

# Sự phân bố hàm lượng kim loại nặng trong nước lỗ rỗng trong trầm tích tại một số điểm thuộc hệ thống sông tỉnh Hải Dương

Vũ Huy Thông<sup>1,2</sup>, Nguyễn Văn Linh<sup>1</sup>, Phạm Bá Lịch<sup>1</sup>,  
Trịnh Anh Đức<sup>3</sup>, Tạ Thị Thảo<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội

<sup>2</sup>Bộ môn Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Phòng cháy chữa Cháy, Hà Nội

<sup>3</sup>Viện Hóa học, Viện hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam

Nhận ngày 08 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 09 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

**Tóm tắt:** Sự phát triển của sản xuất công nghiệp, nông nghiệp, các làng nghề tiểu thủ công nghiệp tại tỉnh Hải Dương đã phát thải các kim loại nặng vào nguồn nước mặt, tích lũy lại ở trầm tích và phát tán trở lại vào môi trường nước theo thời gian. Do vậy, nghiên cứu này đã tập trung vào xác định hàm lượng kim loại nặng trong nước lỗ rỗng trong trầm tích tại 12 điểm trên các sông lớn nhỏ khác nhau thuộc tỉnh Hải Dương vào 2 đợt khác nhau bằng thiết bị peeper để xác định được sự phân bố hàm lượng các kim loại nặng Fe, Mn, Zn, Co, Cu, Cd, Cr, Pb, Ni trong môi trường nước lỗ rỗng trong trầm tích sông. Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng kim loại trong nước lỗ rỗng khá cao, nhất là các kim loại Fe, Mn, Zn (cỡ ppm) trong đó nồng độ trung bình của Fe tại tất cả các điểm gấp 1,39 lần so với QCVN 08/2008 mức B1, các kim loại Pb, Cd, Co, Ni, Cr có hàm lượng thấp, đều chưa vượt quá 50 ppb. Các điểm được cho là tích lũy lượng lớn Cu, Pb, Zn trong trầm tích là khu vực gần công xã thải nhà máy, đập nước. Đánh giá kết quả phân tích qua hệ số tương quan Pearson (R) cho thấy một số cặp kim loại có mối tương quan thuận rất cao, luôn có xu hướng liên kết với nhau trong môi trường trầm tích như Fe-Mn, Co-Fe, Cd-Pb. Xác định hàm lượng kim loại trong nước mặt theo độ sâu cũng cho thấy kim loại thường tích tụ nhiều tại lớp nước đáy tiếp xúc với bề mặt trầm tích, nhóm Fe, Mn, Zn có nồng độ lớn nhất, càng xa vị trí đó thì nồng độ kim loại giảm dần, ngoại trừ Cr không tuân theo quy luật đó. Kết quả phân tích thành phần chính (PCA) chỉ ra 3 nguồn chính phát thải 9 kim loại nghiên cứu vào nước chiết lỗ rỗng theo 3 nhóm sau: (1) không rõ nguyên nhân: Co, Cr, (2) tự nhiên: Fe, Mn, (3) con người: Pb, Cd, Zn.

**Từ khóa:** Nước chiết lỗ rỗng, kim loại nặng, hệ thống sông Bắc Hưng Hải, sông cầu địa phận tỉnh Hải Dương.

## 1. Tổng quan

Theo công bố của Tổng cục môi trường hàng năm, lưu vực sông Cầu tỉnh Hải Dương có

chỉ số chất lượng nước WQI tại các địa điểm quan trắc đa số là cao, được đánh giá tốt [1]. Tuy nhiên trong những năm gần đây, do nhiều nguyên nhân trong đó có sự phát thải của các khu công nghiệp, cụm công nghiệp, các khu đô thị, các làng nghề, sản xuất vật liệu xây dựng,

\* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-977323464  
Email: tathithao@hus.edu.vn

chăn nuôi và nuôi trồng thủy sản... làm nguồn nước có hàm lượng kim loại nặng khá cao [1]. Vì vậy nghiên cứu, theo dõi chất lượng nước và tích tụ kim loại nặng trong trầm tích trong hệ thống sông ngòi tỉnh Hải Dương góp phần đưa ra các đánh giá, dự báo, cảnh báo sự ô nhiễm nước của các con sông, hướng tới môi trường xanh, và bền vững.

Để nghiên cứu nước chiết lỗ rỗng, có một số phương pháp phổ biến như khuếch tán cân bằng trong màng mỏng (DET), phương pháp gradient khuếch tán trong màng mỏng (DGT) hoặc sử dụng peeper. Với phương pháp DET, kim loại từ nước chiết lỗ rỗng sẽ khuếch tán vào lớp gel cho tới khi đạt trạng thái cân bằng nồng độ. Phương pháp này cung cấp thông tin về nồng độ của tất cả các chất hòa tan, tuy nhiên nó khá cầu kỳ và không kinh tế [2, 3]. Còn với DGT, có một lớp gel khuếch tán bằng acrylamide (kích thước lỗ là 10nm) và được kết hợp với một lớp nhựa Chelex có khả năng hấp thụ lượng vết kim loại. DGT được ứng dụng một cách thành công trong việc đo nồng độ của các kim loại không ổn định trong nước, đất ngập nước, nước ngọt và môi trường biển [3]. Tuy nhiên, trong số các phương pháp trên thì phương pháp dùng peeper sử dụng nước deion trong các khoang chứa mẫu là giải pháp hiệu quả nhất và thích hợp nhất. Kỹ thuật lấy mẫu nước chiết lỗ rỗng bằng peeper đã đem lại những thuận lợi rất lớn để nghiên cứu kim loại nặng trong nước và trầm tích, khắc phục tối đa các nhược điểm của các phương pháp khác như: lấy được mẫu trong tất cả các loại trầm tích rắn, mềm, nhão và môi trường nước đáy mà không gây nhiễm bẩn trong quá trình lấy mẫu [4].

Trong nghiên cứu này, hàm lượng 9 kim loại nặng gồm Fe, Mn, Zn, Co, Ni, Cu, Cd, Cr, Pb trong môi trường nước mặt tại 12 địa điểm lấy mẫu và trong các phân đoạn khác nhau theo

độ sâu lỗ rỗng trong peeper được phân tích bằng phương pháp khối phổ cao tần plasma cảm ứng (ICP - MS) từ đó đánh giá mức độ ô nhiễm và xu hướng phân bố kim loại nặng tại các địa điểm quan trắc cũng như sơ bộ đánh giá mối tương quan giữa chúng kết hợp với phân tích thành phần chính (PCA) cho phép bước đầu dự đoán được nguồn gốc của chúng trong môi trường.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Hóa chất

- Trong quá trình làm thực nghiệm tất cả các hóa chất đều sử dụng loại tinh khiết phân tích, siêu tinh khiết phân tích và pha chế bằng nước cất deion (siêu sạch) độ dẫn 18,2 MΩ.

- Dung dịch chuẩn gốc là dung dịch chuẩn 9 nguyên tố hàm lượng 10 µg/ml trong HNO<sub>3</sub> 5%. Nhà sản xuất PerkinElmer, sản xuất theo tiêu chuẩn ISO 9001, hạn sử dụng 15/5/2017.

- Dung dịch chuẩn làm việc chứa đồng thời các kim loại có nồng độ từ 4 đến 200 ppb, riêng sắt từ 8 đến 400 ppb, được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc hỗn hợp của Merk sử dụng HNO<sub>3</sub> 2%.

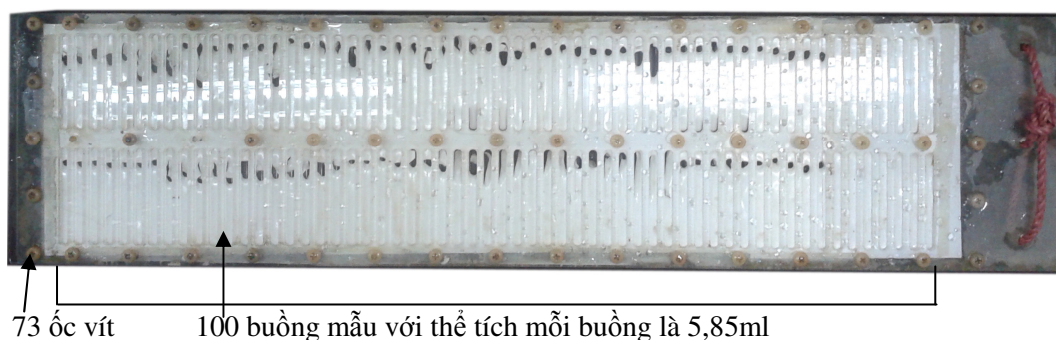
- Khí nitơ sạch 99,999% dùng cho quá trình sục đuổi khí oxi ra khỏi bình chứa peeper.

### 2.2. Dụng cụ, thiết bị

- Quá trình lấy mẫu nước chiết lỗ rỗng sử dụng peeper kiểu Hesslein [5] loại thiết kế một mặt (hình 1). Mỗi peeper có kích cỡ (dài x rộng x cao) tương ứng 66 cm x 16,5cm x 2,5cm. Trong peeper có chứa 50 cặp buồng mẫu với khoảng cách lỗ ≈ 1,2 cm, thể tích mỗi buồng mẫu là 5,85 ml. Tổng thể nước chiết lỗ rỗng

trong mỗi peeper có thể thu được là 585 ml. Peeper sử dụng loại màng trao đổi Poly(ethersulfone) 0,2  $\mu\text{m}$  nhập khẩu từ Mỹ. Đây là loại màng bền, mỏng, dai, không bị vi khuẩn ăn, kích thước lỗ nhỏ, chỉ cho ion kim

loại có khả năng trao đổi và dễ đạt trạng thái cân bằng. Màng được đặt giữa 2 lớp peeper và cố định bằng 73 ốc vít nhựa PMM. Vi khuẩn và các hạt rắn có kích thước lớn hơn đều bị giữ lại ở ngoài.



Hình 1. Thiết bị lấy mẫu nước lỗ rỗng trong trầm tích (peeper).

- Thời gian cân bằng hàm lượng kim loại bên trong peeper và môi trường trầm tích là khoảng 20 ngày [4]. Dịch bỏ vào buồng mẫu của peeper là nước deion (loại độ dẫn < 18,2M $\Omega$ ) lắp màng cẩn thận và bảo quản peeper trong thùng đựng nước deion, sục đuổi oxi có trong thùng bằng khí nitơ sạch 99.999% trong 1 tuần. Khi đưa ra ngoài hiện trường phải cẩn thận tránh làm mất dịch bên trong peeper. Peeper đặt ngoài hiện trường bằng cách cắm sâu 40cm vào lòng trầm tích xuôi theo dòng chảy của các con sông, vuông góc với mặt nước loại bỏ đi tối đa ảnh hưởng của dòng chảy và rác thải. Các peeper được đánh dấu bằng vị trí và tọa độ cùng dây nối lên bờ để thuận lợi cho việc thu hồi. Sau khi lấy peeper lên, tính từ vị trí mặt bùn xuống, cứ 3 ô, ở hai bên lấy gộp chung thành một mẫu đến hết.

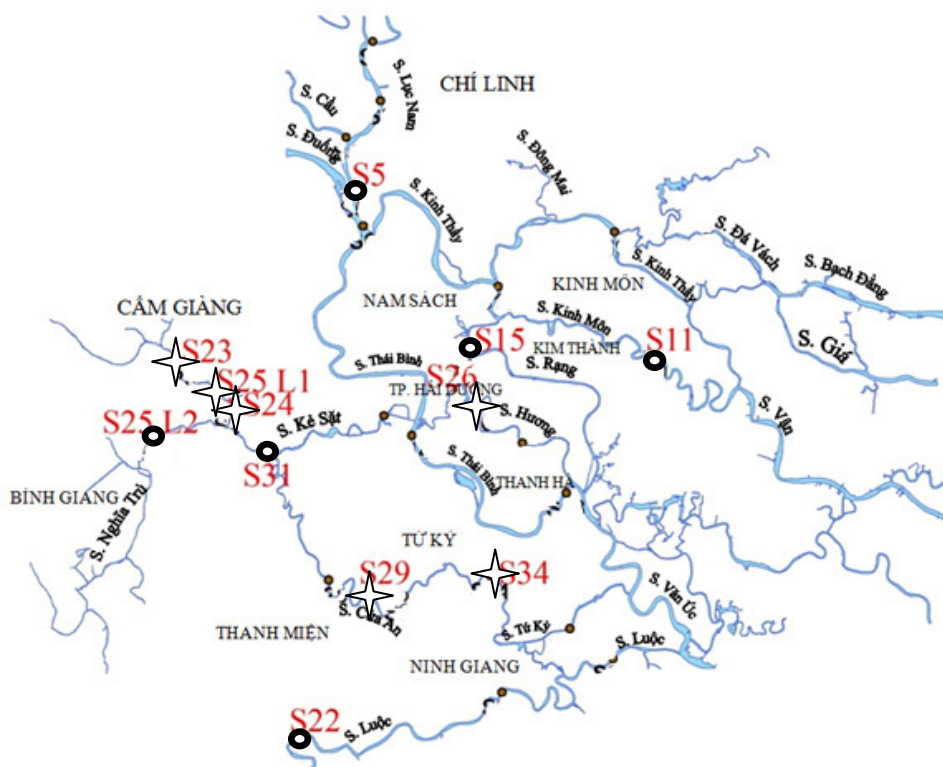
- Thiết bị phân tích các kim loại nặng: ICP-MS Elan 9000 Perkin Elmer tại Khoa Hóa, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, ĐH QGHN

### 2.3. Vị trí lấy mẫu

Lựa chọn 12 địa điểm lấy mẫu trên 2 hệ thống sông chính của tỉnh Hải Dương (nằm cuối lưu vực sông Cầu) là sông Thái Bình và sông Bắc Hưng Hải. Mẫu phân tích được lấy vào 2 mùa khác nhau. Đợt 1 lấy mẫu ngày 20/3/2015 (mùa đông) tại các điểm: S23, S24, S25L1, S26, S29, S34 (kí hiệu ngôi sao trên bản đồ). Đợt 2 lấy ngày 01/9/2015 (mùa hè) tại các điểm: S5, S11, S15, S22, S25L2, S31 (kí hiệu đường tròn trên bản đồ). Bốn điểm thuộc hệ thống sông Thái Bình gồm S5, S11, S15, S22 còn lại 8 điểm S23, S24, S25L1, S26, S29, S34, S25L2, S31 thuộc hệ thống sông Bắc Hưng Hải. Bản đồ các vị trí lấy mẫu được biểu diễn ở hình 2 và bảng 1.

Bảng 1. Thông tin về vị trí lấy mẫu nước lũ rồng tại tỉnh Hải Dương

Kí hiệu	Điểm lấy mẫu	Tọa độ địa lí	Miêu tả (từ bờ sông; từ cầu)
S23	Cầu Cẩm Giàng	N: 20°58'3.96" E: 106°10'4.34"	(8m : 30m)
S24	Cầu Ghẽ, Cẩm Giàng	N: 20°56'14.88" E: 106°12'39.26"	(5m : 30m)
S25 L1	Cầu Cây, Bình Giang	N: 20°54'16.08" E: 106°13'53.20"	(6m : 60m)
S26	Cầu Cát, Hải Dương	N: 20°55'50.98" E: 106°19'41.75"	20m từ bờ sông
S29	Cầu Neo, Thanh Miện	N: 20°46'55.61" E: 106°14'35.79"	(7m : 70m)
S34	Cầu Vạn, Tứ Kỳ	N: 20°48'57.02" E: 106°24'6.98"	(7m : 60m)
S5	Cầu Phả Lại, Chí Linh	N: 21° 6'10.53" E: 106°17'51.84"	Gần cửa xả thải nhà máy nhiệt điện Phả Lại
S11	Phú Thái, Kim Thành	N: 20°57'48.70" E: 106°31'51.77"	500m từ sông Vạn
S15	CCN Lai Vu, Nam Sách	N: 20°59'38.24" E: 106°24'37.19"	Gần khu công nghiệp Lai Vu
S22	Tiền Phong, Thanh Miện	N: 20°42'1.12" E: 106°15'9.65"	Khu tập kết tàu khai thác cát
S25L2	Cầu Kẽ Sắt, Kẽ Sắt	N: 20°54'54.25" E: 106° 8'57.66"	5m từ bờ sông
S31	Cầu Hiệp, Ninh Giang	N: 20°45'50.36" E: 106°17'13.91"	70 m từ cầu



Hình 2. Bản đồ vị trí và bản đồ sông của các điểm lấy mẫu.

2.4. Phương pháp phân tích kim loại nặng và xử lý số liệu

Mẫu nước mặt được thu thập, bảo quản dựa theo tiêu chuẩn TCVN6663-3:2008 [6] và phân

tích tổng hàm lượng 9 kim loại nặng Fe, Mn, Zn, Cd, Co, Cu, Cr, Pb, Ni trên hệ ICP – MS Elan 9000 Perkin Elmer (bảng 2).

Số liệu được tập hợp trên Excel và phân tích bằng phần mềm Minitab 16. Đánh giá

tương quan của các cặp kim loại theo hệ số tương quan Pearson với mức ý nghĩa thống kê  $P\alpha= 95\%$  đồng thời xác định nguồn gốc chính

phát tán kim loại nặng từ trầm tích vào nước lỗ rỗng theo kỹ thuật phân tích thành phần chính (PCA).

Bảng 2. Các thông số phân tích của hệ thiết bị ICP-MS

Thông số	Giá trị	Thông số	Giá trị
Công suất cuộn cao tần (RF)	1,4 kW	Số lần quét khối	20 lần
Lưu lượng khí mang	0,9 L/phút	Số lần đo lặp	3 lần
Lưu lượng Ar tạo plasma	15 L/phút	Độ sâu plasma	Chỉnh tối ưu
Thế thấu kính ion	6,5V	Tốc độ bơm rửa	48 vòng/ phút
Thế xung cấp	1000V	Tốc độ bơm mẫu	26 vòng/ phút
Thế quét phổ trường tứ cực	Auto theo m/Z	Các thông số khác	Auto

Bảng 3. Giới hạn phát hiện (ppb) của từng kim loại nặng trên hệ ICP-MS (IDL)

Kim loại	Cu	Pb	Cd	Zn	Fe	Co	Ni	Mn	Cr
IDL (ppb)	2,1	1,8	0,8	5,6	19,9	2,0	2,6	2,3	2,9

Bảng 4. Hàm lượng (ppb) kim loại nặng trong nước chiết lỗ rỗng

ĐIỂM	Cu	Pb	Cd	Zn	Fe	Co	Ni	Mn	Cr
S23	8,8	14,0	<b>0,1</b>	113,7	44600	4,7	7,8	3149,3	6,9
S24	14,5	6,7	0,3	144,7	3370	2,7	14,7	414,7	3,5
S25L1	8,9	<b>0,3</b>	<b>5,5</b>	195,4	22600	2,0	12,1	2907,9	2,1
S26	19,2	29,3	0,5	167,1	<b>48030</b>	10,6	14,8	4339,3	6,6
S29	<b>155,0</b>	<b>50,0</b>	0,8	263,5	39000	<b>13,5</b>	<b>36,8</b>	<b>7180,6</b>	<b>10,3</b>
S34	<b>7,6</b>	5,5	0,2	154,9	13800	2,8	5,5	1830,6	1,9
S5	63,9	14,0	3,4	<b>582,2</b>	11000	3,3	27,3	884,5	3,8
S11	57,3	10,7	0,3	112,2	3510	1,2	7,8	<b>307,8</b>	2,4
S15	22,8	9,9	0,4	50,4	<b>785,6</b>	1,3	15,9	315,7	2,1
S22	12,1	5,1	<b>0,1</b>	<b>32,6</b>	2220	<b>0,5</b>	<b>4,0</b>	644,4	1,1
S25L2	18,9	18,5	<b>0,1</b>	43,2	2440	1,3	5,2	518,9	<b>0,8</b>
S31	26,3	14,5	0,7	56,5	820,4	1,3	7,1	311,4	1,5
Max	155,0	50,0	5,5	582,2	48030	13,5	36,8	7180,6	10,3
Min	7,6	0,3	0,1	32,6	785,6	0,5	4,0	307,8	0,8

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Đánh giá hàm lượng trung bình của kim loại nặng trong nước lỗ rỗng trong trầm tích

Nồng độ trung bình của từng kim loại trong số 9 kim loại nặng phân tích từ tất cả các mẫu nước lỗ rỗng theo độ sâu trong trầm tích tại mỗi điểm lấy mẫu sau khi phân tích được trình bày trong bảng 4.

Từ kết quả phân tích tổng hàm lượng từng kim loại nặng tại mỗi điểm cho thấy rằng, tại các điểm S29- cầu Neo, Thanh Miện; S26 – cầu Cát đều có hàm lượng cao các kim loại Cu, Pb, Co, Ni, Mn, Cr. Điều này có thể được giải thích:

Tại cầu Neo, Thanh Miện, peeper được đặt trước đập điều tiết nước 70 m nên việc tích lũy lớn kim loại nặng tại điểm S29 có thể nhìn rõ.

Điểm đặt peeper tại cầu Cát, TP Hải Dương là nơi gần một công xả thải của TP. Hải Dương, tập trung các nhà bè và quán ăn nổi trên mặt

sông. Do vậy, hiện tượng tích lũy kim loại nặng tại đây với hàm lượng khá cao.

Tuy nhiên, các điểm S15 và S31 có hàm lượng kim loại thấp, ở 2 điểm này ngay cả hàm lượng sắt cũng rất thấp. Hàm lượng sắt và mangan ở các điểm trên sông Thái Bình (S5, S11, S15, S22) khá thấp so với các điểm trên hệ thống sông Bắc Hưng Hải (các điểm còn lại).

Trong số 9 kim loại nặng trong nghiên cứu này, Fe và Mn có hàm lượng cỡ 300ppb – 45ppm. Tuy vậy, từ các nghiên cứu trước [7, 8] cho thấy, Fe và Mn là những kim loại có mặt sẵn trong lớp trầm tích sông nên chúng được coi có nguồn gốc từ thiên nhiên. Các kim loại Zn, Cu, Pb với hàm lượng khá cao tại các điểm nghiên cứu S5, S29 – là những điểm gần công xả thải của nhà máy Nhiệt điện Phả Lại, Chí Linh và gần đập xả thải. Các kim loại được phân vào nhóm có hàm lượng không cao như Cd, Cr, Co và Ni đều chưa vượt qua 50 ppb.

Bảng 5. Nồng độ Cd, Cr, Cu, Ni, Pb và Zn trong nước lỗ rỗng từ hệ thống sông tỉnh Hải Dương và các con sông khác trên thế giới

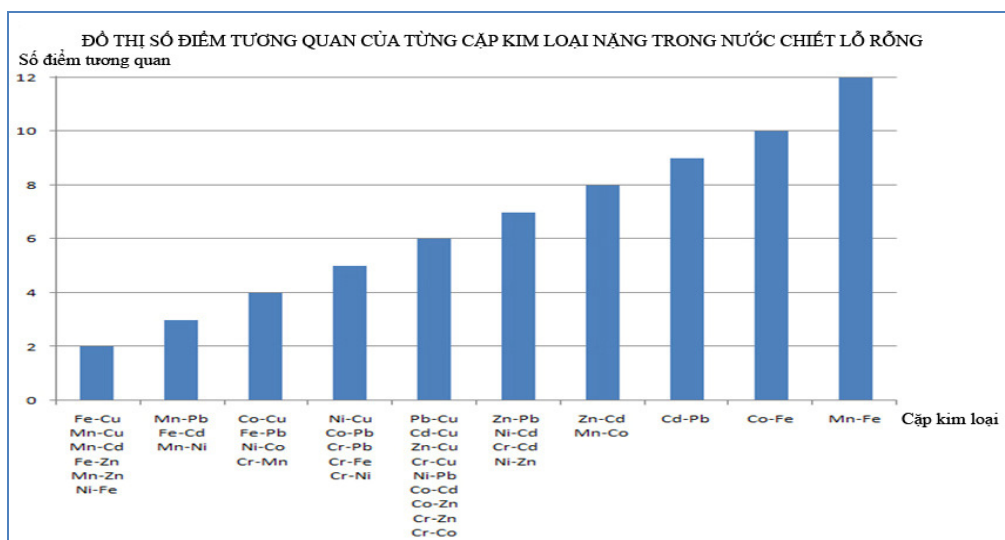
Địa điểm sông	Nồng độ lớn nhất (ug/L)						Tài liệu tham khảo
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
Hệ thống sông tỉnh Hải Dương, VN	<b>5,5</b>	<b>10,3</b>	<b>155,0</b>	36,8	50,0	<b>582,2</b>	Nghiên cứu này
Sông Xiao, TQ	1,53	162	61,8	32,2	40,3	252	Xiaolei et al. [9]
Sông Wangyang, TQ	1,35	257	77,3	35,9	30,8	174	Xiaolei et al. [9]
Sông Shaocun, TQ	0,779	86,2	123,1	32,2	47,8	281	Xiaolei et al. [9]
Sông Xiangjiang, TQ	16,7		43,9		74,5	417	Han et al. [10]
Sông Liao, TQ	0,9		5,7		2,22	59,5	Deng et al. [11]
Sông songhua, TQ			154	167	357	56	Zhu et al. [12]
Sông Liao, TQ	1,24	30,1	17	10,3	18,2	27,8	Bu et al.[13]
Sông Delue, Pháp	7		16,5	11,9	115,6	112,1	Lourino-Cabana et al.[14]
Sông Meuse, Hà Lan	0,135		5,597	12,74	6,84	27,73	Van Den Berg et al.[15]
Cửa sông Tagus, Bồ Đào Nha	6,5		10,7		28,5	915	Santos-Echeandia et al.[16]
Hồ Dose, Mỹ	0,9	13	2	38,2	14,9		Balistrieri et al.[17]
Sông Leie, Bỉ	0,16		3	8,7	1,3	46	Gao et al.[3]
Hồ muối lớn, Mỹ		3,3	50,7	22,1	1,8		Carling et al.[18]

Nồng độ của các kim loại nặng ở nghiên cứu này được so sánh với các nghiên cứu trước tại các con sông khác nhau trên thế giới (Bảng 5). Từ bảng so sánh, chúng ta có thể nhìn thấy rõ ràng nồng độ của hầu hết các kim loại ở hệ thống sông tỉnh Hải Dương có hàm lượng cao hơn so với các con sông trên thế giới. Hàm lượng Cu, Zn và Ni trong nước lỗ rỗng tại hệ thống sông Hải Dương đặc biệt cao hơn trong nước lỗ rỗng tại các con sông khác trên thế giới. Trong khi đó, Cr lại có nồng độ thấp hơn so với các con sông khác. Hàm lượng cao của kim loại Cu, Zn và Ni trong nước lỗ rỗng chỉ ra rằng tỉnh Hải Dương với sự phát triển công nghiệp và quá trình đô thị hóa nhanh dẫn tới tình trạng ô nhiễm bởi các hoạt động của con người (nhân tạo).

### 3.2. Đánh giá tương quan hàm lượng của các kim loại theo điểm và theo cặp nguyên tố

Kết quả phân tích hệ số tương quan Pearson R của các cặp kim loại tại từng điểm được thể hiện ở hình 3.

Cặp kim loại Fe-Mn tương quan cao ở cả 12/12 điểm cho thấy tính liên kết chặt chẽ của chúng và cùng xu hướng phân bố của 2 kim loại này trong môi trường. Tính tương quan cao cũng thấy ở các cặp kim loại khác như Co-Fe (10/12 điểm), Cd-Pb (9/12 điểm), Zn-Cd và Mn-Co cùng có 8/12 điểm. Ngược lại các cặp kim loại ít thấy có sự tương quan là Fe-Cu, Mn-Cu, Mn-Cd, Fe-Zn, Mn-Zn, Ni-Fe đều có 2/12 điểm cho thấy chúng có tương quan thuận, hoặc Mn-Pb, Fe-Cd, Mn-Ni cùng có 3/12 điểm tương quan thuận. Tính chất tương quan nhiều hay ít phản ánh xu hướng biến đổi của chúng với nhau trong môi trường. Cụ thể tại từng điểm tính tương quan của các cặp kim loại được thể hiện ở Hình 3.



Hình 3. Số điểm tương quan của mỗi cặp kim loại trong nước chiết lỗ rỗng.

### 3.3. Đánh giá nguồn gốc kim loại nặng bằng phân tích thành phần chính

Phân tích thành phần chính (Principal Component Analysis - PCA) là kỹ thuật phân tích đa biến, biến đổi tập số liệu từ n chiều về

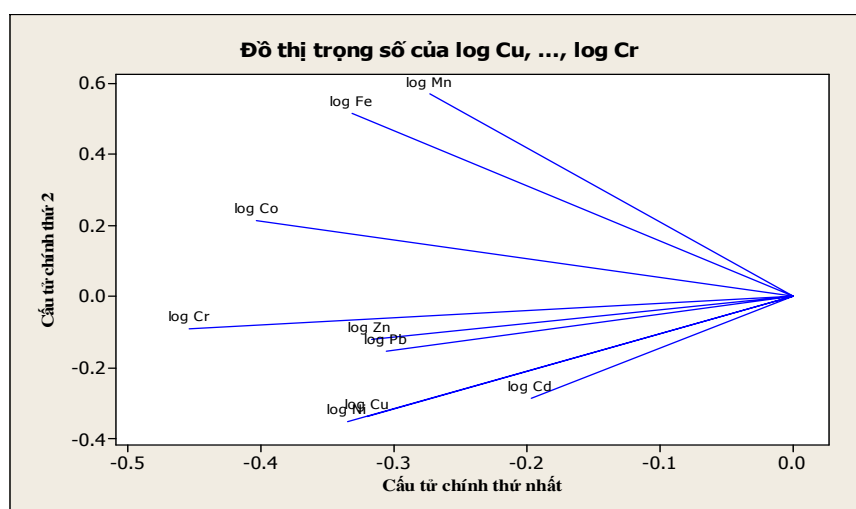
không gian ít chiều hơn (thường là 2 chiều theo 2 thành phần chính thứ nhất và thứ hai). Chuẩn hóa tập số liệu bằng cách logarit hóa giá trị hàm lượng các kim loại, loại bỏ giá trị bất thường, rồi phân tích thành phần chính bằng phần mềm Minitab 16. Kết quả thu được ở bảng 6 và bảng 7.

Bảng 6. Trị riêng và phương sai tích lũy của 3 PC đầu

Thành phần	PC1	PC2	PC3
Trị riêng	3,57	1,97	1,19
Phương sai thành phần	0,40	0,22	0,13
Phương sai tích lũy	0,40	0,62	0,75

Bảng 7. Trọng số hàm lượng kim loại trong 3 PC đầu

	PC1	PC2	PC3
Log Cu	-0,320	-0,337	0,312
Log Pb	-0,305	-0,155	0,620
Log Cd	-0,197	-0,286	-0,510
Log Zn	-0,317	-0,121	-0,446
Log Fe	-0,332	0,513	-0,111
Log Co	-0,403	0,212	0,161
Log Ni	-0,335	-0,354	-0,132
Log Mn	-0,273	0,569	-0,047
Log Cr	-0,453	-0,094	-0,041



Hình 4. Trọng số của logM trong 2 cấu tử chính ban đầu (M: kim loại nặng).

Bảng 8. Kết quả phân tích thành phần chính

	% phương sai tích lũy	Kim loại
Thành phần khác	40	Co, Cr
Thành phần nguồn tự nhiên	62	Fe, Mn
Thành phần nguồn con người	74,8	Pb, Cd, Zn

Kết quả phân tích bằng PCA đối với nồng độ của 9 kim loại (hình 4, bảng 8) cho thấy rằng, khi tính đến cấu tử thứ 3 thì phần trăm tích lũy lên tới 74,8% với trị riêng các cấu tử đều lớn hơn 1. Như vậy việc quy 9 kim loại về 3 thành phần chính PC1, PC2, PC3 là hoàn toàn phù hợp và có ý nghĩa thống kê. Tương ứng với 3 PC là 3

nhóm kim loại với 3 nguồn phát tán chủ yếu của các kim loại nặng trong môi trường: (1) Nhóm thành phần không rõ nguồn gốc gồm kim loại Co, Cr với 40% phương sai tích lũy; (2) Nhóm thành phần tự nhiên với 62% phương sai tích lũy. Nhóm 2 gồm Fe và Mn là những kim loại có nhiều trong pha Fe-Mn oxit trầm tích bắt nguồn từ tự nhiên [7, 8]; (3) Nhóm thành phần con người gồm kim loại Pb, Cd, Zn với 74,8% phương sai tích lũy. Pb, Cd, Zn chiếm phần lớn trong các pha trao đổi, pha cacbonat trong trầm tích [8] nên chịu ảnh hưởng bởi các hoạt động của con người, đặc biệt sản xuất công nghiệp. Đối với kim loại Cu và Ni có mức độ đóng góp gần bằng nhau ở cả 3 PC chứng tỏ việc tìm ra



nguồn gốc phát tán Cu, Ni rất phức tạp, có thể thấy rằng không phải chỉ có một nguồn gốc phát tán mà có nhiều nguồn cùng phát tán.

#### 4. Kết luận

Sự phân bố hàm lượng kim loại trong nước lỗ rỗng trong trầm tích được nghiên cứu tại hệ thống sông tỉnh Hải Dương và chỉ ra rằng hàm lượng kim loại nặng khá cao tại các điểm xả thải của các nhà máy và khu công nghiệp như nhà máy nhiệt điện Phả Lại - Chí Linh..., đặc biệt là các kim loại Fe, Mn, Zn (cỡ ppm). Tuy nhiên, các kim loại Pb, Cd, Co, Ni, Cr lại có hàm lượng thấp đều chưa vượt qua 50 ppb. Bằng phương pháp phân tích tương quan Pearson, các cặp kim loại có mối tương quan thuận rất cao như Fe-Mn, Co-Fe, Cd-Pb, Zn-Cd và Mn-Co và các cặp kim loại lại rất ít tương quan với nhau như Fe-Cu, Mn-Cu, Mn-Cd, Fe-Zn, Mn-Zn, Ni-Fe. Kết hợp sử dụng phương pháp phân tích thành phần chính, có thể chia thành 3 nhóm nguồn phát thải chính trên hệ thống sông tỉnh Hải Dương, bao gồm: (1) nhóm kim loại nặng nguồn gốc không rõ ràng: Cr, Co; (2) nhóm bắt nguồn từ tự nhiên: Fe, Mn; (3) nhóm bắt nguồn từ hoạt động của con người: Pb, Cd và Zn.

#### Lời cảm ơn

Công trình này được hoàn thành nhờ sự hỗ trợ kinh phí của đề tài Nafosted, mã số 104.04-2013.37.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Dương, S.T.n.v.M.t.t.H., Báo cáo hiện trạng môi trường tỉnh Hải Dương. 2010 (2010).
- [2] Docekalova . H, O.C., S. Salomon, M. Wartel Use of constrained DET probe for a high-resolution

- determination of metals and anions distribution in the sediment pore water. *Talanta*, 2002. 57(2002): p. 145 - 155.
- [3] Gao Y, L.M., Gabelle C, Divis P, Billon G, Ouddane B, Fischer J-C, Wartel M, Baeyens W High-resolution profiles of trace metals in the pore waters of riverine sediment assessed by DET and DGT. . *Sci Total Environ* 2006 362(2006 ): p. 266–277.
- [4] Peter R. Teasdale, G.E., Batley, Simon C. Apte, Pore water sampling with sediment peepers. *trends in analytical chemistry*, , 1995. 14(1995): p. 250-256.
- [5] R.H. Hesslein, L.O., 1976. 21(1976): p. 912-914.
- [6] Phần 3: Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu. TCVN 6663-3, 2008. 3(2008): p. (ISO 5667-3:2003)
- [7] Sundaray, S.K., et al., Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments--a case study: Mahanadi basin, India. *J Hazard Mater*, 2011. 186(2-3): p. 1837-46.
- [8] Yongmin Qiao, Y.Y., Jiguang Gu, Jiangang Zhao, Distribution and geochemical speciation of heavy metals in sediments from coastal area suffered rapid urbanization, a case study of Shantou Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 2013. 68(2013): p. 140-146.
- [9] Xiaolei Zhu, B.S., Wenzhong Tang, Shanshan Li, Nan Rong., Distributions, fluxes, and toxicities of heavy metals in sediment pore water from tributaries of the Ziya River system, northern China. *Environ Sci Pollut Res*, 2015.
- [10] Han CN, Q.Y., Zheng BH, Zhang L, Cao W Application of equilibrium partitioning approach to establish sediment quality criteria for heavy metals in Hengyang Section of Xiangjiang River. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2013. 34(2013): p. 1715-1724 (in Chinese).
- [11] Deng BL, Z.L., Liu M, Liu NN, Yang LP, Du Y Sediment quality criteria and ecological risk assessment for heavy metals in Taihu Lake and Liao River. *Res Environ Sci* 2011. 24(2011): p. 33-42 (in Chinese).
- [12] Zhu H, Y.B., Pan X, Yang Y, Wang L Geochemical characteristics of heavy metals in riparian sediment pore water of Songhua River, Northeast China. *Chinese Geogr Sci* 2011. 21(2011): p. 195-203.
- [13] Bu J, C.H., Xu Y, Zha J, Wang Z Ecological risk of interstitial water heavy metals and toxicity characterization of surface sediments in branches of Liaohe River. . *Asian J Ecotox* 2014. 9(2014): p. 24–34 (in Chinese).
- [14] Lourino-Cabana B, L.L., Charriau A, Billon G, Ouddane B, Boughriet A Potential risks of metal toxicity in contaminated sediments of Deûle river

- in northern France. *J Hazard Mater* 2011 186 (2011): p. 2129-2137.
- [15] Van Den Berg GA, L.J., Van Der Heijdt LM, Zwolsman JJ Mobilisation of heavy metals in contaminated sediments in the river Meuse, The Netherlands, *Water Air Soil Poll* 1999. 116(1999): p. 567-586.
- [16] Santos-Echeandía J, V.C., Caetano M, Pereira P, Prego R Effect of tidal flooding on metal distribution in pore waters of marsh sediments and its transport to water column (Tagus estuary, Portugal). *Mar Environ Res* 2010. 70 (2010): p. 358-367.
- [17] Balistrieri LS, B.S., Tonkin JW Modeling precipitation and sorption of elements during mixing of river water and porewater in the Coeur d'Alene River basin, *Environ Sci Technol*, 2003. 37(2003): p. 4694-4701.
- [18] Carling GT, R.D., Hoven H, Miller T, Fernandez DP, Rudd A, Pazmino E, Johnson WP Relationships of surface water, pore water, and sediment chemistry in wetlands adjacent to Great Salt Lake, Utah, and potential impacts on plant community health, *Sci Total Environ* 2013. 443(2013): p. 798-811.

## Distributions of Heavy Metals in Sediment Pore Water of River Systems in Hai Duong Province

Vu Huy Thong<sup>1,2</sup>, Nguyen Van Linh<sup>1</sup>, Pham Ba Lich<sup>1</sup>,  
Trinh Anh Duc<sup>3</sup>, Ta Thi Thao<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Faculty of Chemistry, VNU University of Science*

<sup>2</sup>*Basic Sciences Department, The university of Fire Fighting and Prevention, Hanoi*

<sup>3</sup>*Institute of chemistry,, Vietnam association of Science and Technology*

**Abstract:** The development of industrial and agricultural as well as handicraft village's productions at Hai Duong province has gradually released a huge amounts of heavy metals into surface water, accumulated into sediment and exchange into pore water over time. Hence, this study have concentrated on determining the heavy metals concentration in sediment pore water at twelve sites in two campaigns by dialysis samplers - peeper to obtain the metal distribution patterns in Hai Duong's river systems. The results of nine heavy metals Cu, Pb, Cd, Ni, Zn, Fe, Co, Mn, Cr indicated that the proportions of heavy metals concentrations in pore water were quite significant, especially for Fe, Mn and Zn. However, Pb, Cd, Co, Ni and Cr concentrations were lower than 50ppb. High accumulation of Pb, Cd, Co, Ni and Cr was observed in the sites near drainage sewage and industrial factories. Based on the results of Pearson (R) correlation analysis, there were some pairs of heavy metals with high positive-correlation such as Fe-Mn, Co-Fe, Cd-Pb. The concentrations of heavy metals in depths also showed that the high accumulation of these metals was recognized in the bottom layer of surface water. Principal component analysis (PCA) revealed that three groups: (1) combined component consisting of Co, Cr; (2) the Fe, Mn derived from natural geological sources - lithogenic component; (3) the Pb, Cd and Zn resulted from originally anthropogenic sources, including river input, city runoff and port discharge.

**Keywords:** Pore water, heavy metals, Bac Hung Hai river, Cau River basin – Hai Duong.