

Đánh giá diễn biến mưa axit ở tỉnh Hòa Bình giai đoạn 2000 - 2014

Phạm Thị Thu Hà^{1,*}, Đỗ Thị Ngọc Ánh², Trần Minh Tiến¹,
Bùi Năng Kha¹, Lê Tuấn Sỹ¹

¹Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

²Đại học Nông Lâm Bắc Giang, xã Bích Sơn, huyện Việt Yên, tỉnh Bắc Giang;

Nhận ngày 26 tháng 5 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 27 tháng 6 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 6 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Mưa axit hiện nay được coi là một trong những vấn đề môi trường nghiêm trọng nhất trên thế giới. Ở Việt Nam, mưa axit đã xuất hiện ở hầu hết các tỉnh thành trong cả nước, đặc biệt sự xuất hiện của mưa axit ở các khu vực nông thôn miền núi cũng đã được ghi nhận. Trong bài báo này, dựa trên bộ số liệu quan trắc hóa học nước mưa của Mạng lưới quan trắc lắng đọng axit Đông Á (EANET) ở trạm Hòa Bình và kết hợp với điều tra thực tế, nghiên cứu đã đánh giá diễn biến mưa axit ở tỉnh Hòa Bình trong giai đoạn 2000 – 2014. Kết quả nghiên cứu cho thấy, mưa axit ($\text{pH} < 5,6$) đã xuất hiện ở khu vực nghiên cứu với tần suất xuất khá cao và có sự dao động mạnh giữa các tháng và các mùa trong năm, cụ thể cao nhất là 81,8% vào năm 2000 và thấp nhất là 16,7% vào năm 2008. Mưa axit thường xuất hiện vào mùa khô và cuối mùa mưa. Ion chính gây ra tính axit trong nước mưa tại Hòa Bình là nss-SO_4^{2-} và ion đóng góp vào sự trung hòa tính axit trong nước mưa là ion nss-Ca^{2+} vào mùa mưa, còn vào mùa khô thì tùy từng năm mà ion Ca^{2+} hay NH_4^+ đóng vai trò chủ yếu trung hòa tính axit trong nước mưa. Tính toán chỉ số pA_i và so sánh mối quan hệ giữa giá trị pH và pA_i cho thấy tính axit hay bazơ trong nước mưa tại khu vực nghiên cứu không chỉ chịu ảnh hưởng bởi SO_4^{2-} và NO_3^- , mà còn bởi ion Ca^{2+} , NH_4^+ và các ion khác.

Từ khóa: Mưa axit, tần suất, trung hòa tính axit, chỉ số pA_i .

1. Đặt vấn đề

Phát triển kinh tế - xã hội và gia tăng dân số thúc đẩy sự phát triển các hoạt động công nghiệp, giao thông, dân sinh,... làm gia tăng mạnh mức tiêu thụ nhiên liệu hóa thạch đã gây ra một số vấn đề môi trường, trong đó mưa axit được coi là một trong những vấn đề môi trường nghiêm trọng nhất hiện nay. Mưa axit là những

trận mưa có độ pH của nước mưa đo được nhỏ hơn 5,6 [1]. Mưa axit xuất hiện khi có một lượng lớn các khí SO_2 và NO_x được thoát ra từ quá trình đốt cháy các nhiên liệu hóa thạch. Các nghiên cứu trên thế giới đã chỉ ra mưa axit gây ra những ảnh hưởng nghiêm trọng tới hệ sinh thái, công trình kiến trúc và sức khỏe con người [2, 3].

Ở Việt Nam, sự xuất hiện của mưa axit đã được ghi nhận ở hầu hết các tỉnh thành trong cả nước, đặc biệt ở cả các khu vực nông thôn miền núi. Các nghiên cứu trong nước về ảnh hưởng của mưa axit vẫn còn hạn chế nhưng một số nghiên cứu bước đầu đã cho thấy mưa axit gây

*Tác giả liên hệ. ĐT: 84-912234242
E-mail: phamthithuha.hus@gmail.com

ra những ảnh hưởng tiêu cực tới cây trồng, hệ thực vật, động vật thủy sinh [4, 5].

Hòa Bình là tỉnh miền núi thuộc vùng Tây Bắc của Việt Nam. Nền kinh tế của tỉnh Hòa Bình chủ yếu dựa vào phát triển nông nghiệp với nhiều vùng sản xuất chuyên canh như lạc, đậu tương (Yên Thủy, Lạc Sơn), chè (Lương Sơn, Mai Châu) và cam (Cao Phong), ngành công nghiệp có xuất phát điểm thấp [6]. Tuy nhiên trong những năm gần đây, nền công nghiệp trên địa bàn tỉnh Hòa Bình đã có những nét đổi mới và tăng trưởng rõ rệt, đặc biệt sự phát triển mạnh của ngành công nghiệp chế biến và sản xuất vật liệu xây dựng nhờ chính sách mở cửa cho các doanh nghiệp tham gia hoạt động sản xuất trên địa bàn tỉnh. Bên cạnh đó, Hòa Bình cũng chịu ảnh hưởng của chế độ gió chung với các tỉnh vùng đồng bằng Bắc Bộ là gió Đông Bắc và Đông Nam, do vậy chất lượng môi trường không khí sẽ còn chịu ảnh hưởng bởi các nguồn thải từ hoạt động phát triển kinh tế - xã hội ở các khu vực lân cận lan truyền theo hai hướng gió chủ đạo trên bao gồm các tỉnh Hà Nội, Ninh Bình, Hà Nam. Vấn đề cấp thiết đặt ra là thực hiện các nghiên cứu về mưa axit nhằm đánh giá diễn biến hiện trạng, mức độ ảnh hưởng, làm cơ sở đưa ra những giải pháp kịp thời để kiểm soát mức độ phát thải các chất khí gây mưa axit cũng như tác hại của nó đối với môi trường và sức khỏe cộng đồng dân cư tại khu vực nghiên cứu.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là diễn biến mưa axit ở tỉnh Hòa Bình trong giai đoạn 2000 – 2014, với các thông số đánh giá đặc trưng cho lắng đọng ướt (mưa axit) bao gồm pH, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} và K^+ . Nguồn số liệu được sử dụng để đánh giá là bộ số liệu quan trắc hóa học nước mưa (lượng mưa và nồng độ các ion) theo tháng của Mạng lưới giám sát lắng đọng axit Đông Á (EANET) tại trạm Hòa Bình trong 15 năm liên tục (2000 - 2014).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp điều tra khảo sát thực địa và thu thập dữ liệu

Thu thập các dữ liệu trong và ngoài nước liên quan gồm các số liệu quan trắc hóa học nước mưa ở Hòa Bình, các nghiên cứu về mưa axit, kết hợp điều tra khảo sát thực địa, phỏng vấn người dân, các nhà quản lý xác định nguồn phát thải các chất gây mưa axit từ các hoạt động công nghiệp, nông nghiệp, giao thông, dân sinh để đánh giá diễn biến mưa axit, so sánh, giải thích và làm sáng tỏ cho các phát hiện trong kết quả nghiên cứu.

- Phương pháp tính toán các đặc trưng mưa axit và xử lý số liệu

Các số liệu thô về nồng độ các ion và lượng mưa qua các tháng trong giai đoạn nghiên cứu 2000 – 2014 được xử lý và tính toán trên phần mềm Excel.

+ *Tính tương quan* [7]

Hệ số tương quan (ρ_{xy}) được tính toán nhằm xác định mối quan hệ tương quan giữa các ion hóa học trong nước mưa (H^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} và K^+). Hệ số tương quan ρ_{xy} dùng để xác định mối quan hệ của 2 tập số liệu X và Y, ($-1 \leq \rho_{xy} \leq +1$). X và Y có quan hệ đồng biến khi ρ_{xy} có giá trị (+), nghịch biến khi ρ_{xy} có giá trị (-), và không có quan hệ thì $\rho_{xy} = 0$.

Hệ số tương quan được xác định bằng công thức sau:

$$\rho_{xy} = \frac{\frac{1}{n} \sum_i (x_i - \mu_x)(y_i - \mu_y)}{\sigma_x \sigma_y}$$

Trong đó: μ_x , μ_y : giá trị trung bình của tập X, Y; σ_x , σ_y : độ lệch chuẩn của tập X, Y xác định bằng các công thức sau:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i (x_i - \mu_x)^2}$$

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i (y_i - \mu_y)^2}$$

X và Y là các tập số liệu phân tích các ion hóa học nước mưa của trạm Hòa Bình. Tính toán này cho phép xác định được mối quan hệ giữa các ion trong nước mưa và thành phần chính làm thay đổi giá trị pH trong nước mưa ở Hòa Bình.

+ Tính $[nss-SO_4^{2-}]$ và $[nss-Ca^{2+}]$ [8]

$[nss-SO_4^{2-}]$ và $[nss-Ca^{2+}]$ là nồng độ SO_4^{2-} và nồng độ Ca^{2+} không có muối biển (non-sea-salt), được tính theo công thức sau:

$$[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0,06028 * [Na^+]$$

$$[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - 0,02161 * [Na^+]$$

Hai ion Ca^{2+} và SO_4^{2-} trong không khí có nguồn gốc từ thiên nhiên và nhân tạo. Do vậy, tính toán cho phép đánh giá đúng mức độ của các tác nhân gây nên sự có mặt các ion này từ các nguồn nhân tạo, để loại bỏ ảnh hưởng các ion này từ nguồn gốc thiên nhiên, nhất là từ biển.

+ Tính chỉ số pA_i [9]

Chỉ số pA_i hiện đang được sử dụng rộng rãi trên thế giới để xác định các gốc ion chính gây axit hóa nước mưa, cụ thể là ion $nss-SO_4^{2-}$ và NO_3^- . Mặc dù pH thường xuyên được sử dụng để xác định tính axit của nước mưa nhưng không được sử dụng như một chỉ thị của SO_4^{2-} và NO_3^- , những vật liệu gây axit hóa do con người tạo ra, và pH cũng được phản ánh bởi Ca^{2+} và NH_4^+ . Do đó trong nghiên cứu này, pA_i được sử dụng cùng với pH mô tả hóa học nước mưa ở Hòa Bình. Sử dụng chỉ số pA_i để tính toán, xác định tổng nồng độ của $nss-SO_4^{2-}$ và NO_3^- trong nước mưa. pA_i được tính theo công thức sau:

$$pA_i = -\log_{10} ([nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$$

$$A_i(\text{mol/l}) = [nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]$$

+ Tính thành phần làm thay đổi giá trị pH nước mưa thông qua tỷ lệ nồng độ các ion

Kết quả tính hệ số tương quan giữa các ion chính trong nước mưa ở Hòa Bình trong giai đoạn 15 năm liên tục (2000-2014) xác định được các ion SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , NH_4^+ là các ion chính làm thay đổi giá trị pH trong nước mưa. Trên cơ sở này, thiết lập mối quan hệ giữa các ion và tính toán tỷ lệ nồng độ các ion trong nước mưa để xác định được thành phần gây ra

tính axit, thành phần làm trung hòa tính axit trong nước mưa tại Hòa Bình bao gồm:

- Tỷ lệ $NO_3^-/nss-SO_4^{2-} > 1$, cho thấy NO_3^- là thành phần chính gây axit nước mưa, ngược lại khi tỷ lệ này nhỏ hơn 1 thì là SO_4^{2-} .

- Tỷ lệ $NH_4^+/nss-Ca^{2+} > 1$, cho thấy NH_4^+ là thành phần chính trung hòa axit nước mưa, ngược lại khi tỷ lệ này nhỏ hơn 1 là $nss-Ca^{2+}$.

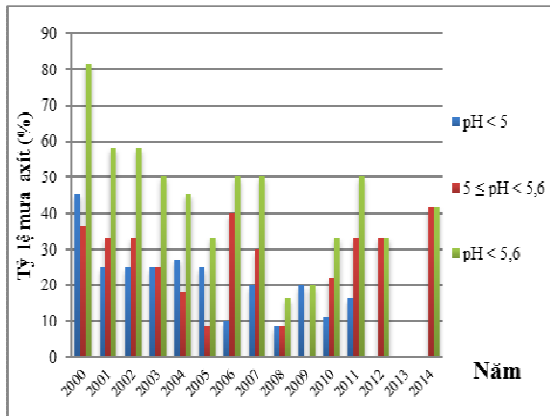
- Đối với tỷ lệ $(NH_4^+ + nss-Ca^{2+})/(NO_3^- + nss-SO_4^{2-})$ là giá trị trung hòa, khi tỷ lệ này lớn sẽ có giá trị pH tăng và ngược lại.

3. Kết quả và thảo luận

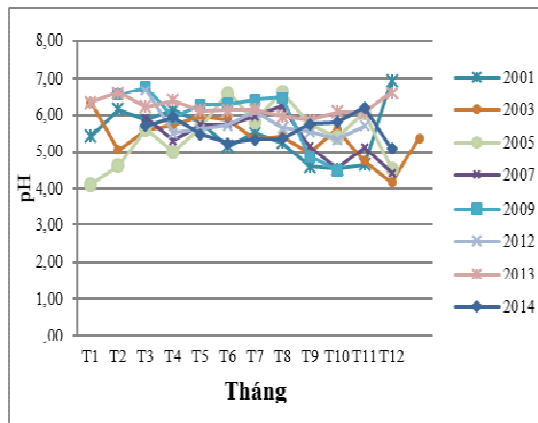
3.1. Tần suất xuất hiện mưa axit

Trạm Hòa Bình là trạm nông thôn – miền núi, có tọa độ là $20^\circ 49'$ vĩ độ Bắc và $105^\circ 20'$ kinh độ Đông, độ cao so với mặt biển là 23 m [8], so với các trạm đô thị thì ít chịu ảnh hưởng hơn bởi các hoạt động phát triển kinh tế của con người, tuy vậy kết quả tính toán cho thấy mưa axit lại xuất hiện với tần suất cao, tỷ lệ thấp nhất là 16,7 % vào năm 2008, cao nhất là 81,8 % vào năm 2000. Trong năm 2000, tháng mưa có $pH < 5,0$ chiếm 45,5 %, và tháng mưa có $5 \leq pH < 5,6$ chiếm 36,4 %. Đồ thị biểu diễn tỉ lệ mưa axit (%) ở trạm Hòa Bình được thể hiện trong Hình 1.

Nhìn chung, tỷ lệ mưa axit tại Hòa Bình biến động không theo quy luật và tương đối cao ở tất cả các năm trong giai đoạn 2000 - 2014, đặc biệt có nhiều giá trị pH trung bình tháng nhỏ hơn 5. Cụ thể, tần suất giảm dần từ 81,8% (năm 2000) đến 33,3% (năm 2005), sau đó tăng lên 50% vào năm 2007 và giảm trong hai năm tiếp theo (2008, 2009) trước khi tăng dần trong những năm cuối của giai đoạn 2000 – 2014. Với đặc trưng nền kinh tế nông nghiệp, công nghiệp quy mô nhỏ và vừa, nhưng mưa axit xảy ra với tần suất cao ở Hòa Bình cho thấy sự xuất hiện của mưa axit không chỉ phụ thuộc vào nguồn phát thải địa phương mà còn phụ thuộc nhiều vào hoàn lưu khí quyển, có thể do khu vực trạm đón các khối không khí phát thải từ nơi khác mang đến như đã phân tích ở phần Đặt vấn đề.



Hình 1. Tỷ lệ mưa axit ở trạm Hoà Bình.



Hình 2. Biến động pH qua các tháng ở trạm Hoà Bình.

Dưới ảnh hưởng của điều kiện khí tượng và các hướng gió chủ đạo của khu vực, giá trị pH của nước mưa đo được ở trạm Hòa Bình có sự khác nhau giữa các tháng trong năm. Đồ thị ở Hình 2 biểu diễn xu hướng biến động của giá trị pH nước mưa TB tháng giữa các năm ở trạm Hòa Bình trong giai đoạn 2000 - 2014.

3.2. Nồng độ các ion chính trong nước mưa

Nhằm đánh giá chính xác tình hình mưa axit và nguồn gốc gây mưa axit cần thiết phải phân tích toàn bộ thành phần anion và cation trong nước mưa.

Trong thành phần hóa học nước mưa, các ion chủ yếu bao gồm Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ ,

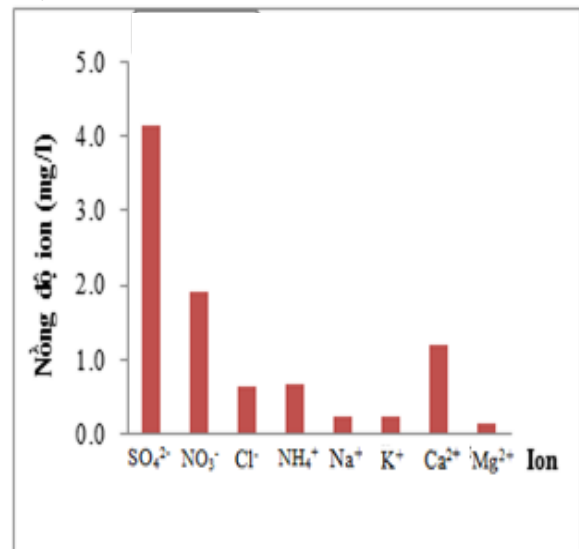
SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- và một số ion có nồng độ thấp hơn. Tính chất axit hay bazơ của nước mưa là kết quả của sự cân bằng giữa các gốc axit, chủ yếu là SO_4^{2-} và NO_3^- , và gốc kiềm, chủ yếu là amoni và muối canxi. Nồng độ ion H^+ ($pH = -\lg [H^+]$) được tính theo công thức sau [1]:

$$[H^+]_{\text{nước mưa}} = 2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-] + [HCO_3^-] - [NH_4^+] - [Na^+] - [K^+] - 2[Ca^{2+}] - 2[Mg^{2+}]$$

Theo Henning Rodhe (2002), nếu bỏ qua nồng độ Cl^- , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , và Mg^{2+} do ảnh hưởng không lớn đến sự biến đổi của nồng độ H^+ trong nước mưa thì $[H^+]_{\text{nước mưa}}$ có thể ước tính xấp xỉ: [1]

$$[H^+]_{\text{nước mưa}} \approx 2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] - [NH_4^+] - 2[Ca^{2+}]$$

Điều kiện địa hình, địa chất, khí hậu (đặc biệt là gió) và các hoạt động công nghiệp, giao thông, phát triển đô thị tại khu vực sẽ ảnh hưởng đến giá trị pH, các anion và cation cơ bản trong khu vực nghiên cứu. Nồng độ TB của các ion chính trong nước mưa tại trạm Hòa Bình giai đoạn 2000 – 2014 được thể hiện ở Hình 3.



Hình 3. Nồng độ TB của các ion chính trong nước mưa tại trạm Hoà Bình giai đoạn 2000 - 2014.

Kết quả tính toán cho thấy, nhìn chung nồng độ trung bình của các ion chính gây ra

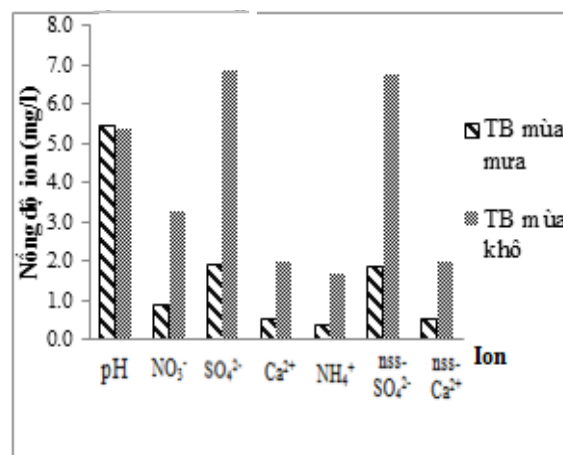
tính axit trong nước mưa (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) dao động trong khoảng từ 0,55 - 4,15 mg/l. Giải thích cho điều này là do các anhydrit của các axit kết hợp với các hạt nước/ hơi nước tạo thành các axit và các axit này là nguồn cung cấp các ion SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- cho nước mưa. Sự có mặt của ion gây ra tính axit trong nước mưa lớn nhất là anion SO_4^{2-} với nồng độ TB đo được tại trạm Hòa Bình là khá cao (4,15 mg/l). Trong vòng bán kính 10km so với khu vực đặt trạm có công ty mía đường Hòa Bình, nhà máy xi măng và đặc biệt sự phát triển mạnh các hoạt động khai thác khoáng sản để sản xuất vật liệu xây dựng, hoạt động của các nhà máy sản xuất xi măng ở huyện Lương Sơn có sử dụng nguyên liệu hoá thạch trong những năm gần lan truyền theo hướng gió chủ đạo Đông Bắc và Tây Nam làm gia tăng nồng độ các khí gây mưa axit như SO_2 trong không khí ở khu vực trạm. Qua điều tra phỏng vấn người dân cho thấy để tăng năng suất và sản lượng cây trồng, người dân sử dụng rất nhiều phân bón hóa học trong trồng trọt, lượng phân đạm (chủ yếu phân amoni sunphat, phân ure) được sử dụng rất nhiều trong trồng cây nông nghiệp ngắn ngày như đậu, lạc, ngô,... và các cây công nghiệp như cây chè, cây cam. Việc sử dụng nhiều phân urê trong nông nghiệp ảnh hưởng đến sự gia tăng hàm lượng NO_x trong không khí và hàm lượng NO_x , SO_2 khi sử dụng phân amoni sunphat.

Nồng độ ion NO_3^- trong nước mưa (1,92mg/l) là cao hơn so với ion Cl^- (0,55 mg/l), cho thấy giá trị pH nước mưa ở Hòa Bình chỉ phụ thuộc chủ yếu vào hai ion SO_4^{2-} , NO_3^- mà không phụ thuộc nhiều vào ion Cl^- . Khi so sánh với kết quả nghiên cứu trước đây của tác giả ở các khu vực khác như Hà Nội, Hải Dương, Hải Phòng, Ninh Bình trong giai đoạn 2000-2012 [4] cho thấy nồng độ hai ion SO_4^{2-} , NO_3^- gây ra tính axit trong nước mưa ở trạm Hòa Bình là thấp hơn so với các trạm khác, tuy nhiên tần suất xuất hiện mưa axit lại cao hơn so với các trạm này. Vậy giải thích cho giá trị pH thấp trong khu vực Hòa Bình có thể còn do sự có mặt của ion HCO_3^- và một số các axit hữu cơ khác trong nước mưa mà chưa được đo đạc quan trắc. Một số kết quả nghiên cứu trên thế

giới tại khu vực nhiệt đới thuộc Châu Phi và Nam Mỹ [2] đã chỉ ra rằng giá trị pH nhỏ hơn 5 tại khu vực ô nhiễm là do có các axit hữu như axit fomic và axit axetic; axit hữu cơ chiếm đến 40-80% tổng lượng axit. Vấn đề này cần phải tiếp tục có nhiều nghiên cứu hơn nữa để minh chứng, tuy nhiên cũng có thể xem là một giả thuyết bổ sung cho lí giải giá trị pH thấp trong nước mưa ở Hòa Bình.

Ca^{2+} và NH_4^+ là các cation chính đóng vai trò trung hòa tính axit trong nước mưa vì nó dễ dàng phản ứng với các ion gây axit hóa SO_4^{2-} , NO_3^- để tạo thành các muối amoni nitrat và sunphat, canxi sunphat. Nồng độ Ca^{2+} và NH_4^+ nhìn chung là cao hơn so với các cation K^+ , Na^+ , Mg^{2+} ở khu vực nghiên cứu. Cụ thể, nồng độ Ca^{2+} là 1,19 mg/l và nồng độ NH_4^+ là 0,67 mg/l.

3.3. Sự biến đổi ion theo mùa



Hình 4. Giá trị nồng độ TB các ion chính trong mùa mưa và mùa khô tại trạm Hòa Bình giai đoạn 2000 - 2014.

Tại trạm Hòa Bình, giá trị nồng độ các ion SO_4^{2-} , nss- SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , nss- Ca^{2+} TB mùa mưa đều thấp hơn trong mùa khô. Giá trị pH trong mùa mưa thì cao hơn mùa khô, tuy nhiên không có sự chênh lệch lớn về giá trị pH giữa 2 mùa. Trong đó, vào mùa khô nồng độ của ion NO_3^- , nss- SO_4^{2-} cao lần lượt gấp 3,76 và 3,60 lần so với mùa mưa. Nồng độ NO_3^- , SO_4^{2-} và nss- SO_4^{2-} cao vượt trội vào mùa khô là

nguyên nhân làm giảm giá trị pH. Khi xem xét tỷ lệ xuất hiện mưa axit theo mùa ở Hòa Bình trong giai đoạn 2000 - 2014, có thể thấy tỷ lệ xuất hiện mưa axit vào mùa khô lớn hơn so với mùa mưa, đặc biệt xuất hiện nhiều trận mưa có $\text{pH} < 5$. Tần suất xuất hiện mưa axit vào mùa khô dao động từ 50 % - 85 %, còn vào mùa mưa là từ 20 % - 60%. Đặc biệt, năm 2000 tần suất xuất hiện mưa axit vào mùa khô là 100%, còn mùa mưa là 7,14%. Điều đó chứng tỏ rằng trong mùa mưa do mưa nhiều, dẫn đến làm thay đổi nồng độ ion H^+ (theo chiều hướng giảm) hay nói cách khác là làm tăng pH. Bên cạnh đó có thể xem xét thêm yếu tố rửa trôi.

3.4. Đánh giá các thành phần làm thay đổi giá trị pH của nước mưa

3.4.1. Thành phần làm thay đổi giá trị pH của nước mưa

Có nhiều ion gây nên tính axit trong nước mưa và cũng có nhiều ion làm trung hòa tính axit đó. Theo kết quả tính toán hệ số tương quan thì hai ion SO_4^{2-} , NO_3^- có mối tương quan với ion H^+ hơn so với các ion khác và xét mối quan hệ của hai ion này với các cation nhận thấy hai ion SO_4^{2-} , NO_3^- và hai cation Ca^{2+} , NH_4^+ có quan hệ cao nhất với nhau so với toàn bộ các cation khác. Do vậy, các thành phần chính làm thay đổi giá trị pH trong nước mưa là SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , NH_4^+ . Kết quả tính toán tỷ lệ nồng độ các thành phần hóa học nước mưa tại trạm Hòa Bình được thể hiện ở Bảng 1.

Kết quả tính toán từ Bảng 1 cho thấy giá trị tỷ lệ $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ trung bình năm, mùa khô và mùa mưa từ năm 2000 đến 2014 ở trạm Hoà Bình đều nhỏ hơn 1. Điều này cho thấy thành phần tham gia chủ yếu làm giảm giá trị pH của nước mưa là ion nss-SO_4^{2-} (đã được loại bỏ phần mang đến từ muối biển). Giá trị tỷ lệ $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ trung bình năm, mùa khô ở trạm Hoà Bình lớn hơn 1 ở một số năm và nhỏ hơn 1 ở một số năm, nên ion NH_4^+ hay ion nss-Ca^{2+}

thay nhau đóng vai trò trung hòa tính axit trong nước mưa, còn vào mùa mưa tỷ lệ $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ hầu hết là nhỏ hơn 1, do đó vào mùa khô nss-Ca^{2+} đóng vai trò chủ đạo trong việc trung hòa tính axit trong nước mưa. Như vậy, tùy vào từng thời điểm mà ion NH_4^+ hay ion nss-Ca^{2+} thay nhau đóng vai trò chủ đạo trung hòa tính axit trong nước mưa.

Để đánh giá khả năng trung hòa tính axit của nước mưa, cần xét tới tỷ lệ $C = (\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+})/(\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$. Theo kết quả tính toán cho thấy, giá trị tỷ lệ này qua các năm đều nhỏ hơn 1, như vậy nồng độ thành phần cation, thành phần trung hòa axit ($\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+}$) không đủ lớn để trung hòa thành phần anion, thành phần gây axit hóa nước mưa ($\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-}$). Nếu xét trong những tháng có giá trị pH trung bình thấp hơn 5,6 ở trạm trong giai đoạn 2000 - 2014 thì tỷ lệ này cũng nhỏ hơn 1. Điều này lý giải cho nguyên nhân gây nên sự xuất hiện các trận mưa axit trong khu vực nghiên cứu.

3.4.2. Biện luận về sự trung hòa tính axit trong nước mưa

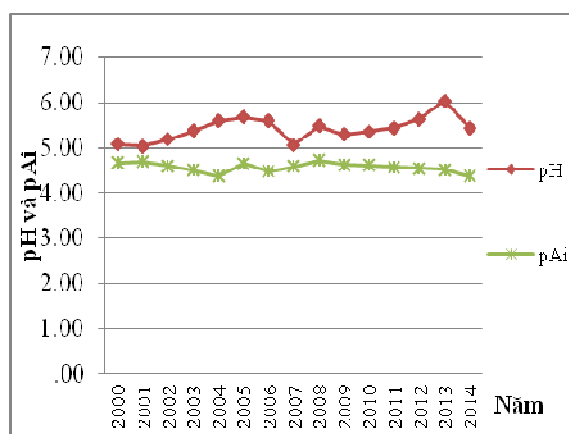
Chỉ số pA_i hiện đang được sử dụng rộng rãi trên thế giới để xác định các gốc ion chính gây axit hóa nước mưa, cụ thể là ion nss-SO_4^{2-} và NO_3^- . Chỉ số pA_i được định nghĩa theo cách thức tương tự như pH, chúng tương đương với pH nếu không có phản ứng trung hòa tất yếu xảy ra sau khi axit H_2SO_4 và HNO_3 được hình thành ban đầu. Đồ thị đánh giá mối quan hệ giữa hai giá trị pH và pA_i ở trạm Hòa Bình được thể hiện ở Hình 5.

Từ Hình 5 cho thấy, giá trị pH luôn lớn hơn giá trị pA_i ở trạm Hoà Bình. Điều đó chứng tỏ pH còn chịu ảnh hưởng của các ion khác ngoài SO_4^{2-} và NO_3^- , như Ca^{2+} , NH_4^+ và các ion khác. Tuy nhiên, theo kết quả tính toán ở Bảng 1 thì giá trị tỷ lệ $(\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+})/(\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$ qua các năm luôn nhỏ hơn 1. Do đó, ở trạm Hoà Bình hầu hết các năm đều có giá trị pH trung bình năm nhỏ hơn 5,6.

Bảng 1. Tỷ lệ nồng độ các thành phần hóa học nước mưa tại trạm Hòa Bình

Năm	Trung bình mùa khô					Trung bình mùa mưa					Trung bình năm				
	LM	pH	A	B	C	LM	pH	A	B	C	LM	pH	A	B	C
2000	68,1	4,59	0,31	0,27	0,36	1639,6	5,12	0,40	0,19	0,33	1707,7	5,08	0,36	0,23	0,34
2001	209,7	5,45	0,11	0,82	0,43	2013,5	5,02	0,71	0,40	0,30	2223,2	5,04	0,41	0,61	0,36
2002	190,5	4,48	0,45	2,38	0,31	1435,4	5,35	0,70	0,78	0,34	1625,9	5,19	0,58	1,58	0,33
2003	141,7	5,09	0,64	1,39	0,37	1549,6	5,29	0,35	0,99	0,30	1691,3	5,38	0,49	1,19	0,34
2004	345,9	5,53	0,39	1,67	0,34	1484,9	5,83	0,44	0,41	0,32	1830,8	5,75	0,41	1,10	0,33
2005	175,7	4,93	0,54	2,05	0,34	2103,3	5,89	0,47	0,83	0,47	2279,0	5,68	0,50	1,44	0,40
2006	158,0	5,23	0,85	1,59	0,31	1387,9	5,66	0,38	0,60	0,34	1545,9	5,59	0,57	1,00	0,33
2007	188,4	5,36	0,43	2,01	0,34	1760,2	5,04	0,41	0,97	0,34	1948,6	5,06	0,42	1,39	0,34
2008	142,8	5,91	0,45	0,34	0,70	1834,8	5,47	0,56	0,54	0,46	1977,6	5,49	0,51	0,44	0,58
2009	91,2	6,01	0,43	0,79	0,43	1266,1	5,27	0,64	1,08	0,34	1357,3	5,29	0,55	0,96	0,38
2010	139,0	5,90	0,52	0,58	0,37	1231,3	5,34	0,35	0,62	0,37	1370,3	5,37	0,41	0,61	0,37
2011	205,2	4,98	0,59	1,35	0,32	1555,2	5,56	0,56	0,76	0,37	1760,4	5,44	0,57	1,06	0,35
2012	127,6	5,61	0,77	0,99	0,37	1787,8	5,63	0,54	1,09	0,35	1915,4	5,63	0,62	1,06	0,36
2013	142,5	6,28	0,55	0,66	0,36	1865,1	6,03	0,70	0,61	0,36	2007,6	6,04	0,62	0,64	0,36
2014	184,9	5,79	0,78	1,90	0,35	1118,3	5,41	0,59	1,26	0,30	1303,2	5,44	0,66	1,52	0,32

Ghi chú : LM = lượng mưa, $A = NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$, $B = NH_4^+/nss-Ca^{2+}$, $C = (NH_4^+ + nss-Ca^{2+})/(NO_3^- + nss-SO_4^{2-})$



Hình 5. Sự biến thiên của giá trị pH và pA_i tại trạm Hoà Bình.

4. Kết luận

Trên cơ sở nguồn số liệu quan trắc hóa học nước mưa của Mạng lưới giám sát lắng đọng axit vùng Đông Á (EANET) ở trạm Hòa Bình trong giai đoạn 2000 - 2014 và quá trình điều tra khảo sát thực địa, nghiên cứu đã đánh giá diễn biến mưa axit ở tỉnh Hoà Bình. Một số kết luận chính được rút ra như sau:

- Kết quả nghiên cứu cho thấy mưa axit ($pH < 5,6$) đã xuất hiện ở khu vực nghiên cứu với tần suất tương đối lớn (cao nhất là 81,8% vào năm 2000, thấp nhất là 16,7 % vào năm 2008) và có sự biến động không theo quy luật qua các năm.

- Với đặc trưng nền kinh tế nông nghiệp, công nghiệp quy mô nhỏ và vừa, nhưng mưa axit xảy ra với tần suất cao ở Hòa Bình cho thấy sự xuất hiện của mưa axit không chỉ phụ thuộc vào nguồn phát thải địa phương mà còn phụ thuộc nhiều vào hoàn lưu khí quyển.

- Các thành phần ion chủ yếu trong nước mưa là SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , Ca^{2+} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ... Giá trị nồng độ các ion SO_4^{2-} , $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , $nss-Ca^{2+}$ trung bình mùa mưa đều thấp hơn trong mùa khô ở khu vực nghiên cứu. Tỷ lệ xuất hiện mưa axit vào mùa khô lớn hơn so với mùa mưa.

- Thành phần chính làm thay đổi giá trị pH trong nước mưa ở khu vực nghiên cứu là $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , $nss-Ca^{2+}$, NH_4^+ . Trong đó, thành phần tham gia chủ yếu làm giảm giá trị pH của nước mưa là ion $nss-SO_4^{2-}$, còn thành phần đóng vai trò chủ đạo trong việc trung hòa tính axit nước mưa là ion Ca^{2+} vào mùa mưa, còn vào mùa khô thì tùy từng năm mà ion Ca^{2+} hay NH_4^+ đóng vai trò chủ yếu trung hòa tính axit trong nước mưa.

- Giá trị pH luôn lớn hơn giá trị pA_i ở trạm Hoà Bình. Điều đó chứng tỏ pH còn chịu ảnh hưởng của các ion khác ngoài SO_4^{2-} và NO_3^- , như Ca^{2+} , NH_4^+ và các ion khác.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi ĐHQGHN theo đề tài Mã số: QG.16.20.

Tài liệu tham khảo

- [1] Visgilio G.R and M.W Diana (2007), Acid in the environment. Lesson learned and future prospects, Springer Science + Bussiness Media, LLC, USA, 332p.
- [2] Henning Rodhe, Frank Dentener and Michael Schulz (2002), The Global Distribution of Acidfying wet deposition, Environmental Science & Technology/vol. 36, No. 20.
- [3] David D. Kemp (2000), Global Environmental issues (Acmatological approach), second edition, Routledge Publisher, p.122-143.
- [4] Phạm Thị Thu Hà (2014), Nghiên cứu, đánh giá lắng đọng axit ở vùng đồng bằng sông Hồng Việt Nam, Luận án Tiến sĩ, Đại học Quốc Gia Hà Nội
- [5] Nguyễn Hồng Khánh (2005), Đánh giá diễn biến mưa axit ở miền Bắc Việt Nam, NXB Khoa học và Kỹ thuật Việt Nam.
- [6] Sở Tài nguyên và Môi trường tỉnh Hòa Bình (2015), Báo cáo hiện trạng môi trường năm 2015.
- [7] Phạm Ngọc Hồ, Đồng Kim Loan, Trịnh Thị Thanh (2009), Giáo trình cơ sở môi trường khí nước, Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam.
- [8] EANET, Data Report on the Acid deposition in the East Asia Region 2000-2014.
- [9] Network Centre for EANET (2005). Proceedings the second scientific workshop on Evaluation of the state of Acid Deposition in East Asia, Niigata, Japan.

Assessment of Acid Rain Development in Hoa Binh Province in the Period of 2000 - 2014

Pham Thi Thu Ha¹, Do Thi Ngoc Anh², Tran Minh Tien¹,
Bui Nang Kha¹, Le Tuan Sy¹

¹Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

²Bac Giang university of Agriculture and Forestry, Bich Son, Viet Yen, Bac Giang

Abstract: Acid rain is considered to be one of the most serious environmental problems in the world today. In Vietnam, acid rain has appeared in most of the provinces in the country, especially the occurrence of acid rain in mountainous areas has also been recorded. In this paper, based on the monitoring data of the rain water chemistry of the Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET) in conjunction with field investigation, the study assessed the development of acid rain in Hoa Binh province in the period 2000 - 2014. The results show that acid rain (pH <5.6) occurred in the studied area with a high frequency and strong fluctuation between months and seasons during the study period. The highest value was 81.8% in 2000 and the lowest was 16.7% in 2008. Acid rain usually appears during the dry season and the end of the rainy season. Main ion causing the acidity of rainwater is NH_4^+ and ions neutralizing the acidity of rainwater is ion Ca^{2+} in the rainy season. In the dry season, depending on a particular year NH_4^+ or Ca^{2+} plays a major role in neutralization of the acidity of rainwater. Calculating pA_i index and comparing the relationship between pH and pA_i , show that pH of rainfall in the study area is not only influenced by SO_4^{2-} và NO_3^- , but also by Ca^{2+} , NH_4^+ and other ions.

Keywords: Acid rain, frequency, neutralization of the acidity, pA_i index.