

# Đánh giá sự phân bố và xu hướng ô nhiễm của các kim loại nặng trong trầm tích ở một số địa điểm thuộc vùng biển từ Nghệ An đến Quảng Trị, Việt Nam

Nguyễn Mạnh Hà<sup>1,\*</sup>, Nguyễn Thị Dung<sup>1</sup>, Bùi Phương Thúy<sup>1</sup>  
Trần Đăng Quy<sup>2</sup> Tạ Thị Thảo<sup>1</sup>, Từ Bình Minh<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

<sup>2</sup>Khoa Địa chất, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

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:** Hàm lượng các kim loại nặng Mn, Cu, Zn, Cd và Hg được phân tích trong 29 mẫu trầm tích bề mặt và trầm tích lõi lấy từ các vùng ven biển cách bờ khoảng 30 km từ Nghệ An đến Quảng Trị, Việt Nam nhằm đánh giá mức độ ô nhiễm, sự phân bố theo không gian và độ sâu. Hàm lượng các kim loại trong trầm tích mặt ở khu vực nghiên cứu lần lượt là: Mn 12,8 - 835 mg/kg (trung bình: 438 mg/kg); Cu 3,42 - 35,1 mg/kg (trung bình 16,1 mg/kg); Zn 27,9 - 312 mg/kg (trung bình 195 mg/kg); Cd 0,10 - 1,24 mg/kg (trung bình: 0,412 mg/kg); Hg 0,00 - 6,81 mg/kg (trung bình là 2,06 mg/kg); Pb 8,41 - 44,9 mg/kg (trung bình: 19,8 mg/kg). Sự phân bố của các kim loại Cu, Pb, Zn, Cd, Mn tương đối giống nhau. Nồng độ cao hơn được tìm thấy trong trầm tích ở khu vực phía Bắc (từ Nghệ An) và giảm dần về phía nam, sau đó lại có xung hướng tăng lên. Sự phân bố theo độ sâu trong trầm tích lõi cho thấy các kim loại Mn, Pb, Cu có nồng độ cao tại các lớp tương ứng với thời kì từ năm 1970 đến giữa những năm 1990. Sự phân bố của Cd theo độ sâu nồng độ tăng dần khi độ sâu giảm, cho thấy nồng độ cao trong những năm gần đây, có thể do ảnh hưởng của sự phát triển công nghiệp. Đây là một trong những nghiên cứu đầu tiên về sự phân bố của các kim loại nặng theo độ sâu trong trầm tích lõi tại vùng biển Việt nam và cần tiếp tục được nghiên cứu sâu hơn nhằm đánh giá toàn diện vấn đề lịch sử ô nhiễm của các kim loại nặng.

*Từ khóa:* Khối phổ Plasma cảm ứng ICP-MS, kim loại nặng trong trầm tích.

## 1. Mở đầu

Những năm gần đây, do tác động của biến đổi khí hậu và nguyên nhân chủ quan từ ý thức con người đã khiến môi trường sinh thái biển

Việt Nam đứng trước nguy cơ ô nhiễm cao trong tương lai. Việt Nam là một quốc gia có lợi thế về phát triển du lịch và kinh tế biển với đường bờ biển dài hơn 3.000 km. Bên cạnh đó còn có rất nhiều tài nguyên thiên nhiên phong phú và đa dạng, đặc biệt là khu vực các tỉnh duyên hải miền trung từ Thanh Hóa đến Ninh Thuận. Tuy nhiên, một thực trạng hiện nay là

\* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-989858192  
Email: manhhath@gmail.com

tài nguyên biển đang bị khai thác bừa bãi, môi trường sinh thái biển đang đứng trước nguy cơ ô nhiễm trầm trọng [2]. Một trong những nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường biển là ô nhiễm kim loại nặng. Kim loại nặng có Hg, Cd, Pb, As, Sb, Cr, Cu, Zn, Mn, v.v... thường không tham gia hoặc ít tham gia vào quá trình sinh hóa của các thể sinh vật và thường tích lũy trong cơ thể chúng. Vì vậy, chúng là các nguyên tố độc hại với sinh vật và môi trường. Nguyên nhân chủ yếu gây ô nhiễm kim loại nặng là quá trình đổ vào môi trường, nước thải công nghiệp và nước thải độc hại không xử lý hoặc xử lý không đạt yêu cầu. Xác định hàm lượng và sự phân bố của các kim loại trong trầm tích biển giúp ta có thể đánh giá được mức độ ô nhiễm kim loại nặng và tìm ra nguyên nhân gây ô nhiễm và cách bảo vệ môi trường biển. Đã có rất nhiều nghiên cứu về kim loại nặng trong trầm tích tại Việt nam. Tuy nhiên, chưa có những nghiên cứu sâu về xu hướng ô nhiễm theo thời gian trên cơ sở mẫu trầm tích lõi lấy theo độ sâu. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành phân tích hàm lượng các kim loại nặng Mn, Cu, Zn, Cd và Hg trong trầm tích mặt và trầm tích lõi tại một số khu vực vùng biển ngoài khơi từ Thanh Hóa đến Bình Thuận nhằm đánh giá mức độ và xu hướng ô nhiễm theo thời gian của các kim loại trên trong môi trường biển tại Việt nam.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Dụng cụ, thiết bị và hóa chất

- Thiết bị khối phổ plasma cảm ứng, Elan 9000 – Perkin Elmer (Mỹ).
- Axit  $\text{HNO}_3$  65% Specpure, Merck.
- Dung dịch chuẩn hỗn hợp 29 nguyên tố, 10ppm của hãng Perkin Elmer.
- Dung dịch chuẩn Hg, 10ppm của hãng Perkin Elmer.

- Nước siêu sạch 18,2 M $\Omega$ .
- Khí Argon tinh khiết 99,999%.

### 2.2. Lấy mẫu và phương pháp phân tích

#### 2.2.1. Lấy mẫu trầm tích

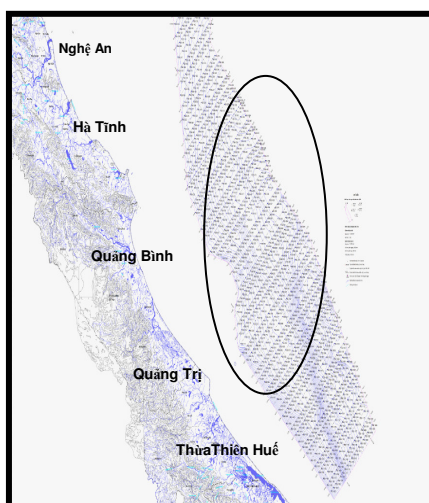
Mẫu được lấy tại các vị trí trầm tích có thành phần bùn sét hơn 50%, mẫu trầm tích mặt được lấy ở độ sâu 0 đến 40cm. Các vị trí lấy mẫu được lựa chọn nằm trên một trục có hướng Tây Bắc - Đông Nam, nằm song song với đường bờ biển qua các tỉnh Nghệ An, Hà Tĩnh, Quảng Bình, Quảng Trị, cách đất liền khoảng từ 30 km trở ra. Khu vực lấy mẫu được giới hạn bởi điểm cực bắc có tọa độ 107°04' độ kinh Đông, 19°22' vĩ Bắc và điểm cực nam có tọa độ 108°31' kinh Đông, 16°49' vĩ bắc, vào tháng 6 năm 2012.

Mẫu trầm tích lõi được lấy ở các độ sâu khác nhau tại cùng một điểm. Điểm lấy mẫu trầm tích lõi có tọa độ 107°55' kinh Đông, 17°30' vĩ Bắc. Mẫu được lấy theo 4 lớp, tương ứng với 4 độ sâu là (0 đến 40cm), (40 đến 80cm), (80 đến 120cm) và (120 đến 160cm) (Hình 1). Mẫu trầm tích được lấy bằng cuốc đại dương (Việt Nam) với tời cần câu nhằm đảm bảo lấy mẫu tới độ sâu 100 m nước.

#### 2.2.2. Bảo quản và xử lý mẫu trầm tích

##### 2.2.2.1. Bảo quản mẫu trầm tích

Mẫu trầm tích được bảo quản trong tủ lạnh sâu ở nhiệt độ  $-20^{\circ}\text{C}$ . Khi phân tích, mẫu được lấy ra khỏi tủ lạnh, để qua đêm về nhiệt độ phòng. Lấy khoảng 100g mẫu ướt dần mỏng lên mảnh phoi nhôm kích thước 20cm x 20cm, để mẫu khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng (sau khoảng 2 tuần) hoặc sấy mẫu trong tủ sấy ở nhiệt độ 40 đến  $50^{\circ}\text{C}$  đến khối lượng không đổi. Khi mẫu đã khô kiệt và có khối lượng không đổi, ta nghiền mẫu đến kích thước hạt cỡ 0,1 mm.



Hình 1. Bản đồ khu vực lấy mẫu trầm tích tại vùng biển từ Nghệ An đến Quảng Trị.

#### 2.2.2.2. Xử lý mẫu trầm tích

Cân chính xác lượng mẫu từ 0,0200 – 0,0500g mẫu trầm tích (đã sấy khô, nghiền mịn) trên cân phân tích có độ chính xác 0,0001 gam. Mỗi mẫu cân 2 lượng cân cho vào bình xử lý mẫu bằng Teflon trong lò vi sóng (phá mẫu lặp 2 lần). Thêm vào bình 2ml HNO<sub>3</sub> đặc, 2ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1ml HF. Mỗi lần phá mẫu đều tiến hành mẫu trắng. Tắt hành chương trình phá mẫu bằng lò vi sóng. Chọn chế độ không chế công suất lò, đặt chương trình phá mẫu qua 3 bước:

Bước 1: Công suất lò 30% - Thời gian 3 phút.

Bước 2: Công suất lò 55% - Thời gian 5 phút.

Bước 3: Công suất lò 40% - Thời gian 18 phút

Sau khi chạy xong chương trình phá mẫu để nguội về nhiệt độ phòng. Pha loãng mẫu sao cho nền mẫu có nồng độ HNO<sub>3</sub> khoảng 2% sau đó định mức tới một thể tích xác định (25 mL hoặc 50 mL). Dung dịch mẫu được tiến hành xác định các nguyên tố kim loại bằng phương pháp ICP-MS.

### 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

#### 3.1. Sự phân bố của các kim loại nặng trong mẫu trầm tích mặt

Tiến hành phân tích 29 mẫu trầm tích biển thuộc vùng biển miền trung Việt Nam kết quả phân tích được thể hiện ở bảng 1 và hình 2.

Các cặp kim loại Mn - Zn, Cu - Pb có sự phân bố tương đối giống nhau trong các mẫu trầm tích. Các kim loại có nồng độ cao tại các vị trí vuông góc với bờ biển Kỳ Anh, tỉnh Hà Tĩnh, Vĩnh Linh, tỉnh Quảng Trị và Phú Lộc, Thừa Thiên Huế. Sau đó nồng độ các kim loại này có xu hướng giảm dần về phía Nam. Bên cạnh đó nồng độ thủy ngân biến thiên khá lớn tại các vị trí lấy mẫu nhưng không theo quy luật nhất định trong khi hàm lượng Cd ở mức thấp và hầu như không có sự sai khác tại các khu vực nghiên cứu. Nhìn chung, hàm lượng các kim loại trong mẫu lấy ở gần bờ biển thường cao hơn so với các vị trí xa bờ.

Từ kết quả trên tiến hành đánh giá chất lượng trầm tích của vùng biển nghiên cứu so với quy chuẩn Việt Nam [3] và tiêu chuẩn Canada (ISQGs) [4] để biết mức độ và nguy

cơ ô nhiễm trầm tích bởi các kim loại nặng được thể hiện ở bảng 2.

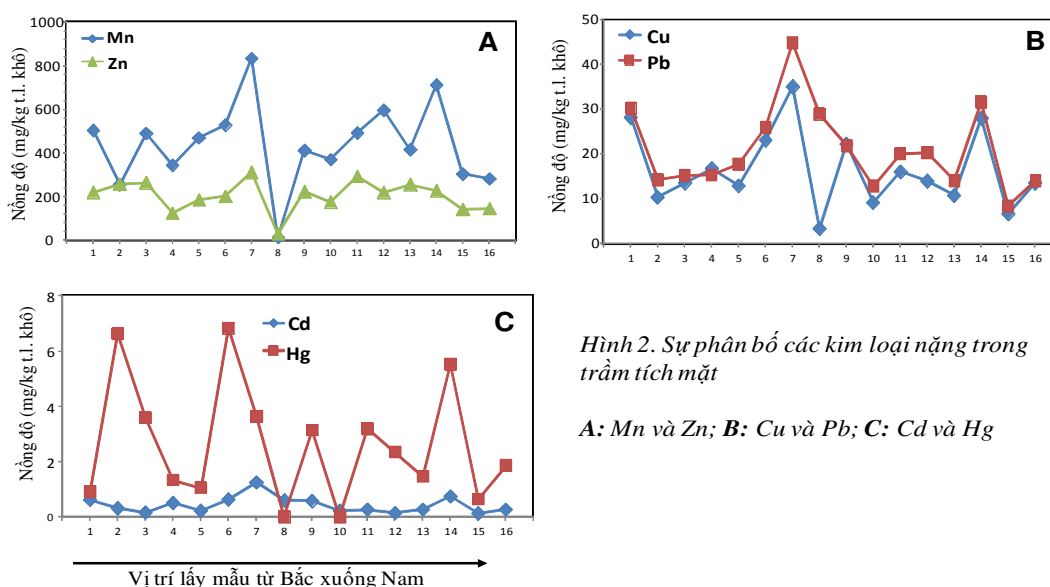
3.2. Mối tương quan giữa nồng độ các kim loại nặng trong trầm tích.

Từ kết quả trên cho thấy, trong trầm tích số lượng các kim loại với nồng độ có tương quan với nhau điều này chứng tỏ sự tích lũy

khá ổn định của các kim loại trong trầm tích vì cùng một nguồn ô nhiễm và ít bị ảnh hưởng lớn của các hoạt động công nghiệp hoặc dân sinh làm xáo trộn sự cân bằng của hệ sinh thái. Hệ số tương quan Pearson được phân tích bằng phần mềm thống kê Minitab 16 có kết quả như bảng 2.

Bảng 1. Hàm lượng trung bình của các nguyên tố trong trầm tích và giới hạn cho phép của chúng so với QCVN 43: 2012 và Tiêu chuẩn Canada (ISQGs)

Kim loại Trong trầm tích	Đơn vị	Ngưỡng		Nồng độ trung bình	Khoảng nồng độ
		Giá trị giới hạn theo QCVN[2]	Tiêu chuẩn Canada (ISQGs) [3]		
Pb	mg/kg	112	112	19,8	8,41 - 44,9
Zn	mg/kg	271	271	195	27,9 - 312
Cd	mg/kg	4,2	4,2	0,412	0,10 - 1,24
Hg	mg/kg	0,7	0,7	2,06	0,02 - 6,81
Cu	mg/kg	108	108	16,1	3,42 - 35,1
Mn	mg/kg	-	-	438	12,8 - 835



Hình 2. Sự phân bố các kim loại nặng trong trầm tích mặt

A: Mn và Zn; B: Cu và Pb; C: Cd và Hg

Bảng 2. Hệ số tương quan giữa các kim loại Mn, Cu, Zn, Cd, Hg trong mẫu trầm tích

		Mn	Cu	Zn	Cd	Hg
Cu	Hệ số pearson	<u>0,713</u>				
	P-Value	<u>0,000</u>				
Zn	Hệ số pearson	<u>0,625</u>	<u>0,519</u>			
	P-Value	<u>0,000</u>	<u>0,004</u>			
Cd	Hệ số pearson	<u>0,459</u>	<u>0,805</u>	0,188		
	P-Value	<u>0,012</u>	<u>0,000</u>	0,328		
Hg	Hệ số pearson	0,387	0,341	<u>0,471</u>	0,230	
	P-Value	0,068	0,111	<u>0,023</u>	0,292	
Pb	Hệ số pearson	<u>0,510</u>	<u>0,771</u>	0,306	<u>0,772</u>	0,229
	P-Value	<u>0,005</u>	<u>0,000</u>	0,106	<u>0,000</u>	0,294

Mỗi cặp biến sẽ có 2 giá trị, hàng trên là hệ số pearson, hàng dưới là giá trị P-value, trong trường hợp này chọn P-value < 0,05 (in nghiêng) thì 2 biến có tương quan.

Bảng 3. So sánh hàm lượng một số kim loại nặng trong trầm tích tại một số khu vực trên thế giới

Địa điểm	Hg	Cd	Cu	Pb	Zn
Miền Trung Việt Nam	2,06	0,41	16,1	19,8	195,0
Biển Bắc Hải	0,07	0,22	12,71	16,6	–
Cửa sông Vịnh Bắc Bộ	0,09	0,08	68,4	34,2	57,4
Vịnh Quanzhou	0,4	0,59	71,4	67,7	179,6
Biển California Hoa Kỳ	0,05	0,33	15,0	10,9	59,0
Biển Aegean	–	0,15	30,0	46,0	85,9

### 3.3. Đánh giá sự phân bố kim loại theo độ sâu và xu hướng ô nhiễm theo thời gian

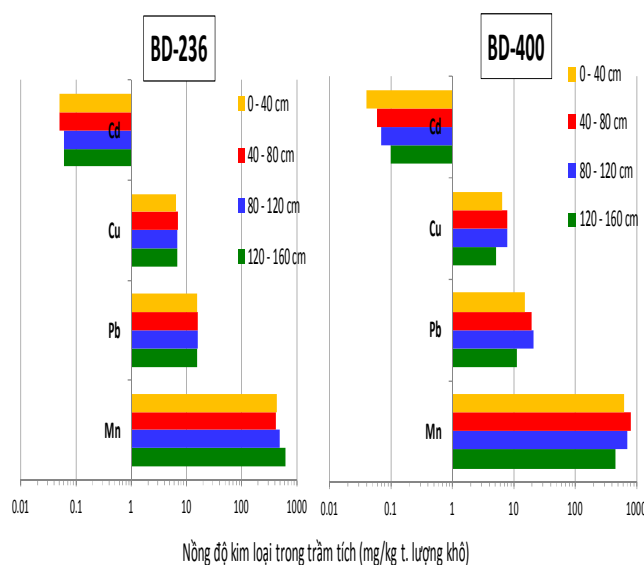
Việc nghiên cứu xu hướng phân bố của kim loại theo độ sâu và xu hướng ô nhiễm theo thời gian đã được nhiều tác giả trên thế giới nghiên cứu. Như tác giả Xiangdong Li và cộng sự đã nghiên cứu và cung cấp nhiều thông tin về lịch sử ô nhiễm kim loại trong 21 mẫu trầm tích lõi ở cửa sông Châu Giang, Trung Quốc. Kết quả cho thấy hàm lượng các

kim loại Pb, Cu và Zn đều có xu hướng tăng từ năm 1977 đến năm 1997, như hàm lượng Pb tăng 7 mg/kg trong 20 năm và có xu hướng tiếp tục tăng [7].

Để thấy rõ xu hướng phân bố của kim loại, chúng tôi đã tiến hành phân tích kim loại theo độ sâu. Cụ thể là phân tích mẫu trầm tích lõi tại 2 địa điểm BD-236 và BD-400. Vị trí BD-236 vuông góc với bờ biển Can Lộc, Hà Tĩnh; vị trí BD-400 vuông góc với bờ biển Kỳ Anh

phía Đông Nam tỉnh Hà Tĩnh. Tốc độ sa lắng và tuổi ước tính của từng lớp trầm tích được nghiên

cứu và xác định bằng phương pháp đo đồng vị phóng xạ  $^{210}\text{Pb}$ . Kết quả thu được ở Hình 4.



Hình 3. Nồng độ kim loại trong trầm tích theo độ sâu vị trí BD-236 và BD-400.

Nhìn chung các kim loại Mn, Pb, Cu có nồng độ cao tại lớp 40-80 cm và 80-120 cm, tương ứng với thời kỳ từ giữa năm 1970 đến giữa những năm 1990 còn trong những năm gần đây nồng độ các kim loại này có xu hướng giảm. Sự phân bố theo chiều sâu này khác với những nghiên cứu tại các nước khác, như Trung quốc, Mỹ là các khu vực công nghiệp hoặc đô thị hóa, cho kết quả nồng độ kim loại nặng giảm theo chiều sâu [5, 6]. Các khu vực lấy mẫu trầm tích lõi thường ở ngoài khơi, cách xa bờ nên sự thay đổi về nồng độ theo độ sâu không rõ rệt. Sự biến đổi về độ sâu tại các vị trí cũng khác nhau, vị trí BD-236 hầu như không có quy luật rõ ràng, còn vị trí BD-400 thì có sự biến đổi rõ ràng hơn, cho một cực đại tại khoảng độ sâu 80 cm, tương ứng với thời gian khoảng những năm 1970 và 1990. Các kim loại nặng thể hiện sự thay đổi theo độ sâu khá giống nhau, trừ Cd. Nồng độ Cd có xu hướng tăng dần một cách khá rõ ràng trong

những năm gần đây tại cả 2 vị trí. Kết quả này cho thấy khả năng tích lũy của Cd tại vùng ven biển ngoài khơi miền Trung tăng dần trong những năm gần đây. Đối với các kim loại khác, nồng độ cao tại các độ sâu tương ứng với những năm giữa 1980-1990.

Để đánh giá mức độ ô nhiễm của hàm lượng kim loại nặng trong trầm tích của vùng biển Việt Nam chúng tôi tiến hành so sánh với hàm lượng một số kim loại nặng trong trầm tích tại một số khu vực trên thế giới, kết quả được thể hiện ở bảng 4.

Hàm lượng kim loại ở khu vực nghiên cứu có nồng độ tương đối cao so với những biển lân cận và thế giới, đặc biệt là hàm lượng Hg (2,06 mg/kg) và Zn (195 mg/kg). Bên cạnh đó, hàm lượng các kim loại Pb (19,8 mg/kg), Cd (0,41 mg/kg) và Cu ( 16,1 mg/kg) có nồng độ thấp hơn so với vịnh Quanzhou, Trung Quốc và biển Aegean nhưng cao hơn so với những

khu vực bãi biển Bắc Hải, Trung Quốc; biển California, Hoa Kỳ

cứu cần tiếp tục được nghiên cứu sâu hơn tại các khu vực khác tại vùng biển Việt Nam.

#### 4. Kết luận

Đánh giá sự phân bố và lịch sử ô nhiễm của một số kim loại nặng trong trầm tích ở vùng biển miền Trung, Việt Nam tiến hành phân tích 29 mẫu trầm tích bề mặt, 2 mẫu trầm tích lõi. Kết quả thu được trong mẫu trầm tích, các kim loại Mn, Zn có nồng độ 438 và 195 mg/kg, tiếp theo là các kim loại Pb và Cu với nồng độ là 19,8 và 16,1 mg/kg, hai kim loại có nồng độ thấp nhất là Hg và Cd với nồng độ lần lượt là 2,06 và 0,412 mg/kg. Sự phân bố của các kim loại nặng như Cu, Pb, Zn, Cd, Mn là tương đối giống nhau. Nhìn chung, nồng độ cao hơn đã được tìm thấy ở khu vực phía Bắc (từ Nghệ An) và giảm đối với khu vực phía Nam, sau đó có xu hướng tăng lên. Các kim loại nặng thể hiện sự thay đổi theo độ sâu khá giống nhau, trừ Cd. Các kim loại được tìm thấy với nồng độ cao ở các độ sâu tương ứng với những năm giữa 1980-1990. Các nghiên cứu về xu hướng và lịch sử ô nhiễm trên cơ sở phân tích mẫu trầm tích lõi ở Việt Nam hiện nay còn rất ít. Những kết quả ban đầu này của nghiên

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Bộ Tài nguyên và Môi trường, Tổng cục Môi trường, Vụ Khoa học và Công nghệ, vụ Pháp chế (2012), QCVN 43: 2012/BTNMT, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng trầm tích, Công báo/Số 639 + 640, tr. 64 - 65.
- [2] Trung tâm Thông tin công tác tư tưởng, Cục Chính trị Quân chủng Hải quân (2007), Biển và hải đảo Việt Nam, Hà Nội.
- [3] Tạ Thị Thảo (2010), Giáo trình Thống kê trong hóa phân tích, Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [4] Canadian Council of Ministers of the Environment (2002), Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, Canadian Environmental Quality Guidelines.
- [5] <http://en.wikipedia.org/wiki/Manganese>
- [6] 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.
- [7] Xiangdong Li, Onyx W.H. Wai, Y.S.Li Barry J.Coles , Michael H.Ramsey, Iain Thornto (2000), "Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, South China", Applied Geochemistry, 15, 567-581.

## Rating Distribution and Trends Pollution of Heavy Metals in Sediment Central Coast Areas of north Vietnam from Nghe An to Quang Tri

Nguyen Manh Ha<sup>1</sup>, Nguyen Thi Dung<sup>1</sup>, Bui Phuong Thuy<sup>1</sup>  
Tran Dang Quy<sup>2</sup>, Ta Thi Thao<sup>1</sup>, Tu Binh Minh<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi

<sup>2</sup>Faculty of Geology, VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi

**Abstract:** Residues concentrations of Mn, Cu, Zn, Cd and Hg were determined in surface and sediment core samples collected from 29 locations along coastal areas of north Vietnam from Nghe

An to Quang Tri Province to understand the spatial distribution of depth profile of these heavy metals. Concentrations of heavy metals in surface sediments in the study area were as follows: Mn 12.8 – 835 mg/kg (mean: 438 mg/kg); Cu 3.42 – 35.1 mg/kg (mean: 16.1mg/kg); Zn 27.9 – 312 mg/kg (mean: 195 mg/kg); Cd 0.10 – 1.24 mg/kg (mean: 0.412 mg/kg); Hg 0.00 – 6.81 mg/kg (mean: 2.06 mg/kg); Pb 8.41 – 44.9 mg/kg (mean: 19.8 mg/kg). Hg concentrations in several sediment samples exceeded the Vietnamese and international standard guideline values. Spatial distribution of heavy metals such as Cu, Pb, Zn, Cd, Mn in surface sediment was relatively similar. Higher concentrations were found in the northern region (from Nghe An) and decreased for the southern region, then tends to increase. The distribution with depth in sediment cores showed that the metals Mn, Pb, Cu high concentration in the layers correspond to the period from 1970 to mid 1990. The distribution of Cd concentration with depth increases as the depth declines, showed high concentrations in recent years, possibly due to the effects of industrial development. This is one of the first studies on the distribution of heavy metals in sediments under deep sea core in Vietnam and should continue study further research to assess comprehensively the historical pollution problems of heavy metals.

*Keywords:* Heavy metal, sediment, ICP-MS.