

Nghiên cứu sự ô nhiễm mangan trong nước giếng khoan và sự tích lũy trong cơ thể người dân tại xã Thượng Cát, huyện Từ Liêm, Hà Nội

Trần Hoàng Mai

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
Luận văn Thạc sĩ ngành: Hóa phân tích; Mã số: 60 44 29
Người hướng dẫn: GS.TS. Phạm Hùng Việt
Năm bảo vệ: 2011

Abstract: Tổng quan các vấn đề lý luận về ô nhiễm Mangan trong nước. Xác định nồng độ mangan trong nước giếng khoan tại xã Thượng Cát, huyện Từ Liêm, Hà Nội. Nghiên cứu sự tích lũy mangan trong tóc người dân xã Thượng Cát, huyện Từ Liêm, Hà Nội. Tiến hành thực nghiệm để đánh giá tính khả thi của đề tài.

Keywords: Hóa phân tích; Ô nhiễm MANGAN; Hà Nội; Nước giếng khoan; Người dân

Content

MỞ ĐẦU

Mangan là nguyên tố phổ biến thứ 12 trong sinh quyển. Hàm lượng của nó trên bề mặt trái đất chiếm khoảng 0,098% về khối lượng. Mangan có mặt trong nhiều đối tượng môi trường như đất, nước, trầm tích và trong các vật chất sinh học khác nhau. Đây là nguyên tố rất cần thiết cho sự phát triển của sinh giới.

Tuy vậy, mangan cũng trở thành kim loại có tính độc hại khi được hấp thụ ở nồng độ cao. Với con người, mangan gây ra hội chứng được gọi là “**manganism**”, gây ảnh hưởng đến hệ thần kinh trung ương, bao gồm các triệu chứng như đau đầu, mất ngủ, viêm phổi, run chân tay, đi lại khó khăn, co thắt cơ mặt, tâm thần phân liệt và thậm chí ảo giác. Nó cũng có thể ảnh hưởng tiêu cực đến hệ sinh thái thông qua chuỗi thức ăn. Với nồng độ quá cao trong nước, mangan cùng với sắt là nguyên nhân gây ra hiện tượng nước cứng, hiện tượng nhuộm màu các dụng cụ nấu nướng, đồ dùng nhà tắm và quần áo, gây mùi trong thức ăn và nước uống.

Nhiều tài liệu nghiên cứu chỉ ra rằng mangan đã được tìm thấy trong nguồn nước ngầm ở nhiều quốc gia trên thế giới. Ví dụ Băng-la-đét, Cam-pu-chia, Newzealand, Việt

Nam... Tại Việt Nam, hàng chục triệu người dân sống tại vùng nông thôn đang dùng giếng khoan để khai thác nước ngầm tầng nông phục vụ cho mục đích sinh hoạt. Do đó, nguy cơ phơi nhiễm mangan từ nước ăn uống gây ảnh hưởng tới sức khỏe là rất lớn.

Với mong muốn đánh giá mức độ ô nhiễm mangan trong nước giếng khoan và nguy cơ tác động đến sức khỏe người dân, luận văn được thực hiện với chủ đề: **“Nghiên cứu sự ô nhiễm mangan trong nước giếng khoan và sự tích lũy trong cơ thể người dân tại xã Thượng Cát, huyện Từ Liêm, Hà Nội”** gồm các mục tiêu cụ thể sau:

1. Xác định nồng độ mangan trong nước giếng khoan tại xã Thượng Cát, huyện Từ Liêm, Hà Nội.
2. Nghiên cứu sự tích lũy mangan trong tóc người dân xã Thượng Cát, huyện Từ Liêm, Hà Nội.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Khái quát về mangan

1.1.1. Tính chất vật lý và tính chất hóa học

Mangan là một kim loại màu trắng bạc, có kí hiệu Mn và có số hiệu nguyên tử 25. Mangan có một số dạng thù hình khác nhau về mạng lưới tinh thể và tỉ khối, bền nhất ở nhiệt độ thường là dạng α với mạng lưới lập phương tâm khối.

Mangan rất cứng và rất dễ vỡ nhưng dễ bị oxi hóa. Các trạng thái oxi hóa phổ biến nhất của Mangan là +2, +3, +4, +6 và +7. Trong đó, trạng thái ổn định nhất là Mn^{+2} . Mangan là kim loại tương đối hoạt động. Nó dễ bị oxi hóa trong không khí bởi các chất oxi hóa mạnh như O_2 , F_2 , Cl_2 và tham gia phản ứng với dung dịch các axit loãng như HCl, H_2SO_4 nhưng lại thụ động trong dung dịch HNO_3 đặc, nguội.

1.1.2. Những ứng dụng chính của mangan và các hợp chất của mangan

Ứng dụng lớn nhất của mangan là trong công nghiệp sản xuất sắt, gang, hợp kim thép, nhất là trong việc chế tạo thép không gỉ. Ứng dụng lớn thứ hai của mangan là sản xuất các hợp kim nhôm. Các hợp chất của mangan được ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như: điện tử, làm sạch, khử màu, tẩy uế...

1.1.3. Vai trò của mangan đối với sự sống

Mangan là một nguyên tố cần thiết cho tất cả các loài. Trong cơ thể người, mangan là thành phần của nhiều enzym đồng thời góp phần kích hoạt các enzym khác, tham gia vào một số quá trình như: tổng hợp a xít béo và chlesterol, sản xuất hooc môn giới tính. Ở động vật thí nghiệm, thiếu mangan dẫn đến chậm tăng trưởng, bất thường xương, gây sai sót trong quá

trình chuyển hóa cacbohydrat và chất béo. Mangan cũng đóng vai trò quan trọng trong tổng hợp lignin, chuyển hóa axit thephenolic và trong quá trình quang hợp ở thực vật.

1.2. Vấn đề ô nhiễm mangan trong nước ngầm

1.2.1. Ô nhiễm mangan trong nước ngầm trên thế giới

Mangan có mặt trong hơn 100 loại khoáng khác nhau. Thông qua quá trình rửa trôi, phong hóa của đất đá và các hoạt động của con người mangan sẽ được tích tụ trong các nguồn nước khác nhau như ao, hồ sông, suối, biển... gọi chung là nước bề mặt rồi từ nước bề mặt mangan sẽ được ngấm vào những mạch nước trong lòng đất mà ta gọi là nước ngầm. Đó là lí do vì sao mangan nói riêng và nhiều nguyên tố kim loại nặng nói chung hiện nay đã có mặt trong nguồn nước ngầm của nhiều quốc gia trên thế giới.

Nồng độ mangan trong nước ngầm chịu ảnh hưởng của 3 yếu tố chính: địa hóa của khoáng vật, điều kiện hóa học của nước và hoạt động của các vi sinh vật.

Sự có mặt của mangan ở nồng độ thấp trong các nguồn nước tự nhiên là cần thiết cho sức khỏe của con người. Tuy nhiên, ở nồng độ cao, mangan lại gây ra nhiều tác động tiêu cực. Dựa trên những số liệu về nguy cơ ảnh hưởng tới sức khỏe của mangan, các tổ chức và quốc gia đã đưa ra các tiêu chuẩn về mangan trong nước ăn uống khác nhau.

Tình trạng ô nhiễm mangan trong nước ngầm đang xảy ra tại nhiều quốc gia trên thế giới, trong đó đáng chú ý nhất là ở Băng-la-đét, Cam-pu-chia và đồng bằng sông Mê-kông. Có thể nói rằng đối với Băng-la-đét đây thực sự là một thảm họa. Tầng ngấm nước nông là nguồn cung cấp nước ăn uống chính cho một lượng lớn dân cư (khoảng 140 triệu người) ở vùng ngoại ô và vùng đô thị. Tuy nhiên, điều đáng lo ngại hiện nay là trong một cuộc khảo sát được tiến hành gần đây đã cho kết quả hơn một nửa số giếng ở Băng-la-đét có nồng độ vượt quá tiêu chuẩn cho phép về mangan và sắt. Nồng độ mangan trong 3534 mẫu nước ngầm dao động trong khoảng từ < 0,001 mg/L đến 9,98 mg/L. Giá trị trung bình và trung vị lần lượt là 0,554 mg/L và 0,287 mg/L. 27% số mẫu có nồng độ nhỏ hơn tiêu chuẩn cho phép của Băng-la-đét (0,1 mg/L). 32% số mẫu có nồng độ mangan trong khoảng 0,1 - 0,4 mg/L. 25% số mẫu có nồng độ trong khoảng 0,4 - 1,0 mg/L. 17% số mẫu có nồng độ mangan > 1,0 mg/L và 10 mẫu có nồng độ mangan vượt quá 5 mg/L [18].

Vấn đề ô nhiễm nguồn nước hiện nay là một điểm nóng đối với đồng bằng châu thổ sông Mê-kông rộng lớn (diện tích khoảng 62000km²). Asen trong nước ngầm được dùng làm nước uống có nồng độ dao động trong khoảng 0,1-1340 µg/L, với 37% số giếng nghiên cứu có nồng độ asen >10 µg/L, 50% số giếng có nồng độ mangan vượt quá tiêu chuẩn cho phép của WHO (0,4mg/L). Do đó, mangan được đánh giá là chất gây ô nhiễm quan trọng thứ hai trong nước ngầm sau asen ở đồng bằng Mê-kông. Khoảng 2 triệu người dân sinh sống ở đây

đang chịu sự ô nhiễm từ những nguồn nước ngầm không qua xử lý. Điều đáng lưu ý là các giếng có nồng độ asen thấp lại có hàm lượng mangan cao và ngược lại. Vì vậy, nước ngầm có thể an toàn về nguyên tố này nhưng lại không an toàn đối với nguyên tố khác [11].

Nồng độ mangan cao cũng được tìm thấy trong nước ngầm ở một số quốc gia khác như: Ghana, Thụy Điển, Newzealand, Hà Lan... Như vậy, ô nhiễm nước ngầm nói chung và ô nhiễm mangan nói riêng đang trở thành vấn đề mang tính thời sự, toàn cầu. Con người không thể sống thiếu nước. Vì vậy, với việc sử dụng tài nguyên nước ngầm như hiện nay thì nguy cơ phơi nhiễm mangan, gây ảnh hưởng tới sức khỏe con người là rất lớn. Do đó, các nhà khoa học trên thế giới khuyến cáo cần phải tiếp tục điều tra nghiên cứu về vấn đề ô nhiễm mangan trong nước một cách sâu rộng hơn nữa.

1.2.3. Ô nhiễm mangan trong nước ngầm ở Việt Nam

Ở Việt Nam, các tầng nước ngầm của đồng bằng sông Hồng và sông Mê-kông đang được khai thác trên quy mô lớn để sử dụng làm nguồn nước sinh hoạt. Hiện nay, có khoảng 17 triệu người đang sống ở đồng bằng sông Mê-kông [13] và khoảng 16,6 triệu người đang sống ở đồng bằng sông Hồng [40]. Nguồn nước ngầm ở các khu vực này đang đe dọa sức khỏe hàng triệu người do ô nhiễm mangan. Tuy nhiên, những nghiên cứu về vấn đề ô nhiễm mangan trong nước ngầm hoặc trong nước giếng khoan tại Việt Nam hiện nay còn khá hạn chế.

Agusa và cộng sự (2005) đã tìm thấy nồng độ asen, mangan và bari cao khi phân tích 25 mẫu nước giếng khoan tại 2 huyện vùng ngoại ô Hà Nội là Gia Lâm và Thanh Trì. Giá trị trung vị của nồng độ mangan ở cả Gia Lâm và Thanh Trì đều lớn hơn 1 mg/L, 76% số mẫu nước ngầm có nồng độ mangan cao hơn tiêu chuẩn cho phép của WHO (0,4 mg/L). Một tỉnh khác ở đồng bằng sông Hồng là Hà Nam cũng đã ghi nhận thấy sự ô nhiễm mangan trong nước. 66 mẫu nước ngầm được thu thập ở 4 xã Vĩnh Trụ, Nhân Đạo, Bồ Đề, Hòa Hậu. Điều đáng nói ở đây là hơn 70% số mẫu nước ngầm có nồng độ mangan vượt quá qui chuẩn cho phép trong nước ăn uống của Việt Nam (0,3 mg/L).

Tình trạng ô nhiễm nước ngầm ở đồng bằng sông Mê-kông, miền nam Việt Nam có phần nặng nề hơn so với đồng bằng sông Hồng. Một nghiên cứu đã được tiến hành vào năm 2007 - 2008 tại 4 tỉnh An Giang (n=107), Đồng Tháp (n=86), Kiên Giang (n=122) và Long An (n=89) với tổng số mẫu thu thập được là 404 mẫu. Khoảng nồng độ mangan trong nước thay đổi từ < 0,01 mg/L đến 14 mg/L. Trong đó, khi xét chung toàn đồng bằng thì 74% số mẫu nước ngầm có nồng độ > 0,05mg/L. Tình hình ô nhiễm ở các tỉnh cũng rất khác nhau. Hơn một nửa số mẫu ở An Giang và Đồng Tháp có nồng độ mangan > 0,05mg/L. Phần trăm số mẫu không an toàn về asen hay mangan ở An Giang và Đồng Tháp lần lượt là 93% và 76%

[22]. Đây là những bằng chứng ban đầu về tình trạng ô nhiễm mangan trong nước giếng khoan tại Việt Nam.

1.3. Mangan đối với cơ thể người

1.3.1. Sự hấp thụ và chuyển hóa mangan trong cơ thể người

Mangan được hấp thụ vào cơ thể người thông qua 3 con đường: hô hấp, tiếp xúc và tiêu hóa. Trong đó, sự hấp thụ qua đường hô hấp là nhanh nhất, thường xảy ra với những công nhân làm việc tại các khu công nghiệp sản xuất gang thép và chế tạo ắc quy. Còn đối với con người nói chung, mangan được hấp thụ thông qua ăn uống là chủ yếu. Sự hấp thụ mangan liên quan tới một số yếu tố như: hàm lượng sắt, can xi trong thực phẩm, chất tanin trong trà, các loại thức ăn xơ... Sau khi được hấp thụ mangan sẽ được vận chuyển qua máu đến các cơ quan trong cơ thể. Hàm lượng mangan cao nhất thường được tìm thấy trong xương, gan, cật, tụy, tuyến thượng thận, các mô giàu ti thể và sắc tố [36]. Sự tập trung hàm lượng mangan thấp nhất là ở mỡ. Trong cơ thể người, mangan có thể tồn tại ở một vài trạng thái oxi hóa trong các hợp chất phức hoặc ở dạng ion tự do. Sau khi thực hiện các quá trình trao đổi chất, mangan được thải loại ra khỏi cơ thể qua: phân, nước tiểu, mồ hôi, tóc và sữa mẹ.

1.3.2. Nhiễm độc mangan và những ảnh hưởng tới sức khỏe con người

Hầu hết các trường hợp nhiễm độc mangan xảy ra đối với công nhân công nghiệp làm việc trong các nhà máy sản xuất gang thép hoặc trong các khu khai thác mỏ. Mangan được hấp thụ vào cơ thể thông qua hô hấp sẽ làm tổn thương phổi với các mức độ khác nhau như: ho, viêm phế quản cấp tính, viêm cuống phổi, ù tai, run chân tay và tính dễ bị kích thích. Sự nhiễm độc mangan cũng xuất hiện khi con người sử dụng nguồn nước ăn uống có nồng độ mangan cao trong một thời gian dài. Một cậu bé 10 tuổi dùng nước sinh hoạt có nồng độ mangan cao gấp 3 lần so với tiêu chuẩn cho phép của WHO (0,4 mg/L) trong thời gian 5 năm có biểu hiện khả năng ghi nhớ dưới mức trung bình. Nhiễm độc mangan từ nước uống làm giảm khả năng ngôn ngữ, giảm trí nhớ, giảm khả năng vận dụng sự khéo léo của đôi tay và tốc độ chuyển động của mắt. Phơi nhiễm mangan lâu dài (hơn 10 năm) đã dẫn đến những triệu chứng thần kinh không bình thường ở người cao tuổi (n=77) miền Tây Bắc Peloponnesos, Hy Lạp. Nhóm người này đã sử dụng nguồn nước bị ô nhiễm mangan, với nồng độ nằm trong khoảng 1,8 - 2,3 mg/L, trong khi tiêu chuẩn mangan trong nước uống của tổ chức Y Tế Thế Giới là 0,4 mg/L. Khả năng gây đột biến và gây ung thư do phơi nhiễm mangan chưa được biết đến ở người.

1.3.3. Sự tích lũy mangan trong tóc

Tóc được tạo thành từ các sợi keratin (còn gọi là sừng) cứng gồm các nguyên tố hóa học chủ yếu là C, H, O, N và một số kim loại khác trong đó có mangan với hàm lượng thường là <

0,3 mg/kg [37]. Tuy nhiên, khi gặp phải những điều kiện bất thường như: sử dụng nguồn nước bị ô nhiễm hoặc hít phải hơi mangan trong một thời gian dài thì hàm lượng mangan trong tóc sẽ có sự thay đổi, thường là theo chiều hướng tăng lên. Khi vào cơ thể, mangan sẽ được lưu giữ và tích lũy trong tóc với nồng độ cao hơn hàng trăm lần so với trong các loại mô khác [37]. Sự có mặt của mangan trong tóc giúp chúng ta xác định được tình trạng nhiễm độc không chỉ ở thể cấp tính mà cả nhiễm độc trường diễn [9]. Thêm vào đó, việc lấy mẫu tóc dễ dàng, bảo quản mẫu không quá khó khăn. Do đó, tóc được xem là một chỉ thị hữu hiệu cho việc nghiên cứu sự nhiễm độc mangan mãn tính với thời gian phơi nhiễm lâu dài như sự phơi nhiễm mangan từ nước ngầm. Từ đây, nhiều công trình khoa học đã được công bố. Tuy sử dụng cùng một nguồn nước có nồng độ mangan là 1,21 mg/L trong thời gian 5 năm nhưng sự tích lũy mangan trong tóc của các thành viên khác nhau trong gia đình là không giống nhau. Mangan đã được tìm thấy trong tóc một cậu bé 10 tuổi sống ở vùng Boston, Massachusetts - Hoa Kỳ với hàm lượng 3,09 mg/kg, còn người anh của cậu bé thì hàm lượng này là 1,988 mg/kg [41]. Vùng Québec - Canada cũng được nhóm tác giả Bouchard (2007) lựa chọn làm địa điểm nghiên cứu về vấn đề ô nhiễm mangan và sự tích lũy mangan trong cơ thể. Họ thấy rằng hàm lượng mangan trung bình trong tóc những trẻ em sống trong gia đình sử dụng nguồn nước bị ô nhiễm mangan (0,61 mg/L) là $6,2 \pm 4,7$ mg/kg và sự tích lũy này phụ thuộc vào giới tính. Theo đó, hàm lượng mangan trung bình trong tóc trẻ em gái là $6,4 \pm 4,4$ mg/kg cao hơn có ý nghĩa so với trẻ em trai (trung bình $4,0 \pm 4,0$ mg/kg) [10]. Việc sử dụng các nguồn nước có nồng độ mangan khác nhau đã dẫn đến sự tích lũy mangan khác nhau trong tóc ở người lớn tuổi và sự tăng nồng độ mangan trong nước có mối liên hệ với sự tăng hàm lượng mangan trong tóc. Ở Việt Nam, vấn đề ô nhiễm mangan trong nước ngầm mới chỉ được xem xét trong vài năm gần đây. Do đó, những nghiên cứu về sự tích lũy mangan trong tóc người dân còn rất ít. Trong một cuộc khảo sát được tiến hành năm 2005, hàm lượng mangan trung bình trong mẫu tóc người dân huyện Gia Lâm (n=20) là 15,5 mg/kg và người dân huyện Thanh Trì (n=39) là 38,9 mg/kg [8]. Không chỉ từ nguồn nước, những công nhân làm việc tại các khu khai thác mỏ cũng bị ảnh hưởng bởi sự phơi nhiễm mangan trong môi trường.

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Địa điểm và đối tượng nghiên cứu

2.1.1. Địa điểm nghiên cứu

Địa điểm được chọn nghiên cứu trong luận văn này là xã Thượng Cát, huyện Từ Liêm, Hà Nội. Địa điểm đối chứng là xã Nghĩa Dân, huyện Kim Động, tỉnh Hưng Yên.

2.1.2. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu của luận văn là

* Mẫu nước giếng khoan: 99 mẫu ở xã Thượng Cát và 20 mẫu ở xã Nghĩa Dân.

* Mẫu tóc: 86 mẫu ở xã Thượng Cát và 73 mẫu ở xã Nghĩa Dân.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp lấy mẫu

Mẫu nước được thu thập ngẫu nhiên và phân bố tương đối đồng đều trong toàn bộ khu vực nghiên cứu. Tiêu chí lấy mẫu nước là: nước thô, chưa qua bất kì hệ thống xử lí nào và người dân dùng trực tiếp nguồn nước này để ăn uống sinh hoạt.

Khác với mẫu nước được lấy ngẫu nhiên, việc lấy mẫu tóc là hoàn toàn có chủ đích. Với mục đích đánh giá nguy cơ tác động đến sức khỏe người dân do sử dụng nguồn nước giếng khoan bị ô nhiễm, các gia đình có nồng độ mangan cao, có nhiều thành viên được lựa chọn để lấy mẫu tóc. Để tránh mắc sai số do sự khác nhau về hàm lượng các nguyên tố ở các phần tóc khác nhau, cần cắt tóc ở nhiều vị trí khác nhau. Lượng mẫu được lấy ít nhất là 1g.

2.2.2. Phương pháp vô cơ hóa mẫu tóc

Mẫu tóc được vô cơ hóa trong lò vi sóng sử dụng kĩ thuật xử lí mẫu ướt với hỗn hợp $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2(3/1, \text{v/v})$

2.2.3. Phương pháp phân tích mangan bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS

Nồng độ mangan trong mẫu nước ngầm và mẫu tóc được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS tại bước sóng 279,50 nm.

CHƯƠNG 4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

4.1. Độ tin cậy của qui trình phân tích

4.1.1. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của thiết bị

Đối với mẫu nước

- Giới hạn phát hiện $3 * \text{SD} = 3 * 0,0046 = 0,014 \text{ (mg/L)}$
- Giới hạn định lượng $10 * \text{SD} = 10 * 0,0046 = 0,046 \text{ (mg/L)}$

Đối với mẫu tóc

Giới hạn định lượng của mẫu tóc được qui đổi theo công thức sau:

$$0,046 \text{ mg/L} * 10 * 10^{-3} \text{ L} / (0,3 * 10^{-3} \text{ kg}) = 1,5 \text{ (mg/kg)}$$

4.1.2. Đường chuẩn phân tích mangan

Đường chuẩn phân tích mangan gồm 6 điểm với các mức nồng độ 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2; 4 mg/L.

4.1.3. Hiệu suất thu hồi trên nền mẫu tóc kiểm chứng

Giá trị hàm lượng mangan trung bình trong mẫu kiểm chứng sau khi được phân tích trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS là $3,6 \pm 0,2 \text{ (mg/kg)}$

(với $t = 2,919986$, $P = 0,95$, $n = 3$). Hiệu suất thu hồi đạt được rất cao $94 \pm 5,2\%$, nằm trong khoảng 90 - 110%.

4.1.4. Hiệu suất thu hồi trên nền mẫu tóc thêm chuẩn

Hiệu suất thu hồi của mangan trên 2 mẫu T1 và T2 đạt được rất cao, lần lượt là 108,4% và 103,0% và đều nằm trong khoảng 90 - 110%.

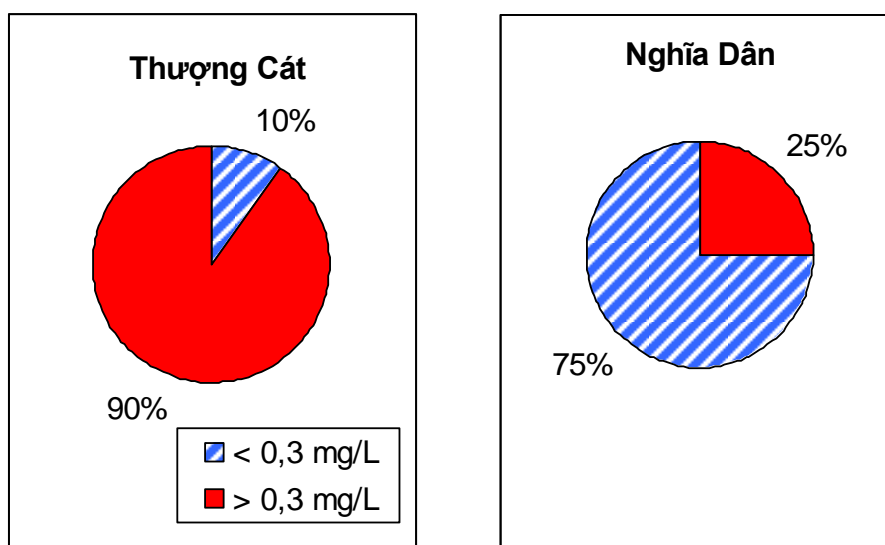
4.1.2. Độ lặp lại của qui trình phân tích mẫu tóc

Độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của 3 mẫu tóc T3, T4, T5 lần lượt là 1,4%, 2,6%, 1,2% đều nhỏ hơn 5% chứng tỏ việc xử lí mẫu có độ lặp lại rất tốt

Với các kết quả về hiệu suất thu hồi và độ lệch chuẩn như trên chứng tỏ qui trình phân tích mangan trong mẫu nước và mẫu tóc có độ chính xác cao, hoàn toàn đáng tin cậy và được sử dụng để phục vụ cho việc phân tích các mẫu thực tiếp theo.

4.2. Ô nhiễm mangan trong nước giếng khoan tại khu vực nghiên cứu

Phân tích 99 mẫu nước giếng khoan tại xã Thượng Cát đã thu được kết quả như sau: nồng độ mangan nằm trong khoảng từ $< 0,05$ mg/L tới 9,0 mg/L, với trung bình và trung vị lần lượt là 2,8 mg/L và 2,2 mg/L.



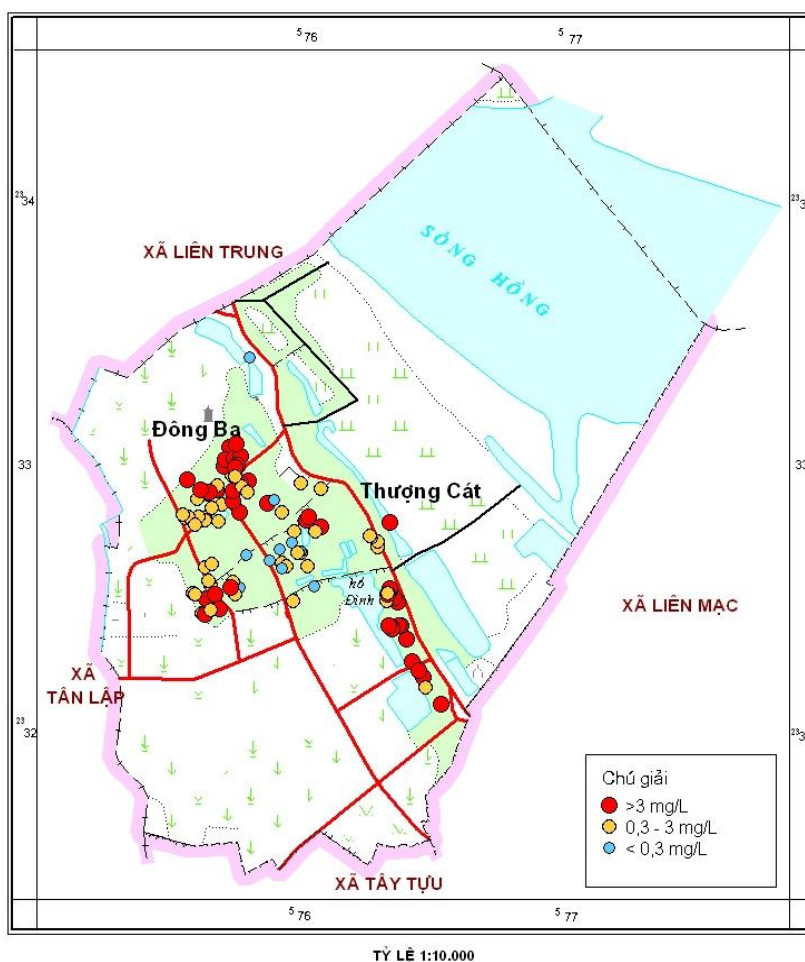
Hình 4.2. Sự phân bố nồng độ Mn tại Thượng Cát và Nghĩa Dân

Điểm đáng lưu ý là có tới gần 90% số giếng có nồng độ mangan vượt quá qui chuẩn mangan trong nước uống ở Việt Nam QCVN 01:2009/BYT (0,3 mg/L) được biểu thị bằng phần màu đỏ chiếm gần như toàn bộ hình tròn. Chỉ có 10 giếng đáp ứng yêu cầu, chiếm 10,1%, được biểu thị bằng phần sọc màu xanh. Khi so sánh với tiêu chuẩn của tổ chức Y Tế Thế Giới WHO thì có 84,9% số giếng nghiên cứu có nồng độ mangan vượt quá giới hạn cho phép (0,4mg/L), trong đó 57,6 % số mẫu có nồng độ trong khoảng 0,4 - 4 mg/L, 27,3% số

mẫu có nồng độ > 4 mg/L. Kết quả này cho thấy nước ngầm ở Thượng Cát đang bị ô nhiễm mangan nghiêm trọng.

Với điểm đối chứng – Nghĩa Dân, nồng độ mangan trong 20 mẫu nước nằm trong khoảng từ 0,1 - 0,7 mg/L, với trung bình là 0,3 mg/L. Trong đó, có 3 mẫu vượt quá tiêu chuẩn cho phép của tổ chức Y Tế Thế Giới (0,4 mg/L), có 5 mẫu có nồng độ > 0,3 mg/L. 75% số mẫu đáp ứng qui chuẩn mangan trong nước ăn uống của Việt Nam QCVN 01:2009/BYT là 0,3 mg/L, được biểu thị bằng phần sọc xanh chiếm phần lớn diện tích hình tròn. Kết quả này chỉ ra rằng nước ngầm ở Nghĩa Dân hầu như không bị tình trạng ô nhiễm mangan đe dọa.

Sự kết hợp giữa tọa độ GPS và nồng độ mangan trong nước giếng khoan ở từng điểm lấy mẫu cho ta hình vẽ biểu diễn mức độ ô nhiễm mangan ở Thượng Cát.



Hình 4.3. Ô nhiễm Mn trong nước giếng khoan tại Thượng Cát

Hình 4.3 cho thấy vùng giữa xã đa số các giếng đều có nồng độ mangan < 0,3 mg/L, đáp ứng yêu cầu của tổ chức Y Tế Thế Giới WHO (0,4 mg/L) và qui chuẩn mangan trong nước uống ở Việt Nam (0,3 mg/L). Nhưng ở các khu dân cư xung quanh, đặc biệt là khu vực

đọc đê sông Hồng (phần phía trong đê), nồng độ mangan trong nước giếng đều cao, hầu hết nằm trong khoảng từ 0,3 - 3 mg/L, nhiều nơi > 3 mg/L.

Nồng độ mangan trung bình trong nước giếng khoan tại Thượng Cát là 2,8 mg/L cao gấp nhiều lần so với các khu vực khác trên thế giới như: Thụy Điển (0,15 mg/L, n=12000), Băng-la-đét (0,554mg/L, n=3534) và cũng cao hơn so với các vùng ở Việt Nam là Thanh Trì, Hà Nội (1,26 mg/L, n=14), Gia Lâm, Hà Nội (1,52 mg/L, n=11) và các huyện Vĩnh Trụ, Hòa Hậu, Bò Đề, Nhân Đạo của tỉnh Hà Nam.

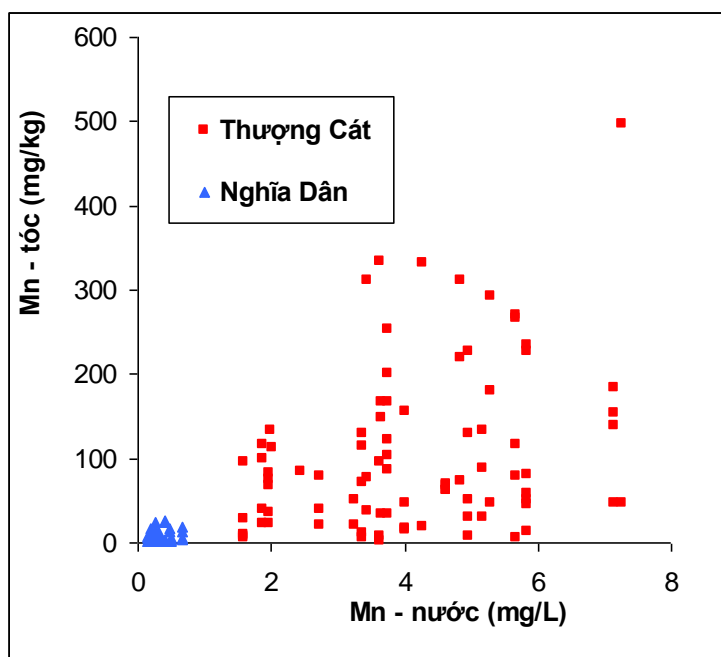
Như vậy, với việc sử dụng trực tiếp nguồn nước ngầm không qua xử lý thì người dân sống tại Thượng Cát có nguy cơ phơi nhiễm mangan rất cao do đa số các giếng đều có nồng độ mangan vượt quá qui chuẩn mangan trong nước uống của Việt Nam (0,3 mg/L) và tiêu chuẩn cho phép của tổ chức Y Tế Thế Giới (0,4 mg/L).

4.3. Sự tích lũy mangan trong tóc người dân tại khu vực nghiên cứu

4.3.1. Hàm lượng mangan trong tóc người tại Thượng Cát và Nghĩa Dân

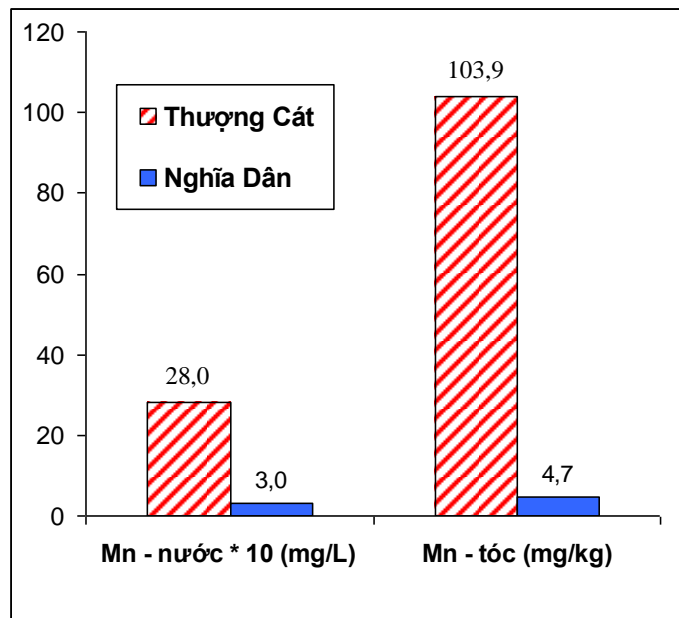
Bảng 4.6. Hàm lượng Mn trong tóc người tại Thượng Cát và Nghĩa Dân

Địa điểm lấy mẫu		Thượng Cát			Nghĩa Dân		
		Tổng	Nam	Nữ	Tổng	Nam	Nữ
Số mẫu		86	34	52	73	38	35
Mn (mg/kg)	Trung bình	103,9	45,1	142,4	4,7	1,8	7,9
	Min	2,5	2,5	20,9	< 1,5	< 1,5	< 1,5
	Max	497,0	179,9	497,0	26,2	13,6	26,2
	Trung vị	75,5	35,3	115,2	2,5	< 1,5	5,1



Hình 4.6. Sự phân bố Mn trong mẫu tóc người tại Thượng Cát và Nghĩa Dân

Hình 4.6 chỉ ra rằng có mối liên hệ giữa nồng độ mangan trong nước và sự tích lũy mangan trong tóc. Tuy nhiên, mối liên hệ này không chặt chẽ. Những cá thể trong cùng một gia đình sử dụng cùng một nguồn nước có nồng độ mangan như nhau đã có sự tích lũy mangan không giống nhau trong tóc. Tại Nghĩa Dân, tương ứng với nồng độ mangan phân bố trong một khoảng hẹp 0,1 - 0,7 mg/L thì hàm lượng mangan trong tóc cũng phân bố trong một khoảng hẹp < 1,5 - 26,2 mg/kg. Đối với Thượng Cát, nồng độ mangan tập trung trong khoảng 2 - 6 mg/L tương ứng với hàm lượng mangan trong tóc nằm trong khoảng 2,5 - 497,0 mg/kg.



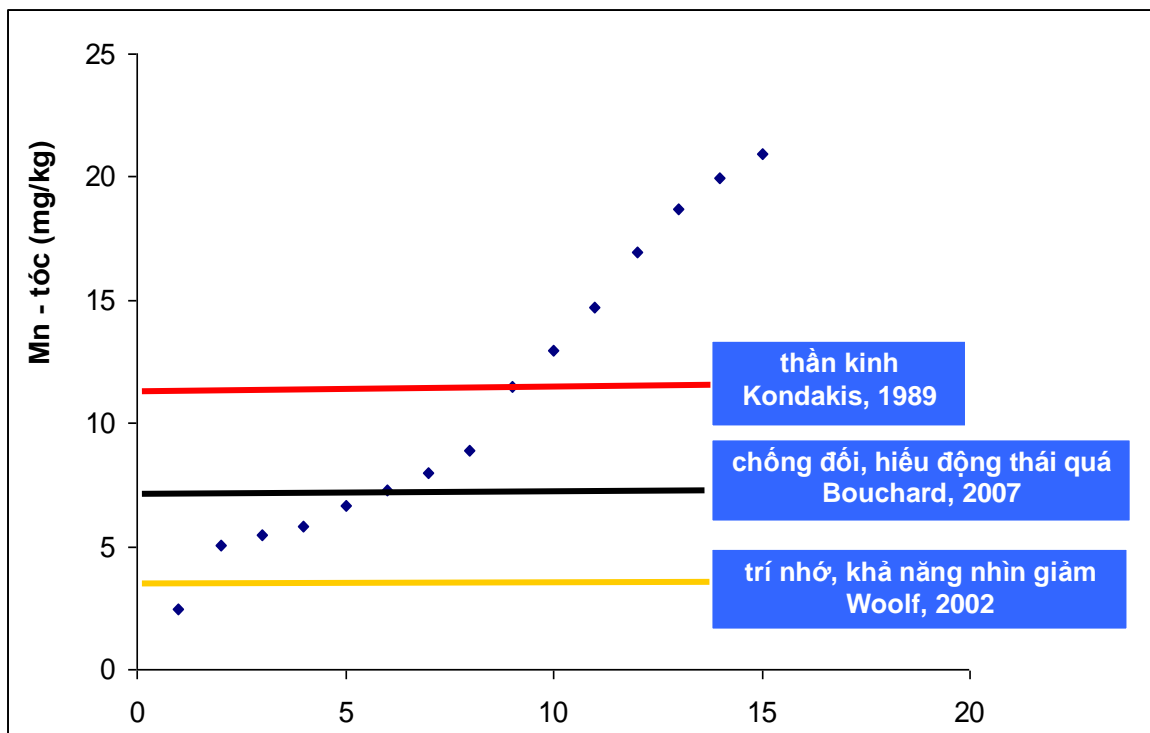
Hình 4.7. Hàm lượng Mn trung bình trong tóc người tại Thượng Cát và Nghĩa Dân

Hàm lượng mangan trung bình trong tóc người tại Thượng Cát là 103,9 mg/kg, cao gấp 22 lần so với hàm lượng mangan trung bình trong tóc người tại Nghĩa Dân là 4,7 mg/kg. Khi dùng phần mềm Minitab 15, sử dụng chuẩn student để so sánh 2 giá trị trung bình hàm lượng mangan trong tóc người dân Thượng Cát và Nghĩa Dân : vào stat -> Basic statistics -> 2-sample t, nhập số liệu vào 2 cột, chọn $\alpha = 0,05$, thì thu được kết quả P-Value = 0,000. Vì P-value < 0,05 nên hàm lượng mangan trung bình trong tóc người dân Thượng Cát cao hơn có ý nghĩa thống kê so với hàm lượng mangan trung bình trong tóc người dân Nghĩa Dân, ở độ tin cậy 95%.

Sự tích lũy mangan trong tóc người dân Thượng Cát cũng cao hơn nhiều lần so với trong tóc người dân sử dụng nguồn nước ô nhiễm ở một số huyện ngoại thành Hà Nội. Hàm lượng mangan trung bình trong mẫu tóc lấy ở Gia Lâm là 15,5 mg/kg (n=20) và ở Thanh Trì là 38,9 mg/kg (n=39) thấp hơn so với Thượng Cát tương ứng là 6,7 và 2,7 lần [8]. Trong khi đó, nồng độ mangan trung bình trong các mẫu nước giếng khoan ở Thượng Cát là 2,8 mg/L cao gấp 1,8 lần so với nồng độ tại Gia Lâm (1,52 mg/L), cao gấp 2,2 lần so với nồng độ tại Thanh Trì (1,26 mg/L). Như vậy, có thể nói rằng, việc sử dụng nguồn nước có nồng độ mangan khác nhau đã dẫn đến sự tích lũy mangan trong tóc có mức độ chênh lệch rất lớn giữa các khu vực này.

Việc người dân Thượng Cát sử dụng nguồn nước bị ô nhiễm mangan nghiêm trọng (trung bình 2,8 mg/L) đã tạo điều kiện để nguyên tố này đã xâm nhập và tích lũy trong cơ thể, dẫn đến hàm lượng mangan trung bình trong tóc rất cao (103,9 mg/kg). Do đó, có thể giả định rằng nước ngầm là một nguồn chính dẫn đến nồng độ cao của mangan trong tóc.

Thêm vào đó, dựa vào các tài liệu đã được công bố của nhiều nhà khoa học thì người dân tại Thượng Cát hiện nay có thể đang đối mặt với các nguy cơ ảnh hưởng tới sức khỏe (hình 4.11). Trong hình này, tác giả đã chọn 15 người dân có hàm lượng mangan trong tóc nhỏ nhất (trục hoành), các đường màu da cam, đen và đỏ là hàm lượng mangan trong tóc của các quần thể người khác nhau trên thế giới đã được quan sát thấy có các biểu hiện nhiễm độc mangan từ nguồn nước.



Hình 4.11. Nguy cơ gây ảnh hưởng tới sức khỏe con người do nhiễm độc Mn

Rõ ràng, hàm lượng mangan trong tóc người dân Thượng Cát đều cao hơn nhiều so với các mức (ngưỡng) nhiễm độc đã nêu ở trên. Vì vậy, những ảnh hưởng tới sức khỏe người dân tại khu vực này là rất tiềm tàng và do đó rất cần có thêm các nghiên cứu dịch tễ học cụ thể về vấn đề này.

4.3.2. Ảnh hưởng của độ tuổi đến sự tích lũy mangan trong tóc

Khi dùng phần mềm Minitab 15, sử dụng chuẩn student để so sánh lần lượt 2 giá trị mangan trung bình của 3 nhóm tuổi: nhóm trẻ em (< 18 tuổi), nhóm trưởng thành (18 – 50 tuổi) và nhóm người già (> 50 tuổi): vào stat -> Basic statistics -> 2-sample t, nhập số liệu vào 2 cột, chọn $\alpha = 0,05$, thì thu được các kết quả là

Nhóm trẻ em có hàm lượng mangan trung bình trong tóc (59,3 mg/kg) nhỏ hơn có ý nghĩa thống kê so với nhóm trưởng thành (115,8 mg/kg) và nhóm người già (132,9 mg/kg) nhưng không có sự khác nhau có ý nghĩa thống kê giữa nhóm trưởng thành và nhóm người già, ở độ tin cậy 95%.

Không chỉ trẻ em mà cả nhóm người già ở Thượng Cát cũng có sự tích lũy mangan trong tóc cao hơn nhiều so với người dân ở nhiều vùng khác bị phơi nhiễm mangan trong nước uống trên thế giới. Tất nhiên, ngoài lứa tuổi sự tích lũy này còn phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố khác như: màu tóc, giới tính, khu vực sinh sống, tập quán, yếu tố dân tộc, chủng tộc song những kết quả này chính là sự cảnh báo về nguy cơ ảnh hưởng tới sức khỏe của người dân tại Thượng Cát.

4.3.3. Ảnh hưởng của giới tính đến sự tích lũy mangan trong tóc

Để xác định được ảnh hưởng của giới tính tới sự tích lũy mangan trong tóc, tác giả sử dụng phần mềm Minitab 15, sử dụng chuẩn student để so sánh 2 giá trị mangan trung bình trong tóc của nam và nữ ở cả 2 xã Thượng Cát và Nghĩa Dân : vào stat -> Basic statistics -> 2-sample t, nhập số liệu vào 2 cột, chọn $\alpha = 0,05$, thì thu được kết quả là ở cả hai vùng Thượng Cát và Nghĩa Dân, nữ giới đều có sự tích lũy mangan trong tóc cao hơn nam giới, ở độ tin cậy 95%. Hàm lượng mangan trung bình trong tóc nữ giới ở Thượng Cát là 142,4 mg/kg, ở Nghĩa Dân là 7,9 mg/kg. Hàm lượng mangan trung bình trong tóc nam giới ở Thượng Cát là 45,1 mg/kg, ở Nghĩa Dân là 1,8 mg/kg.

KẾT LUẬN

Luận văn “*Nghiên cứu sự ô nhiễm mangan trong nước giếng khoan và sự tích lũy trong cơ thể người dân tại xã Thượng Cát, huyện Từ Liêm, Hà Nội*” đã thực hiện thu thập thông tin, khảo sát, phỏng vấn, lấy mẫu, phân tích mẫu và đánh giá mức độ ô nhiễm Mn trong nước giếng khoan cũng như sự tích lũy mangan trong cơ thể người dân tại xã Thượng Cát trên cơ

sở so sánh với điểm đối chứng – Nghĩa Dân. Luận văn đã thành công trong việc chỉ ra rằng Thượng Cát là một khu vực ô nhiễm Mn tương đối nghiêm trọng ở đồng bằng sông Hồng và sự phơi nhiễm Mn trong cơ thể người tại đây có nguyên nhân từ nguồn nước ăn uống và sinh hoạt. Tổng hợp các quá trình nghiên cứu ở trên, luận văn đã thu được những kết quả cụ thể như sau:

1. Nồng độ Mn trong nước giếng khoan tại khu vực ô nhiễm - Thượng Cát (n=99) nằm trong khoảng từ < 0,05 đến 9,0 mg/L, trung bình là 2,8 mg/L với gần 90% số mẫu có nồng độ vượt quá qui chuẩn cho phép trong nước uống của Việt Nam QCVN 01:2009/BYT là 0,3 mg/L. Nồng độ này cao hơn 10 lần so với điểm đối chứng – Nghĩa Dân (n=20) là 0,3 mg/L.
2. Hàm lượng mangan trong mẫu tóc tại Thượng Cát (n=86) là 103,9 mg/kg cao hơn có ý nghĩa thống kê so với hàm lượng mangan trong mẫu tóc ở Nghĩa Dân (n=73) là 4,7 mg/kg ở độ tin cậy 95%.
3. Sự tích lũy mangan trong tóc nữ giới đều cao hơn nam giới ở độ tin cậy 95% ở cả 2 khu vực. Hàm lượng mangan trong tóc nữ giới ở Thượng Cát (n=52) là 142,4 mg/kg, nam giới (n=34) là 45,1 mg/kg. Tại Nghĩa Dân, hàm lượng mangan trong tóc nữ giới (n=35) là 7,9 mg/kg, nam giới (n=38) là 1,8 mg/kg. Có sự tích lũy mangan trong tóc tăng theo độ tuổi được thể hiện là nhóm trẻ em ở Thượng Cát có hàm lượng mangan trung bình là 59,3 mg/kg nhỏ hơn so với nhóm trưởng thành (18 - 50 tuổi) là 115,8 mg/kg và nhóm người già (> 50 tuổi) là 132,9 mg/kg, ở độ tin cậy 95%. Không có sự khác nhau có ý nghĩa thống kê về hàm lượng mangan trong tóc nhóm trưởng thành và nhóm người già.

KIẾN NGHỊ

Tác giả xin đưa ra một số kiến nghị sau:

1. Mở rộng điều tra nghiên cứu ô nhiễm mangan trong nước giếng khoan ở các khu vực khác và có biện pháp xử lý kịp thời.
2. Cần có thêm các nghiên cứu về tác động sức khỏe do phơi nhiễm mangan. Đồng thời nâng cao nhận thức của người dân về sự nguy hại của việc sử dụng nước giếng khoan ô nhiễm mangan.

References Tiếng Việt

1. Bộ Y Tế (2009), *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống QCVN 01:2009/BYT*, Hà Nội.

2. Vi Thị Mai Lan, Phạm Thị Kim Trang, Nguyễn Thị Minh Huệ, Phạm Thị Dậu, Trần Thị Huệ (2005), ”Xây dựng và tối ưu qui trình phân tích asen trong mẫu tóc”, tuyển tập hội nghị khoa học trường Đại học KHTN.
3. Phạm Luận (2006), *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*, NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội, Hà Nội.
4. Phạm Luận, *Xử lý mẫu*, Bộ môn Hóa phân tích, Đại học Khoa học Tự nhiên, Hà Nội.
5. Hoàng Nhâm (2003), *Hóa vô cơ tập 3*, NXB Giáo dục, Hà Nội.
6. Tạ Thị Thảo (2005), *Thống kê trong hóa phân tích*, Bộ môn Hóa phân tích, Đại Học Khoa học Tự nhiên, Hà Nội.

Tiếng Anh

7. Afridi Hassan Imran, Tasneem Gul Kazi, Atif G. Kazi, Faheem Shah, Sham Kumar Wadhwa, Nida Fatima Kolachi, Abdul Qadir Shah, Jameel Ahmed Baig, Naveed Kazi (2011), “Levels of Arsenic, Cadmium, Lead, Manganese and Zinc in Biological Samples of Paralysed Steel Mill Workers with Related to Controls”, *Biol Trace Elem Res*, 144, pp. 164 - 162.
8. Agusa Tetsuro, Takashi Kunito, Junko Fujihara, Reiji Kubota, Tu Binh Minh, Pham Thi Kim Trang, Hisato Iwata, Annamalai Subramanian, Pham Hung Viet, Shinsuke Tanabe (2005), “Contamination by arsenic and other trace elements in tube-well water and its risk assessment to humans in Hanoi, Vietnam”, *Environmental pollution*, 139, pp. 95 - 106.
9. Bass Dean A., Darrell Hickok, David Quig, Karen Urek (2001), ”Trace Element Analysis in Hair: Factors Determining Accuracy, Precision, and Reliability”, *Alternative Medicine Review*, volume 6, number 5, pp. 472 - 481.
10. Bouchard Maryse, Francois Laforest, Louise Vandelac, David Bellinger, Donna Mergler (2007), ”Hair Manganese and Hyperactive Behaviors: Pilot Study of School-Age Children Exposed through Tap Water”, *Environmental Health Perspectives*, volume 115, number 1, pp. 122 - 127.
11. Bouchard Maryse F., Sébastien Sauvé, Benoit Barbeau, Melissa Legrand, Marie- Ève Brodeur, Thérèse Bouffard, Elyse Limoges, David C. Bellinger, and Donna Mergler (2011), “Intellectual Impairment in School-Age Children Exposed to manganese from Drinking Water”, *Environ Health Perspect*, 119, pp. 138 - 143.
12. Buschmann Johanna, Michael Berg, Caroline Stengel, Mickey L. Sampson (2007), “Arsenic and Manganese Contamination of Drinking Water Resources in Cambodia:

- Coincidence of Risk Areas with Low Relief Topography”, *Environmental science and Technology*, volume 41, number 7, pp. 2146 - 2152.
13. Buschmann Johanna, Michael Berg, Caroline Stengel, Lenny Winkel, Mickey L. Sampson, Pham Thi Kim Trang, Pham Hung Viet (2008), “Contamination of drinking water resources in Mekong delta floodplains: Arsenic and other trace metals pose serious health risks to population”, *Environment International*, 34, pp. 756 - 764.
 14. Chojnacka K., H. Górecka, H. Górecki (2006), “The influence of living habits and family relationships on element concentrations in human hair”, [*Science of The Total Environment*, volume 366](#), pp. 612 - 620.
 15. Eaton Andrew D., [Mary Ann H. Franson](#), [Arnold E. Greenberg](#), [Lenore S. Clesceri](#) (1995), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association Publications, The United State of America.
 16. Frisbie Seth H., Erika J. Mitchell, Lawrence J. Mastera, Donald M. Maynard, Ahmad Zaki Yusuf, Mohammad Yusuf Siddiq, Richard Ortega, Richard K. Dunn, David S. Westerman, Thomas Bacquart, Bibudhendra Sarkar (2008), “Public health strategies for Western Bangladesh that address the Arsenic, Manganese, Uranium and other toxic elements in their drinking water”, *Environmental Health Perspectives*, 117, pp. 410 - 416.
 17. Gil Fernando, Antonio F. Hernández, Claudia Marquez, Pedro Femia, Pablo Olmedo, Olga Lospez-Guarnido, Antonio Pla (2011), “Biomonitorization of cadmium, chromium, manganese, nickel and lead in whole blood, urine, axillary hair and saliva in occupationally exposed population”, *Science of the Total Environment*, 409, pp. 1172 - 1180.
 18. Hasan Samiul and M. Ashraf Ali (2010), “Occurrence of manganese in groundwater of Bangladesh and its implications on safe water supply”, *Journal of Civil Engineering*, 38(2), pp. 121 - 128.
 19. Haynes Erin N., Pamela Heckel, Patrick Ryan, Sandy Roda, Yuet-Kin Leung, Kelly Sebastian, Paul Succop (2010), “Environmental manganese exposure in residents living near a ferromanganese refinery in Southeast Ohio: A pilot study”, *Neuro Toxicology*, 31, pp. 468 - 474.
 20. He P, Liu DH, Zhang GQ, Zhonghua Yu Fang Yi Xue Za Zhi (1994), “Effects of high-level-manganese sewage irrigation on children's neurobehavior”, *Chinese journal of preventive medicine*, volume 28, number 4, pp. 216 - 218.

21. Hem John D. (1985), *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*, United states government printing office, United state.
22. Hoang Thi Hanh, Sunbaek Bang, Kyoung-Woong Kim, My Hoa Nguyen, Duy Minh Dang (2010), “Arsenic in groundwater and sediment in the Mekong River delta, Vietnam”, *Environmental Pollution*, 158, pp. 2648 - 2658.
23. Homoncik Sally C., Alan M. MacDonal, Kate V. Heal, Brighid É. Ó Dochartaigh, Bryne T. Ngwenya (2010), “Manganese concentrations in Scottish groundwater”, *Science of the Total Environment*, 408, pp. 2467 - 2473.
24. Hug Stephan J., Dominique Gaertner, Linda C. Roberts, Mario Schirmer, Thomas Ruettimann, Thomas M. Rosenberg, A.B.M. Badruzzaman, M. Ashraf Ali (2011), “Avoiding high concentrations of arsenic, manganese and salinity in deep tubewells in Mushiganj District, Bangladesh”, *Applied Geochemistry*, 26, pp. 1077 - 1085.
25. Kondakis XG, Makris N, Leotsinidis M, Prinou M, Papapetropoulos T (1989), “Possible health effects of high manganese concentration in drinking water”, *Arch Environ Health*, volume 44, number 3, pp.175 - 178.
26. Ljung Karin and Marie Vahter (2007), “Time to Re-evaluate the Guideline value for Manganese in Drinking Water”, *Environmental Health Perspectives*, volume 115, number 11, pp. 1533-1538.
27. Menezes-Filho José A., Cristian de O.Novaes, Josino C. Moreira, Paula N. Sarcinelli, Donna Mergler (2010), “Elevated manganese and cognitive performance in school-aged children and their mother”, *Environmental Research*, 111, pp. 156 - 163.
28. Menezes-Filho José A., Ciro R. Paes, Ângela M. de C. Pontes, Josino C. Moreira, Paula N. Sarcinelli, Donna Mergler (2009), “High levels of hair manganese in children living in the vicinity of a ferro-manganese alloy production plant”, *Neuro Toxicology*, 30, pp. 1207 - 1213.
29. Montes S., A. Schilman, H. Riojas-Rodriguez, Y. Rodriguez-Agudelo, R. Solis-Vivanco, S.L. Rodriguez-Dozal, L.A. Tristan-López, C.Rios (2011), “Serum prolactin rises in Mexican school children exposed to airborne manganese”, *Environmental Research*, 111, pp. 1302 - 1308.
30. NÁDASKÁ Gabriela, Juraj LESNÝ, Ivan MICHALÍK (2010), “Environmental aspect of manganese chemistry”, *Hungarian Electronic Journal of Science*, pp. 1 - 16.
31. Nguyen Van Anh, Sunbaek Bang, Pham Hung Viet, Kyoung- Woong Kim (2009), “Contamination of groundwater and risk assessment for arsenic exposure in Ha Nam province, Vietnam”, *Environment International* 35, pp. 466 - 472.

32. Pham T.K.Trang, Berg M., Pham H.Viet, Nguyen V.M, Van der Meer J.R (2005), "Bacterial bioassay for rapid and accurate analysis of arsenic in highly variable groundwater samples", *Environmental Science and Technology*, 39, pp. 7625 - 7630.
33. Rossiter Helfrid M.A., Peter A. Owusu, Esi Awuah, Alan M. MacDonald, Andrea I. Schäfer (2010), "Chemical drinking water quality in Ghana: Water costs and scope for advanced treatment", *Science of the Total Environment*, 408, pp. 2378 - 2386.
34. Schot Paul P., Simone M. Pieber (2012), " Spatial and temporal variations in shallow wetland groundwater quality", *Journal of Hydrology*, 422-423, pp. 43 - 52.
35. Sthiannopkao S., K. W. Kim, S. Sotham, S. Choup (2008), "Arsenic and manganese in tube well waters of Prey Veng and Kandal provinces, Cambodia", *Applied Geochemistry*, 23, pp. 1086 - 1093.
36. The Institute of Environment and Health, Cranfield University (2007), "Manganese Health Research program: overview of research into the Health effectsm of manganese (2002-2007)", UK
37. Tobin Desmond John (2005), *Hair in toxicology: an important bio- monitor*, published by the Royal Society of chemistry, Thomas Graham house, science park, milton road, cambridge CB40 WF,UK.
38. USEPA (2004), Drinking Water Health Advisory for Manganese, U.S Environmental Protection Agency Office of Water (4304T) Health and Ecological Criterial Division Washington, DC 20460.
39. WHO (2004), Manganese in Drinking- water.
40. Winkel Lenny H. E, Pham Thi Kim Trang, Vi Mai Lan, Caroline Stengel, Manouchehr Amini, Nguyen Thi Ha, Pham Hung Viet, Michael Berg (2011), "Arsenic pollution of groundwater in Vietnam exacerbated by deep aquifer exploitation for more than a century", *PANS*, volume 108, number 4, pp. 1246 -1251.
41. Woolf Alan, Robert Wright, Chitra Amarasiriwardena, David Bellinger (2002), "A Child with Chronic Manganese Exposure from drinking water", *Environmental Health Perpestives*, volume 110, number 6, pp. 613 - 616.
42. Wright Robert O., Chitra Amarasiriwardena, Alan D. Woolf, Rebecca Im, David C. Bellinger (2005), "Neuropsychological correlates oi hair arsenic, manganese, and cadmium levels in school-age children residing near a hazardous waste site", *Neuro Toxicology*, 27, pp. 210 - 216.
43. <http://en.wikipedia.org/wiki/Manganese>.
44. http://www.manganese.org/about_mangan/applications.

