Đã xác định được các giá trị LOD, LOQ cho từng kim loại. Các kết quả khảo sát chỉ ra rằng, phép đo ICP-MS có giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng thấp, khoảng tuyến tính rộng và độ chính xác cao. Vì thế ICP-MS là một phương pháp rất tốt để phân tích lượng vết các kim loại nặng trong mẫu môi trường.

2. Xác định được hàm lượng kim loại nặng trong các mẫu nước, mẫu chất rắn lơ lửng và mẫu trầm tích (bùn đáy sông) tại các địa điểm thuộc lưu vực sông Đáy.

Hàm lượng các kim loại nặng trong mẫu nước bề mặt của các địa điểm trên lưu vực sông Đáy có sự khác nhau giữa các lần lấy mẫu. Tuy nhiên, nhìn chung, hàm lượng các kim loại nặng trong các mẫu nước tại các địa điểm thuộc lưu vực sông Đáy có xu hướng chung là: có sự chênh lệch lớn giữa mùa mưa và mùa khô; hàm lượng kim loại nặng vào mùa khô cao hơn vào mùa mưa bởi vào mùa mưa nước sông đã bị pha loãng do nước mưa; hàm lượng Fe và Mn là cao nhất và hàm lượng Cd trong nước rất nhỏ. Căn cứ vào giới hạn mức nồng độ các kim loại nặng trong nước mặt ở bảng trên, chúng tôi nhận thấy hàm lượng các kim loại nặng trong pha lỏng của các mẫu nước bề mặt tại các địa điểm thuộc lưu vực sông Đáy vẫn thấp hơn các giá trị giới hạn nhiều lần.

Hàm lượng kim loại nặng trong chất rắn lơ lửng không có quy luật rõ ràng giữa mùa mưa và mùa khô nhưng hầu hết hàm lượng các kim loại nặng trong pha lơ lửng vào mùa mưa lớn hơn vào mùa khô bởi vì vào mùa khô, chế độ dòng nước của lưu vực sông Đáy khá ổn định nên các hạt lơ lửng có khả năng sa lắng xuống lớp trầm tích đáy.

Nhìn chung, các kết quả phân tích hàm lượng các kim loại nặng có độ tán mạn lớn.

Kết quả phân tích cho thấy, trong các mẫu trầm tích tại các địa điểm thuộc lưu vực sông Đáy có hàm lượng các kim loại nặng khá cao. Sơ bộ có thể dự đoán: nhóm các nguyên tố như Fe, Mn, Cu, Zn là thành phần tự nhiên trong trầm tích, đất và trong vỏ Trái đất, còn các nguyên tố có độc tính cao như As, Hg, Pd, Cd, Cr là các nguyên tố có thể lan truyền trong pha lỏng, được tích tụ, làm giàu sau đó sa lắng xuống trầm tích của lưu vực sông. Dựa vào tiêu chuẩn chất lượng trầm tích về kim loại nặng của *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng đất* (QCVN) cho thấy hàm lượng các kim loại nặng trong mẫu trầm tích tại các địa điểm thuộc lưu vực sông Đáy đã vượt quá ngưỡng cho phép nhiều lần. Đặc biệt, hàm lượng As đã vượt quá ngưỡng cho phép 11 – 186 lần, có thể do trong trầm tích sông Đáy chứa hàm lượng sắt oxit lớn, hấp phụ As và giữ As lại trong trầm tích. Điều này cũng có thể giải thích lý do tại sao hàm lượng As trong nước nhỏ. Tuy nhiên, để đánh giá chính xác sự xuất hiện đặc trưng về hàm lượng và nguồn gốc phát tán của các nguyên tố này cần sử dụng phân tích phương sai và phân tích thống kê đa biến.

3. Phương pháp phân tích phương sai đa biến (MANOVA) được dùng để đánh giá ảnh hưởng có nghĩa thống kê hay không của các biến đến nhiều hàm hồi qui có môi tương quan tuyến tính lẫn nhau do các yếu tố là thời gian lấy mẫu (theo đợt) và địa điểm lấy mẫu dựa trên việc đánh giá kết quả phân tích hàm lượng của 11 kim loại nặng có trong các mẫu nước, mẫu chất rắn lơ lửng và mẫu trầm tích của 10 địa điểm thuộc lưu vực sông Đáy. Các kết quả thu được khi xét MANOVA của hàm lượng các kim loại theo địa điểm ta có $P < 0,05$ chứng tỏ địa điểm lấy mẫu có ảnh hưởng đáng kể đến hàm lượng các kim loại nặng trong pha lỏng. Mặt khác, giá trị MANOVA theo các đợt lấy mẫu cũng có các trị số $P = 0,000 < 0,05$ chứng tỏ yếu tố này cũng có ảnh hưởng đến hàm lượng các kim loại nặng trong pha lỏng. Các kết quả thu được khi xét MANOVA của hàm lượng các kim loại theo địa điểm ta có các trị số $P < 0,05$ chứng tỏ địa điểm lấy mẫu có ảnh hưởng đến hàm lượng các kim loại nặng trong chất rắn lơ lửng nhưng giá trị MANOVA theo các đợt lấy mẫu có các trị số $P = 0,000 < 0,05$ chứng tỏ yếu tố này có ảnh hưởng đáng kể đến hàm lượng các kim loại nặng. Các kết quả thu được khi xét MANOVA của hàm lượng các kim loại theo địa điểm ta có các

trị số $P = 0,000 < 0,05$ chứng tỏ địa điểm lấy mẫu có ảnh hưởng đến hàm lượng các kim loại nặng trong trầm tích đáy nhưng giá trị MANOVA theo các đợt lấy mẫu có các trị số $P > 0,05$ chứng tỏ yếu tố này không có ảnh hưởng đến hàm lượng các kim loại nặng trong mẫu trầm tích. Nói cách khác, do sự có mặt các kim loại nặng trong trầm tích là sự lắng đọng và tích tụ lâu dài nên giữa các đợt lấy mẫu theo mùa trong cùng năm đã không cho thấy sự khác nhau về hàm lượng các kim loại nặng tại cùng địa điểm lấy mẫu

Sử dụng phương pháp phân tích thống kê đa biến, bước đầu chúng tôi đã xác định được nguồn gây ô nhiễm kim loại nặng trong trầm tích (bùn đáy sông), trong mẫu nước như sau:

Đối với mẫu nước sự phân bố hàm lượng các kim loại có thể chia thành các nhóm và nhận sơ bộ được nguồn gốc phát tán các kim loại Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Hg, Pb là những nguyên tố có sẵn trong nước tự nhiên. Nguyên tố Cu có nguồn gốc từ sơn chống thấm dùng cho tàu thuyền, nguyên tố Cd có nguồn gốc từ các điện cực dùng trên tàu thuyền.

Đối với mẫu chất rắn lơ lửng và mẫu trầm tích thì các nguyên tố As, Cd, Zn, Pb, Ni, Cr có cùng nguồn gốc lan truyền vào thành phần lơ lửng và trầm tích lưu vực sông Đáy. Các nguyên tố: As, Cd, Zn, Pb, Ni, Cr được phát tán ra môi trường từ nguồn thải của các nhà máy, xí nghiệp, từ bề mặt kim loại ... Còn các nguyên tố khác: Fe, Hg ở các nhóm có đặc tính khác nhau thể hiện chúng có nguồn gốc khác nhau.

4. Đã tính toán được hệ số phân bố của các kim loại nặng trong cột nước. Qua các kết quả tính toán sơ bộ về hệ số phân bố của các kim loại nặng tại các địa điểm thuộc lưu vực sông Đáy có thể thấy tại hầu hết các địa điểm, $\log K_d$ của As là thấp nhất. Một số kim loại như Pb và Hg thường có hệ số phân bố cao hơn, bởi vì trong điều kiện môi trường bình thường, một phần lớn lượng Hg, Pb sẽ được liên kết với các hạt lơ lửng (60 – 80%). Tại hầu hết các địa điểm thuộc lưu vực sông Đáy đều có hệ số phân bố của Fe khá cao. Qua các kết quả tính toán sơ bộ về hệ số phân bố của các kim loại nặng tại các địa điểm thuộc lưu vực sông Đáy có thể thấy tại hầu hết các địa điểm, $\log K_d$ của As là thấp nhất. Điều đó có thể được giải thích là do As là kim loại có nhiều số oxi hóa nên trong điều kiện oxi hóa thấp trong các khu vực bị ô nhiễm có thể làm tăng khả năng khử và do đó hòa tan hơn trong khi lại làm giảm khả năng oxi hóa nên

As bị kết tủa lại và do đó làm giảm hệ số phân bố của nguyên tố này [36]. Mặt khác, một số kim loại như Pb và Hg thường có hệ số phân bố cao hơn, bởi vì trong điều kiện môi trường bình thường, một phần lớn lượng Cu, Hg, Cr, Ni, Pb sẽ được liên kết với các hạt lơ lửng (60 – 80%). Tại hầu hết các địa điểm thuộc lưu vực sông Đáy đều có hệ số phân bố của Fe khá cao, điều này có thể giải thích do trầm tích lưu vực sông này có chứa khá nhiều sắt oxit và sắt cũng là một nguyên tố phổ biến của vỏ Trái Đất.

Các kết quả thu được cao hơn so với các kết quả đã công bố trên thế giới [21]. Trên thực tế, khi tính hàm lượng trong pha rắn sẽ gồm cả phần kim loại trong phần chất rắn lơ lửng và trong trầm tích mặt. Thứ tự tăng dần của $\log K_d$ tại các địa điểm lấy mẫu nghiên cứu nghi là ô nhiễm là $Mn < As < Zn < Hg < Ni < Cu < Cd < Co < Pb < Cr < Fe$ và trong các vùng không ô nhiễm là $As < Zn < Ni < Mn < Cr < Cu < Co < Fe$. Các kết quả thu được ở trên là hoàn toàn hợp lý với các tài liệu đã công bố gần đây bởi vì kết quả thực nghiệm $\log K_d$ phụ thuộc nhiều vào phương pháp phân tích và kích thước màng lọc, mà quan trọng hơn, K_d là một yếu tố phụ thuộc vào điều kiện môi trường cụ thể và ảnh hưởng trực tiếp của các yếu tố hàm lượng lớn như TOC, SS. TOC là đại lượng thể hiện ảnh hưởng của nước thải sinh hoạt, nhìn chung có một mối tương quan cao và tỷ lệ nghịch với $\log K_d$. Sự tăng lên của đại lượng TOC sẽ làm tăng khả năng hòa tan của các kim loại (do các kim loại có thể liên kết tạo thành phức tan với các hợp chất hữu cơ) và do đó làm giảm hệ số phân bố của kim loại.

5. Đã ứng dụng hệ thống thông tin địa lý (GIS) để xây dựng được bản đồ biểu diễn được hàm lượng, sự phân bố, sự lan truyền các kim loại nặng trên lưu vực sông Đáy. Từ kết quả thu được có thể kết luận là hàm lượng các kim loại nặng trên lưu vực sông Đáy không chịu ảnh hưởng theo dòng chảy mà do đặc điểm của từng địa phương. Các kết quả về sự phân bố lan truyền ô nhiễm thu được này cũng khá phù hợp với kết quả của các phép phân tích thống kê đa biến.

Nhìn chung, hàm lượng các kim loại nặng trong nước và trầm tích của lưu vực sông Đáy đều có xu hướng cao ở đầu nguồn (cụ thể là tại địa điểm Mai Lĩnh). Điều này có thể được giải thích là do đầu nguồn sông là một khúc sông chết, không có nguồn nước nuôi sông, mặt khác địa điểm lấy mẫu này ở gần khu tập trung phế liệu kim loại ngay gần bờ sông, điều này có thể gây ảnh hưởng đến hàm lượng các kim loại nặng trong nước và trầm tích tại khu vực này. Tại các địa điểm lấy mẫu thuộc khu vực

tỉnh Hà Nam, hàm lượng các kim loại nặng trong cả nước và trầm tích đều cao hơn so với các khu vực khác. Bởi vì hiện nay, tỉnh Hà Nam đang trên đà công nghiệp hóa, đô thị hóa rất cao, nhiều khu công nghiệp mới được xây dựng, trên địa phận tỉnh Hà Nam có 22.700 nhà máy xí nghiệp (2007). Ngoài ra, lưu vực sông Đáy tại địa phận này cũng tiếp nhận nguồn nước từ các sông nhánh của các tỉnh lân cận như Nam Định (tại địa phận tỉnh Nam Định cũng có đến 36.000 nhà máy, xí nghiệp).

Hàm lượng các kim loại nặng trong nước lưu vực sông Đáy nhỏ nhưng trong trầm tích lại cao. Điều này là hoàn toàn hợp lý bởi hàm lượng kim loại nặng trong trầm tích đã được tích tụ trong một thời gian dài. Sự phân bố hàm lượng kim loại nặng trong nước và trong trầm tích cũng có mối tương quan với nhau: tại những khu vực hàm lượng kim loại nặng thấp hơn thì trong mẫu trầm tích cũng thấp hơn so với các khu vực khác.

Nếu kết hợp với phân tích nhóm áp dụng cho vị trí lấy mẫu (Cluster observations) (hình 3.33) có thể thấy địa điểm 1 và 2 (nhóm 1) gồm mẫu được lấy tại Mai Lĩnh, Khê Tang (là các địa điểm lấy mẫu thuộc đầu nguồn lưu vực sông) và nhóm địa điểm 10 (nhóm 2) là mẫu được lấy tại Khánh Cư (là địa điểm lấy mẫu thuộc cuối nguồn sông Đáy) có sự khác biệt lớn về hàm lượng các kim loại nặng so với các địa điểm còn lại (gồm các mẫu được lấy tại Ba Thá, Tế Tiêu, Quế, Ba Đa, Cầu Độ, Đoan Vỹ, Gián Khẩu với mức độ tương đồng lên đến 87,35%). Kết quả này khá phù hợp với thực tế bởi chúng là những địa điểm kế tiếp nhau nằm dọc theo lưu vực sông Đáy. Kết quả này cũng khá phù hợp với các kết quả thu được của việc biểu diễn sự phân bố không gian hàm lượng các kim loại nặng và lan truyền ô nhiễm các kim loại nặng trong nước và trầm tích lưu vực sông Đáy bằng việc ứng dụng GIS.

Phép phân tích thống kê đa biến kết hợp với hệ thống thông tin địa lý (GIS) cho phép đánh giá khách quan về sự phân bố và lan truyền ô nhiễm các chất trong môi trường. Những kết quả nghiên cứu này chỉ mang tính định hướng và mới chỉ là bước đầu ứng dụng phương pháp trong đánh giá môi trường. Vì vậy, cần phải có những nghiên cứu sâu hơn, tính toán cụ thể lại số lượng mẫu cho phù hợp và thời điểm lấy mẫu khi áp dụng cho những đối tượng cụ thể, những khu vực nghiên cứu khác nhau.

References.

Tài liệu tiếng việt

1. Bộ y tế (1998), Quyết định 867/1998/QĐ-BYT
2. Bộ khoa học và công nghệ (2008), chương trình KC.08/06/10, “*Tuyển tập báo cáo hội thảo khoa học lần thứ nhất*”, trang 106.
3. Bộ tài nguyên môi trường (2008), “*Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về giới hạn cho phép của kim loại nặng trong đất*”, QCVN 03:2008/ BTNMT.
4. Bộ tài nguyên môi trường (2008), QCVN 08:2008/ BTNMT.
5. Phạm Tiến Đức, Đặng Mai, Trần Đăng Quy, “*Phân tích, đánh giá mức độ ô nhiễm Asen và một số kim loại nặng trong nước ngầm ở khu vực ngoại thành Hà Nội*”, Tạp chí Hóa học (chờ in toàn văn), 2011.
6. Trần Tứ Hiếu, Lê Hồng Minh, Nguyễn Việt Thức (2008), “*Xác định lượng vết kim loại nặng trong các loài trai ốc Hồ Tây – Hà Nội bằng phương pháp ICP – MS*”, Tạp chí phân tích hóa, lý và sinh học, tập 13, số 2, trang 111 - 115.
7. Phạm Luận (1998), Giáo trình “*Cơ sở lý thuyết của phương pháp phân tích phổ khối lượng nguyên tử - phép đo ICP-MS*”.
8. Phạm Luận (2004), Giáo trình “*Những vấn đề cơ sở của các kỹ thuật xử lý mẫu phân tích*”- Phần 1: những vấn đề cơ sở lý thuyết
9. Phạm Luận và cộng sự (1995), “*Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*”, ĐHQG Hà Nội.
10. Nguyễn Hồng Phương, Đặng Văn Hữu (2006), “*Phần mềm AcrView GIS*”, NXB ĐHQG Hà Nội.
11. Tạ Thị Thảo (2005), “*Giáo trình chemometrics*”, Đại học Khoa Học Tự Nhiên – Đại học Quốc Gia Hà Nội.
12. Tạ Thị Thảo, Phạm Hồng Quân, Nguyễn Xuân Trung (2010), “*Ứng dụng phương pháp thống kê đa biến và hệ thống thông tin địa lý (GIS) để đánh giá ô nhiễm kim loại nặng trong nước ngầm xã Nam Tân, Nam Sách, Hải Dương*”, Tạp chí Hóa học, tập 48, số 4C, trang 576 - 581.

13. Hoàng Thị Thanh Thủy, Nguyễn Như Hà Vy, Từ Thị Cẩm Loan (2007), “Nghiên cứu địa hóa môi trường một số kim loại nặng trong trầm tích sông rạch Thành phố Hồ Chí Minh”, Tạp chí phát triển KHCN, tập 10, số 1, trang 47 - 54.

Tài liệu tiếng Anh

14. Al Moaruf Olukayode Ajasa, Muibat Olabisi Bello, Asiata Omotayo Ibrahim, Isiaka Ajani Ogunwande, Nureni Olayide Olawore (2004), “Heavy trace metals and micronutrients status in herbal plants of Nigeria”, Food Chemistry, No. 85, p. 67–71.

15. Ambrose, R. B. (2005), “Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste”. EPA/600/R-05/074.

16. Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR (2000), *Toxicological profile for manganese (update)*, Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA: U.S.

17. Avela, W.E.P., Mantellatto, F.L.M., Tomazelli, A.C., Silva, D.M.L., Shuhama, T., Lopes, J.L.C. (2000), “The maine mussel *Perna Perna* (Mollusca, Bivalvia, Mytilidae) as an indicator contamination by heavy metals in the Ubatuba bay, Sao Paula, Brazil”, *Water, Air and Soil Poll.*, 118: 65-72.

18. A.T. Townsend and I. Snape (2008), “Multiple Pb sources in marine sediments near the Australian Antarctic Station, Casey”, *Science of The Total Environment*, Volume 389, Issues 2-3, Pages 466-474.

19. B.W. Bailey, R.M. Donagall and T.S. West (2001), “A spectrofluorimetric method for the determination of submicrogram amounts of copper”, *Talanta*, Volume 13, Issue 12, Pages 1661 -1665.

20. Chongqiu Jiang, Hongjian Wang, Jingzheng Wang. (2001). “Highly sensitive spectrofluorimetric determination of trace amount of Chromium with 2-hydroxy- 1- naphthaldehyde- 8- aminoquinoline”, *Analytical letters*, 34(8), p.1341- 1352.

21. Dong Yan-Jie, Ke Gai (2006), "The application of gibberellic acid to the determination of trace amounts of lead by spectrofluorimetry", *Journal of the Chinese Chemical Society*, Vol 52, no 6, pp. 1131-1135
22. Environment report of Vietnam, 2006. "The state of water environment in 3 river basin of Cau, Nhue – Day and Dong Nai river system"
23. F. Mwanuzi and F, De Smedt (1999) "Spatial and Temporal heavy metal distribution model under estuarine mixing", *Hydrological Processes*, Vol 13, issue 5, pp. 789 – 804.
24. Jozep Szkoda and Jan Zmudzki (2005), "Determination of lead and cadmium in biological material by graphite furnace atomic absorption spectrometry method", *Bull Vet Inst Pulawy* 49, pp. 89-92.
25. Jonh R. Déan(1996), " Methods for environmental trace analysis " *Journal of Chromatography A*, Volume 754, Issues 1-2, 22 November 1996, Pages 221-233.
26. Locatelli C. (2000), "Proposal of new analytical procedures for heavy metal determination in mussels, clams and fishes", *Food additives and contaminants*, 7: 769-774.
27. Mustafa Soylak, Sibel Saracoglu, Umit Divrikli and Latif Elcic, "Coprecipitation of heavy metals with erbium hydroxide for their flame atomic absorption spectrometric determinations in environmental samples", *Talanta*, 66 (5), p. 1098-1102 ; 2/2005.
28. M. Bettinella, G. M. Beone, S. Speziaa and C. Baffi, "Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis", *Analytica Chimica Acta*, 424 (2), p. 289-296; 10/2000.
29. Marcos Pérez-López, María Hermoso de Mendoza, Ana López Beceiro and Francisco Soler Rodríguez (2008), "Heavy metal (Cd, Pb, Zn) and metalloid (As) content in raptor species from Galicia (NW Spain)", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 70, Issue 1, Pages 154-162.

30. MINITAB (2004). MINITAB Version 14.12.0. Quality Plaza, 1829 Pine Hall Rd, State College PA 16801-3008, USA
31. Mohamed Maanan (2008), “Heavy metal concentrations in marine molluscs from the Moroccan coastal region”, *Environmental Pollution*, Volume 153, Issue 1, Pages 176-183
32. Mustafa Türkmen, Aysun Türkmen, Yalçın Tepe, Alpaslan Ateş and Kutalmış Gökkuş (2008), “Determination of metal contaminations in sea foods from Marmara, Aegean and Mediterranean seas: Twelve fish species”, *Food Chemistry*, Volume 108, Issue 2, Pages 794-800
33. N. Pourreza and K. Ghanemi (2009), “Determination of mercury in water and fish samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on agar modified with 2-mercaptobenzimidazole”, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 161, Issues 2,9 February 2009, page 928-987
34. “Report on environmental monitoring results of water quality in Nhue – Day river basin”. Vietnam’s Environmental Protection Agency, 2005, 2006.
35. Simone Griesel, Antje Kakuschke, Ursula Siebert and Andreas Prange (2008), “Trace element concentrations in blood of harbor seals (*Phoca vitulina*) from the Wadden Sea”, *Science of The Total Environment*, Volume 392, Issues 2-3, Pages
36. Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Wiley, New York, NY, 3rd ed., 1022 pp.
37. U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, “Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste”, EPA/600/R-05/074, July 2005.
38. Xiaodan Wang, Genwei Cheng, Xianghao Zhong và Mai – Heli, “Trace elements in sub-alpine forest soils on the eastern edge of the Tibetan Plateau, China”, *Environ Geol*, 2008.
39. Yanhong Wu, Xinhua Hou, Xiaoying Cheng, Shuchun Yao, Weilan Xia, Sumin Wang, “Combining geochemical and statistical methods to distinguish

anthropogenic source of metals in lacustrine sediment: a case study in Dongjiu Lake, Taihu Lake catchment, China”, *Environ Geol*, 52: 1467 – 1474, 2006.