



Original Article

Study on Acidity and Neutralizing Ability of Ions in the Chemical Composition of Rainwater

Han Thi Ngan^{1,2}, Hoang Xuan Co², Phạm Thị Thu Hà², Nguyen Manh Khai^{2,*}

¹*Vietnam Administration of Forestry, Ministry of Agriculture and Rural Development*

2 Ngoc Ha, Ba Dinh, Hanoi, Vietnam

²*VNU University of Science, Vietnam National University, Hanoi*

334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

Received 22 October 2020

Revised 08 April 2021; Accepted 19 April 2021

Abstract: The acidity in rainwater is mainly controlled by the presence of H₂SO₄, HNO₃ in combination with the ability to neutralize cations in rainwater. pH is an important value in the evaluation of acidity in rainwater. The research used a series of rainwater quality monitoring data from 2005 to 2018 in Vietnam. The research showed that the average pH distribution at 23 stations ranged from 5.83 ± 0.62. The rains with pH <5.6 appear in all years at the research stations. Considering the ability of acid neutralizing to various ions shows that Ca²⁺ is the main contributor to acid neutralization processes in rainwater, followed by Mg²⁺, NH₄⁺, and K⁺. While Ca²⁺ always play the highest acid neutralizing role at all stations; Depending on each station, Mg²⁺ and NH₄⁺ ions play a role in neutralizing acidity in rainwater. The research also shows a match between the trend of H⁺ concentration and the tendency of cations to contribute to acid neutralization in rainwater.

Keywords: Neutralization, acid rain, acid rain tendency.

* Corresponding author.

E-mail address: khainm@vnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4708>

Nghiên cứu tính axit và khả năng trung hòa axit của các ion trong thành phần hóa học nước mưa

Hán Thị Ngân^{1,2}, Hoàng Xuân Cơ², Phạm Thị Thu Hà², Nguyễn Mạnh Khải^{2,*}

¹Tổng cục Lâm nghiệp, Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn,
Số 2 Ngọc Hà, Ba Đình, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 22 tháng 10 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 08 tháng 4 năm 2021; Chấp nhận đăng ngày 19 tháng 4 năm 2021

Tóm tắt: Tính axit trong nước mưa được kiểm soát bởi sự hiện diện chủ yếu của H₂SO₄, HNO₃ kết hợp với khả năng trung hòa các cation trong nước mưa. Độ pH là giá trị quan trọng trong đánh giá axit trong nước mưa. Nghiên cứu sử dụng chuỗi số liệu quan trắc chất lượng nước mưa từ năm 2005-2018 ở Việt Nam. Nghiên cứu cho thấy, phân bố pH trung bình tại 23 trạm dao động trong khoảng $5,83 \pm 0,62$. Với những trận mưa có pH < 5,6 luôn xuất hiện trong tất cả các năm ở các trạm nghiên cứu. Xem xét khả năng trung hòa axit đối với các ion khác nhau cho thấy ion Ca²⁺ đóng góp chính vào các quá trình trung hòa axit trong nước mưa, tiếp theo là các ion Mg²⁺, NH₄⁺, và K⁺. Với ion Ca²⁺ luôn đóng vai trò trung hòa axit cao nhất tại tất cả các trạm; tùy từng trạm khác nhau các ion Mg²⁺ và NH₄⁺ có vai trò đóng góp cho việc trung hòa tính axit trong nước mưa. Nghiên cứu cũng cho thấy sự phù hợp giữa xu thế nồng độ ion H⁺ với xu thế các cation trong việc đóng góp vào quá trình trung hòa axit trong nước mưa.

Từ khóa: Trung hòa, mưa axit, xu thế mưa axit.

1. Mở đầu

Mưa axit là một dạng thể hiện của lắng đọng ướt. Ngày nay, mưa axit được hình thành chủ yếu do sự phát thải SO₂ và NO_x từ các hoạt động của con người, chủ yếu là từ đốt cháy nguyên liệu hóa thạch [1, 2]. Mưa axit được coi là một trong những yếu tố nguy hiểm nhất của ô nhiễm cục bộ [1].

Trong nước mưa, ở trạng thái tự nhiên luôn tồn tại CO₂ ở các dạng khác nhau. Lượng CO₂ trong khí quyển phản ứng với nước mưa tạo thành axit yếu. Phản ứng của CO₂ với nước được biểu diễn như sau: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Do đó, nước mưa luôn tồn tại lượng ion H⁺ ở

nồng độ cao tạo nên môi trường axit yếu. Các nghiên cứu cũng đã chỉ ra trong tự nhiên, dưới sự ảnh hưởng của CO₂ nên giá trị trung tính của nước mưa trong khí quyển thường được lấy ở pH = 5,6 [1-3]. Do đó đa số các quốc gia trên thế giới đều lấy mức pH < 5,6 thì được gọi là mưa axit.

Do các hoạt động của con người gia tăng sự phát thải SO₂ và NO_x vào môi trường và tạo thành các axit H₂SO₄, HNO₃ từ đó làm tăng cường độ axit trong nước mưa. Do đó tính chất axit của nước mưa được kiểm soát bởi sự hiện diện của H₂SO₄, HNO₃ và axit hữu cơ có mặt trong môi trường nước [4-6]. Mặt khác sự phát thải bụi có chứa các ion kiềm làm thành phần và

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: khainm@vnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4708>

tính chất hóa học trong nước mưa phức tạp hơn. Các ion kim loại kiềm và kiềm thổ là tác nhân trung hòa và cân bằng ion trong môi trường nước mưa. 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 ammoni và muối calcium [2, 7-9].

Các nghiên cứu trên thế giới cũng đã chỉ ra được mức độ đóng góp của các cation vào khả năng trung hòa tính axit trong nước mưa. Balasubramanian (2001) đã chỉ ra tại khu vực Singapore có 2 ion Ca^{2+} và Mg^{2+} đóng góp chính vào quá trình trung hòa axit trong nước mưa [10]. Ágnes Keresztesi (2019) với nghiên cứu cho khu vực Châu Âu đã cho thấy 2 ion Na^+ và NH_4^+ đóng góp chính vào quá trình trung hòa axit [4] và nhiều nghiên cứu khác.

Ở Việt Nam, hiện chưa có nhiều nghiên cứu chỉ ra khả năng trung hòa của các cation khác nhau trong nước mưa. Một số nghiên cứu trước đây đưa ra nhận định 2 ion NH_4^+ và Ca^{2+} đóng góp chính vào các quá trình trung hòa [2, 7].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đánh giá sự thay đổi giá trị pH, xem xét xu thế mưa axit trong những năm gần đây và khả năng trung hòa axit trong nước mưa hay có thể gọi là độ đóng góp của các cation vào khả năng trung hòa axit trong nước mưa.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu trong bài báo là môi trường nước mưa tại các trạm quan trắc môi trường không khí thuộc mạng lưới quan trắc Khí tượng thủy văn. Thông qua qua kết quả quan trắc độ pH và phân tích nồng độ các ion đánh giá xu thế và khả năng trung hòa axit trong nước mưa.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Thu thập số liệu

Số liệu được thu thập và sử dụng trong nghiên cứu là số liệu quan trắc thành phần hoá học nước mưa tại các trạm quan trắc môi trường không khí thuộc Mạng lưới quan trắc Khí tượng

Thủy Văn, Tổng Cục Khí tượng Thủy văn. Số liệu được sử dụng tính toán nghiên cứu là chuỗi số liệu của 23 trạm trong giai đoạn từ năm 2005 -2018.

Mẫu nước mưa tại các trạm được thu thập, phân tích cùng một quy trình thống nhất, đồng bộ và được kiểm tra giám sát theo quy trình kỹ thuật Quốc gia và của Bộ Tài nguyên và môi trường. Các thông số đo đạc, phân tích gồm: pH, EC, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , HCO_3^- . Mẫu nước mưa được thu thập và phân tích theo Tiêu chuẩn Việt Nam. Cụ thể: Thông số pH được phân tích theo phương pháp TCVN 6492:2011; ion HCO_3^- được phân tích theo phương pháp TCVN 6636-1:2000; các anion khác được phân tích theo phương pháp TCVN 6494-1:2011; các cation được phân tích theo phương pháp TCVN 6660:2000.

2.2.2. Hệ số trung hòa axit

Để đánh giá khả năng trung hòa axit trong nước mưa, nhiều nghiên cứu trên thế giới đã sử dụng hệ số trung hòa NF (neutralisation factors) để đánh giá khả năng trung hòa của từng cation trong nước mưa. Hệ số trung hòa được xác định theo công thức sau [4, 5, 11, 12]:

$$NF_i = \frac{[X_i]}{[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}$$

Trong đó $[X_i]$ là nồng độ đương lượng các ion NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ .

Đương lượng hay Equivalent (Eq hay eq) là đơn vị đo lường thường dùng trong hoá học và sinh học. Nó đo lường khả năng một chất kết hợp với các chất khác. Đương lượng thường được dùng khi nói về nồng độ chuẩn.

Đối với ion hoá trị một, 1 Eq = 1 mol

Đối với ion hoá trị hai, 1 Eq = 0,5 mol

Đối với ion hoá trị ba, 1 Eq = 0,333 mol

2.2.3. Phương pháp kiểm nghiệm phi tham số Seasonal Mann-Kendall

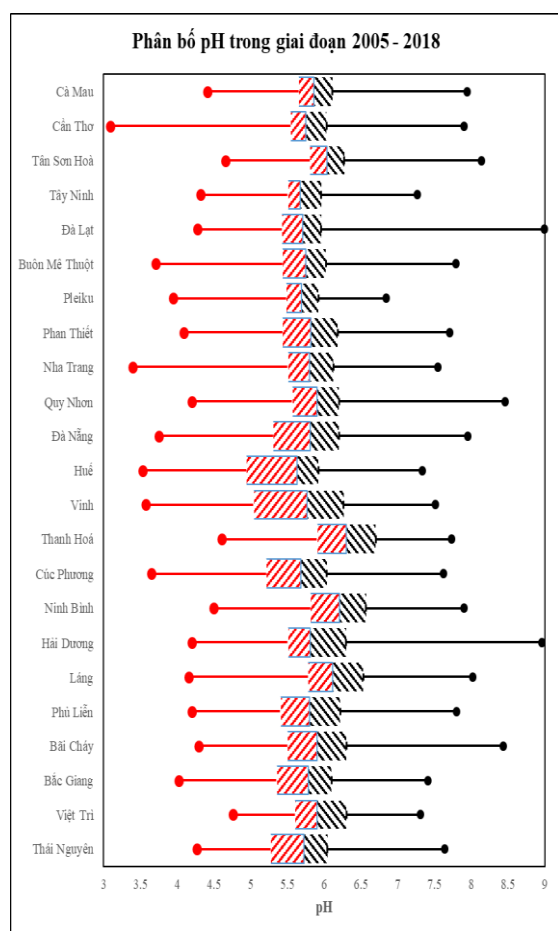
Để đánh giá xu thế của ion H^+ , trong nghiên cứu sử dụng phương pháp kiểm nghiệm phi tham số Seasonal Mann-Kendall (SMK). SMK đã được phát triển bởi (Hirsch và cộng sự, 1982) nhằm mục đích phát hiện xu thế cho nồng độ các chất và các biến trong khí hậu [13]. SMK được áp dụng cho chuỗi dữ liệu theo tháng, theo mùa,

đặc biệt SMK không nhạy cảm đối với các trường hợp bị thiếu dữ liệu và dữ liệu lỗi [14]. Sử dụng độ dốc Sen và SMK được áp dụng trong nhiều bài toán về đánh giá lắng đọng ướt [13-19]. Mức độ thay đổi của xu thế được xác định thông qua độ dốc Sen và giá trị trung bình.

Với dữ liệu nồng độ trung bình tháng của các ion H^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} và K^+ từ năm 2005- 2018, được áp dụng theo SMK tính toán xác định xu thế cũng như mức thay đổi nồng độ các ion.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Sự biến động của pH



Hình 1. Phân bố pH tại các trạm trong giai đoạn 2005-2018.

Kết quả nghiên cứu từ Hình 1 cho thấy, tại 23 trạm trong giai đoạn này, giá trị pH trong nước mưa dao động chủ yếu trong khoảng $5,83 \pm 0,62$. Tại một số thời điểm có những trận mưa xuất hiện giá trị pH rất thấp <4 như Cúc Phương, Vinh, Huế, Đà Nẵng, Nha Trang, Pleiku, Buôn Mê Thuột và Cần Thơ. Tần xuất xuất hiện các trận mưa có giá trị $pH < 4$ cũng rất ít tại các trạm, cao nhất tại trạm Huế với tần xuất 3,1%, tiếp theo là trạm Vinh với tần xuất 2,4%. Tần xuất xuất hiện $pH > 8$ cao nhất tại trạm Quy Nhơn 0,53%, tiếp theo là trạm Tân Sơn Hòa 0,47%.

Trạm Thanh Hóa có giá trị trung bình pH lớn nhất và dao động trong khoảng $6,3 \pm 0,54$; Trạm Huế có giá trị pH trung bình thấp nhất và pH tại Huế dao động trong khoảng $5,44 \pm 0,74$.

Trong giai đoạn 2005-2018, mưa axit xuất hiện trên khắp cả nước với những tần xuất khác nhau. Những trạm có tần xuất mưa axit cao như Cúc Phương 46,46%, Huế 46,28%, Vinh 44,55%, Thái Nguyên 42,68%. Một số trạm có tỷ lệ trên 30% như Bãi Cháy, Phan Thiết, Buôn Mê Thuột, Đà Nẵng, Pleiku, Phú Liên, Tây Ninh, Bắc Giang và Đà Lạt. Các trạm có tần xuất mưa axit thấp nhất như Thanh Hóa 6,62%, Tân Sơn Hòa 10,12%, Ninh Bình 12,81%, Láng 16,99% và Cà Mau 17,87%.

Giá trị pH trung bình nước mưa của Việt Nam theo tính toán là 5,83 (giai đoạn 2005-2018), so với nhiều nước trong EANET thì nước mưa của Việt Nam có giá trị pH khá cao. Một số nước có giá trị pH trung bình thấp hơn Việt Nam như: Trung Quốc có $pH=5,12$; Indonesia có $pH=5,02$; Nhật Bản có $pH=4,82$; Malaysia có $pH=4,94$; Hàn Quốc có $pH=4,99$.

3.2. Xu thế nồng độ của H^+

Ion H^+ được tính toán thông qua pH tại các trạm, có thể nhận thấy xu thế của H^+ cũng chính là xu thế của pH hay xu thế mưa axit tại các trạm.

Xu thế nồng độ của ion H^+ (Bảng 2) được tính toán thông qua SMK cho thấy có 6 trạm có xu thế tăng, có 2 trạm thỏa mãn $p < 0,05$ là Phú Liên và Thanh Hóa với mức tăng lần lượt 2,96%/năm và 1,74%/năm; có 15 trạm có xu thế giảm, trong các trạm có xu thế giảm có 1 trạm có

xu thế thỏa mãn $p < 0,05$, mức giảm lớn nhất 5,35%/năm tại trạm Đà Lạt ($p < 0,05$).

Đối với nồng độ H^+ có xu thế tăng có nghĩa là pH có xu thế giảm tức là mưa axit tại các vị trí này có xu thế tăng hay gia tăng khả năng xuất hiện mưa axit và ngược lại đối với xu thế nồng độ H^+ có xu thế giảm thì khả năng xuất hiện mưa axit có xu hướng giảm.

3.3. Khả năng trung hòa axit trong nước mưa

Ở Việt Nam, các nghiên cứu về khả năng trung hòa axit trong nước mưa thường sử dụng theo công thức $(NH_4^+ + nss-Ca^{2+}) / (NO_3^- + nss-SO_4^{2-})$ [11], công thức này chưa xem xét đến các cation khác mà mặc định chỉ 2 cation NH_4^+ và Ca^{2+} đóng góp chính trong quá trình trung hòa axit trong nước mưa. Vì vậy, với công thức tính hệ số trung hòa NF được sử dụng trong nghiên cứu này có thể chỉ ra được những ion nào đóng góp chính vào quá trình trung hòa trong nước mưa.

Theo quan sát chuỗi dữ liệu NF_i của các ion tại các trạm khác nhau cho thấy có rất nhiều giá trị ngoại lai (outlier) trong chuỗi giá trị tại từng trạm. Những giá trị ngoại lai chủ yếu phân bố ở phía bên phải chuỗi dữ liệu với các giá trị rất lớn làm ảnh hưởng tới giá trị trung bình khi tính toán. Do đó trong nghiên cứu đã tiến hành loại bỏ các giá trị ngoại lai để tăng độ chính xác của các giá trị trung bình NF_i tại các trạm. Loại bỏ các giá trị nằm ngoài khoảng giá trị: Trung bình $\pm 3 \cdot$ Độ lệch chuẩn.

Các giá trị trung bình $NF_{NH_4^+}$, $NF_{Ca^{2+}}$, NF_{K^+} , $NF_{Mg^{2+}}$ và tổng NF ($NF = NF_{NH_4^+} + NF_{Ca^{2+}} + NF_{K^+} + NF_{Mg^{2+}}$) được thể hiện trong bảng dưới có thể thấy trung bình tại các trạm giá trị NF_i lần lượt từ cao đến thấp là: $NF_{Ca^{2+}} > NF_{Mg^{2+}} > NF_{NH_4^+} > NF_{K^+}$ với giá trị trung bình lần lượt là: 1,199; 0,451; 0,403 và 0,192.

Bảng 1. Các giá trị NF trung bình và tương quan NF-pH

Trạm	$NF_{NH_4^+}$	$NF_{Ca^{2+}}$	NF_{K^+}	$NF_{Mg^{2+}}$	Tổng NF	Tương quan pH	% Tỷ lệ thuận
Thái Nguyên	0,366	0,954	0,195	0,271	1,641	0,463	0,794
Việt Trì	0,383	0,947	0,196	0,216	1,542	0,345	0,819
Bắc Giang	0,311	0,878	0,192	0,223	1,478	0,430	0,706
Bãi Cháy	0,294	1,158	0,151	0,340	1,931	0,402	0,802
Phủ Liễn	0,239	1,149	0,156	0,254	1,738	0,430	0,715
Láng	0,464	1,044	0,104	0,309	1,895	0,378	0,873
Hải Dương	0,210	1,200	0,142	0,290	1,793	0,387	0,786
Ninh Bình	0,278	1,309	0,147	0,286	1,929	0,271	0,911
Cúc Phương	0,361	1,013	0,126	0,263	1,687	0,450	0,795
Thanh Hoá	0,315	1,586	0,200	0,352	2,386	0,169	0,923
Vinh	0,382	0,947	0,145	0,261	1,620	0,530	0,817
Huế	0,254	0,790	0,141	0,407	1,319	0,514	0,789
Đà Nẵng	0,438	0,934	0,252	0,431	1,961	0,558	0,850
Quy Nhơn	0,258	1,363	0,376	0,658	2,499	0,315	0,757
Nha Trang	0,278	1,298	0,205	0,668	2,295	0,354	0,742
Phan Thiết	0,338	1,457	0,281	0,791	2,897	0,413	0,862
Pleiku	0,486	1,177	0,220	0,664	2,347	0,308	0,752
Buôn Mê Thuột	0,651	1,418	0,285	0,889	3,114	0,317	0,843
Đà Lạt	0,705	1,519	0,244	1,135	3,727	0,308	0,855
Tây Ninh	0,594	1,407	0,175	0,417	2,555	0,352	0,640
Tân Sơn Hoà	0,585	1,346	0,169	0,380	2,517	0,252	0,900
Cần Thơ	0,431	1,341	0,159	0,392	2,354	0,383	0,725
Cà Mau	0,656	1,355	0,161	0,485	2,611	0,176	0,808
Trung Bình	0,403	1,199	0,192	0,451	2,167	0,37	0,803

Với giá trị trung bình $NF_{Ca^{2+}}$ tại từng trạm luôn lớn nhất so với các cation khác, $NF_{Ca^{2+}}$ trung bình tại các trạm nằm trong khoảng 0,79-1,586. Như vậy Ca^{2+} đóng góp lớn nhất vào quá trình trung hòa axit trong nước mưa tại tất cả các trạm nghiên cứu.

Ion Mg^{2+} có mức đóng góp thứ 2 về khả năng trung hòa axit trong nước mưa, với giá trị NF trung bình tại tất cả các trạm là 0,451 và nằm trong khoảng từ 0,216 – 1,135. Có 12/23 trạm có giá trị trung bình $NF_{Mg^{2+}}$ đứng sau $NF_{Ca^{2+}}$ và có 11/23 trạm có giá trị trung bình $NF_{NH_4^+}$ đứng thứ 2 sau $NF_{Ca^{2+}}$. Giá trị trung bình của $NF_{NH_4^+}$ tại 23 trạm là 0,403, nằm trong khoảng 0,21-0,705. Ion K^+ có mức đóng góp vào khả năng trung hòa thấp nhất trong 4 ion, giá trị NF_{K^+} trung bình tại 23 trạm là 0,192 và nằm trong khoảng 0,104-0,376.

So sánh về khả năng trung hòa axit trong nước mưa của các ion với một số nghiên cứu trên thế giới có thể thấy có sự tương đồng giữa kết quả của luận án và một số nghiên cứu khác. Với nghiên cứu của Agnes Keresztesi (2019) cho thấy hệ số NF NH_4^+ cho các quốc gia tại Châu Âu dao động trong khoảng từ 0,03 đến 1,25 và trung bình 0,46. Với nghiên cứu này ion Na^+ và NH_4^+ đóng góp chính vào quá trình trung hòa axit trong nước mưa tiếp theo là các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} và K^+ [4]. Theo Sheo Prasad Shukla (2010) với nghiên cứu về khả năng trung hòa axit trong nước mưa cho khu vực Kanpur, Ấn Độ cho thấy vào thời kỳ gió mùa giá trị trung bình NF của các ion NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ và Mg^{2+} lần lượt 0,97, 0,92, 0,10 và 0,37; vào thời kỳ không có gió mùa, giá trị trung bình NF của các ion này lần lượt 0,20, 1,57, 0,19 và 0,61 [20].

Trong nghiên cứu này chúng tôi đưa ra xem xét đến mức độ phù hợp của tổng NF và giá trị pH, có thể hiểu như sau: nếu $NF > 1$ thì $pH > 5,6$ và $NF < 1$ thì $pH < 5,6$. Do đó, nghiên cứu đề xuất chỉ tiêu về tỷ lệ kết quả thỏa mãn tiêu chí $NF > 1$ thì $pH > 5,6$ và $NF < 1$ thì $pH < 5,6$ (tỷ lệ thuận), đối với các trường hợp không thỏa mãn tiêu chí trên được gọi là tỷ lệ nghịch.

Các kết quả nghiên cứu cho thấy về tỷ lệ thuận trung bình tại các trạm đạt 80,3% và nằm trong khoảng từ 64%-92,3%, tức là các kết quả

phân tích có giá trị thỏa mãn điều kiện chiếm khoảng 80,3% trong tổng số các kết quả quan trắc.

Mức độ tương quan giữa 2 chuỗi dữ liệu tổng NF và pH tại các trạm từ năm 2005-2018, cho thấy mức độ tương quan tại các trạm dao động trong khoảng từ 0,169-0,558, với giá trị trung bình tại 23 trạm là $R = 0,37$. Trạm Thanh Hóa có mức tương quan thấp nhất, trạm Đà Nẵng có tương quan cao nhất.

3.4. Thảo luận

Từ khả năng trung hòa axit trong nước mưa, có thể đưa ra phân tích ban đầu về nguyên nhân xu thế của nồng độ H^+ cũng có sự đóng góp của khả năng trung hòa axit trong nước mưa. Áp dụng SKM để đánh giá xu thế nồng độ cho các cation NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} và tiến hành so sánh với xu thế của nồng độ ion.

Các trạm có xu thế H^+ tăng như Việt Trì, Bắc Giang, Phú Liễn, Thanh Hóa và Cà Mau cho thấy tại đây luôn có xu thế giảm của các ion chính cho sự trung hòa axit trong nước mưa. Trong các trạm có xu thế H^+ tăng, trạm Bãi Cháy có xu thế tăng H^+ nhưng các ion chính đóng góp quá trình trung hòa có xu thế tăng, chỉ có ion K^+ có xu thế giảm. Như vậy tại trạm Bãi Cháy chưa giải thích được nguyên nhân của xu thế tăng H^+ từ xu thế các cation.

Các trạm còn lại có xu thế H^+ giảm luôn có xu thế tăng của các ion chính đóng góp vào quá trình trung hòa axit trong nước mưa (ion Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+).

Có thể nhận thấy có sự phù hợp giữa xu thế của H^+ đối với các xu thế các cation NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} . Khi xu thế H^+ giảm thì một vài ion chính trong quá trình trung hòa axit sẽ có xu thế tăng và ngược lại. Điều này cho thấy xu thế mưa axit giảm (pH tăng lên) thì luôn xuất hiện xu thế tăng đối với các cation. Quan sát kết quả cũng cho thấy trạm Bãi Cháy chưa giải thích được nguyên nhân của xu thế tăng H^+ từ xu thế các cation.

Đây mới chỉ là các kết quả phân tích ban đầu và sự phù hợp giữa xu thế H^+ với xu thế các cation đóng góp vào quá trình trung hòa axit trong nước mưa.

Bảng 2. Xu thế nồng độ của H⁺ và một số cation

Trạm	H ⁺		NH ₄ ⁺		Ca ²⁺		K ⁺		Mg ²⁺	
	p	Mức thay đổi	p	Mức thay đổi	p	Mức thay đổi	p	Mức thay đổi	p	Mức thay đổi
Thái Nguyên	0,000	-4,922	0,131	-0,813	< 0,0001	2,828	0,001	-1,464	< 0,0001	6,413
Việt Trì	< 0,0001	8,632	0,013	2,607	< 0,0001	-5,285	0,001	4,043	0,364	0,438
Bắc Giang	0,284	0,133	0,055	-0,712	0,152	1,499	0,001	-2,990	< 0,0001	5,428
Bãi Cháy	0,735	1,866	0,022	0,686	0,066	2,218	0,133	-0,653	< 0,0001	5,817
Phù Liên	0,030	2,962	0,260	-0,243	0,431	-0,914	< 0,0001	-4,349	< 0,0001	5,871
Láng	0,002	-2,144	< 0,0001	-2,156	< 0,0001	2,210	0,407	-0,078	< 0,0001	4,970
Hải Dương	0,075	-1,557	0,061	-0,731	0,136	-1,381	0,000	-2,172	0,000	2,098
Ninh Bình	0,326	-0,555	0,678	-0,080	0,380	-0,317	0,184	-0,330	0,001	1,790
Cúc Phương	0,012	-1,983	0,031	-0,812	0,901	0,251	0,002	-1,373	< 0,0001	3,544
Thanh Hoá	0,033	1,744	0,151	-4,358	0,001	1,921	0,004	-1,353	< 0,0001	4,794
Vinh	0,017	-1,426	< 0,0001	-9,043	0,005	2,358	< 0,0001	-5,272	< 0,0001	3,095
Huế	< 0,0001	-4,694	0,462	-0,010	0,212	1,145	0,211	-1,459	0,002	3,113
Đà Nẵng	< 0,0001	-5,209	0,431	0,677	< 0,0001	6,646	0,439	0,075	0,154	0,846
Quy Nhơn	0,000	-3,348	1,000	0,042	0,020	1,323	0,000	3,369	0,687	0,338
Nha Trang	0,005	-2,442	0,400	-0,560	0,034	1,765	0,740	-0,552	0,442	-0,947
Phan Thiết	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Pleiku	0,000	-6,064	NS	NS	< 0,0001	3,369	NS	NS	0,001	11,250
Buôn Mê Thuột	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Đà Lạt	< 0,0001	-5,352	0,231	-0,990	< 0,0001	3,713	0,413	-1,294	0,162	1,654
Tây Ninh	0,147	-2,489	0,673	0,260	0,910	0,395	0,412	-1,045	0,002	-2,600
Tân Sơn Hoà	0,023	-1,313	0,168	0,849	0,047	1,665	0,235	-1,063	0,781	-1,335
Cần Thơ	0,056	-0,489	0,008	3,557	0,000	3,944	0,008	2,785	0,736	-0,712
Cà Mau	0,174	1,068	0,272	-3,123	0,949	0,352	0,000	-5,081	< 0,0001	5,295

Chú thích: NS: Không có xu thế và mức ý nghĩa.

Hiện nay, việc đánh giá hệ số trung hòa axit trong nước mưa còn khá mới mẻ trong các nghiên cứu về lắng đọng axit ở Việt Nam. Nếu không tính đến hệ số trung hòa, chỉ tính theo chỉ số pH để đánh giá tình hình mưa axit thì khó giải thích hiện tượng nồng độ H⁺ tăng trong khi phát thải các chất ô nhiễm không khí có thể dẫn tới mưa axit gia tăng, đặc biệt là phát thải SO₂ và NO_x. Việc tính toán hệ số trung hòa đã bước đầu cho câu trả lời lý giải được vấn đề này.

Từ những nghiên cứu tính axit và khả năng trung hòa axit của các in trong thành phần hóa học của nước mưa cho thấy cần có nghiên cứu mở rộng về nguồn phát thải ở Việt Nam. Ngoài các ion NH₄⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, còn những ion hay loại hợp chất nào trong các nguồn thải đóng góp vào khả năng trung hòa axit trong nước mưa. Những nghiên cứu tiếp theo này sẽ mở ra hướng mới trong các nghiên cứu về ô nhiễm không khí và tính chất mưa axit trên lãnh thổ Việt Nam.

4. Kết luận

Phân bố pH trung bình tại 23 trạm dao động trong khoảng 5,83 ± 0,62. Với những trận mưa có pH < 5,6 luôn xuất hiện trong tất cả các năm ở các trạm nghiên cứu. Những trạm có tần suất mưa axit cao như trạm Cúc Phương 46,46%, Huế 46,28%, Vinh 44,55%, Thái Nguyên 42,68%. Một số trạm có tỷ lệ cao hơn 30% như trạm Bãi Cháy, Phan Thiết, Buôn Mê Thuột, Đà Nẵng, Pleiku, Phù Liên, Tây Ninh, Bắc Giang và Đà Lạt. Các trạm có tần suất mưa axit thấp nhất như Thanh Hóa 6,62%, Tân Sơn Hòa 10,12%, Ninh Bình 12,81%, Láng 16,99% và Cà Mau 17,87%.

Với sự trung hòa axit trong nước mưa, với các nghiên cứu trước đây mới chỉ sử dụng đánh giá tính trung hòa đối với 2 ion và NH₄⁺ và nss-Ca²⁺ (Ca²⁺) mà chưa xem xét đến khả năng của các cation khác. Đánh giá khả năng trung hòa axit đối với các ion khác nhau cho thấy ion Ca²⁺ đóng góp chính vào các quá trình trung hòa axit trong nước mưa, tiếp theo là ion Mg²⁺, tiếp theo

là ion NH_4^+ , cuối cùng là K^+ . Với ion Ca^{2+} luôn đóng vai trò trung hòa axit cao nhất tại tất cả các trạm; tùy từng trạm khác nhau các ion Mg^{2+} và NH_4^+ có vai trò trung hòa axit cao tiếp theo sau đó. Ion K^+ có vai trò ít nhất trong khả năng trung hòa axit trong nước mưa.

Khi so sánh về xu thế nồng độ của ion H^+ cùng các cation khác nhau, nghiên cứu cũng cho thấy sự phù hợp giữa xu thế H^+ với xu thế các cation đóng góp vào quá trình trung hòa axit trong nước mưa.

Có thể nhận thấy trong bối cảnh có sự gia tăng về ô nhiễm không khí trong những năm gần đây, nhưng tính chất axit trong nước mưa không tăng tại Việt Nam những năm gần đây, điều này có thể giải thích từ nguyên nhân có xu thế gia tăng các cation trong nước mưa, đặc biệt là Ca^{2+} . Điều này phù hợp với thực tế lượng bụi trong môi trường không khí đang gia tăng.

Tài liệu tham khảo

- [1] H. Mohajan, Acid Rain is a Local Environment Pollution but Global Concern, Vol. 3, No. 5, 2018, pp. 47-55.
- [2] D. H. Son, T. T. D. Hang, Acid Rain in The World and in Viet Nam, Science and Technics Publishing House, 2012 (in Vietnamese).
- [3] J. O. Reuss, Chemical and Biological Relationships Relevant to the Effect of Acid Rainfall on The Soil-plant System, Water, Air, and Soil Pollution, Vol. 7, No.4, 1977, pp. 461-478.
- [4] A. Keresztesi, M. V. Birsan, I. A. Nita, Z. Bodor, R. Szep, Assessing the Neutralisation, Wet Deposition and Source Contributions of the Precipitation Chemistry over Europe during 2000-2017, Environmental Sciences Europe, Vol. 31, 2019.
- [5] Y. Wu, Z. Xu, W. Liu et al., Chemical Compositions of Precipitation at Three Non-Urban sites of Hebei Province, North China: influence of terrestrial sources on ionic composition. Atmos Res, Vol. 181, 2016, pp. 115-123. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.06.009>.
- [6] Z. Xu, Y. Wu, W. Liu, C-S. Liang, J. Ji, T. Zhao, X. Zhang, Chemical Composition of Rainwater and the Acid Neutralizing Effect at Beijing and Chizhou city, China, Atmospheric Research, Vol. 164, 2015.
- [7] P. T. T. Ha, D. T. N. Anh, T. M. Tien, B. N. Kha, L. T. Sy, Assessment of Acid Rain Changes in Hoa Binh Province 2000 - 2014, VNU Journal of Science, Vol. 32, No. 1S, 2016, pp. 102-109 (in Vietnamese).
- [8] R. S. Robert, E. Mateescu, I. A. Nita, M. V. Birsan, Z. Bodor, A. Keresztesi, Effects of the Eastern Carpathians on Atmospheric Circulations and Precipitation Chemistry from 2006 to 2016 at four Monitoring stations (Eastern Carpathians, Romania), Atmospheric Research, Vol. 214, 2018.
- [9] H. Rodhe, F. Dentener, M. Schulz, The Global Distribution of Acidifying Wet Deposition, Environmental Science & Technology. Vol. 36, No. 20, 2002, pp. 4382-4388.
- [10] R. Balasubramanian, T. Victor, N. Chun, Chemical and Statistical Analysis of Precipitation in Singapore, Water, Air, and Soil Pollution, Vol. 130, No. 1, 2001, pp. 451-456.
- [11] U. C. Kulshrestha, A. K. Sarkar, S. S. Srivastava, D. C. Parashar, Investigation into Atmospheric Deposition through Precipitation Studies at New Delhi (India). Atmos Environ, Vol. 30, 1996, pp. 4149-4154, [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(96\)00034-9](https://doi.org/10.1016/1352-2310(96)00034-9).
- [12] R. Das, S. N. Das, V. N. Misra, Chemical Composition of Rainwater and Sulfate at Bhubaneswar in the East Coast of India. Atmos Environ, Vol. 39, 2005, pp. 5908-5916, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.06.030>.
- [13] R. M. Hirsch, J. R. Slack, R. A. Smith, Techniques of Trend Analysis for Monthly Water Quality data, Water Resources Research, Vol. 18, No. 1, 1982, pp. 107-121.
- [14] K. Kitayama, S. Seto, M. Sato, H. Hara, Increases of Wet Deposition at Remote Sites in Japan from 1991 to 2009, J. Atmos. Chem, Vol. 69, 2012, pp. 33-46.
- [15] A. Marchetto, M. Rogora, S. Arisci, Trend Analysis of Atmospheric Deposition data: A Comparison of Statistical Approaches, Atmospheric Environment, Vol. 64, 2013, pp. 95-102.
- [16] O. V. Rattigan, K. L. Civerolo, H. D. Felton, Trends in Wet Precipitation, Particulate, and Gas-phase Species in New York State, Atmospheric Pollution Research, Vol. 8, 2017, pp. 1090-1102.
- [17] L. Liu, X. Zhang, X. Lu, The Composition, Seasonal Variation, and Potential Sources of the Atmospheric Wet Sulfur (S) and Nitrogen (N) Deposition in the Southwest of China. Environmental Science and Pollution Research, Vol. 23, 2016, pp. 6363-6375.

- [18] H. T. Ngan, H. X. Co, L. V. Linh, D. D. An, Assessment of Seasonal Evolution of Acid Deposition (Wet Deposition) in Viet Nam in the Current Period, *Journal of Environment*, No. 4, 2019, pp. 71-79 (in Vietnamese).
- [19] N. T. K. Anh, L. V. Quy, L. V. Linh, N. T. Giang, N. V. Tien, H. T. Van, N. P. Nhung, H. T. Ngan, Research on Wet Deposition Tendencies at Stations on the EANET Network of Vietnam in the Period 2000-2018, *Journal of Climate Change Science*, No. 12, 2019, pp. 83-87 (in Vietnamese).
- [20] S. P. Shukla, S. Mukesh, Neutralization of Rainwater Acidity at Kanpur, India, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, Vol. 62, No. 3, 2010, pp. 172-180.