

# Nghiên cứu sơ bộ về đặc điểm thành phần nước mưa lấy tại các trạm quan trắc khu vực miền bắc Việt Nam

Dương Hồng Anh<sup>1\*</sup>, Đỗ Thị Kim Thoa<sup>1,2</sup>, Nguyễn Mạnh Huy<sup>1</sup>, Nguyễn Duy Chiến<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững,  
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Trung học Phổ thông Chuyên, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

Nhận ngày 26 tháng 6 năm 2015

Chỉnh sửa ngày 28 tháng 7 năm 2015; Chấp nhận đăng ngày 6 tháng 8 năm 2015

**Tóm tắt:** Mẫu nước mưa lấy tại các trạm quan trắc miền Bắc Việt Nam tháng 5 năm 2015 đã được phân tích xác định thành phần hóa học. Chín anion và cation vô cơ bao gồm  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  được phân tích đồng thời trong một lần bơm mẫu bằng thiết bị điện di mao quản tự động xách tay loại hai kênh. Các cation xuất hiện trong nước mưa với nồng độ theo thứ tự  $\text{Ca}^{2+}$  (giá trị mean:  $77,2 \mu\text{EqL}^{-1}$ ) >  $\text{Na}^+$  >  $\text{Mg}^{2+}$  >  $\text{NH}_4^+$  >  $\text{K}^+$  (giá trị mean:  $4,1 \mu\text{EqL}^{-1}$ ), còn đối với anion là  $\text{SO}_4^{2-}$  (giá trị mean:  $129,1 \mu\text{EqL}^{-1}$ ) >  $\text{Cl}^-$  >  $\text{NO}_3^-$  >  $\text{NO}_2^-$  (giá trị mean:  $9,2 \mu\text{EqL}^{-1}$ ). Các ion  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  và  $\text{NH}_4^+$  là thành phần trọng nhất trong quá trình trung hòa mưa axit ở khu vực nghiên cứu. Ion  $\text{Ca}^{2+}$  có nguồn gốc chính từ đất đá,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  và  $\text{Mg}^{2+}$  có nguồn gốc chính từ biển, còn  $\text{SO}_4^{2-}$  và  $\text{NO}_3^-$  xuất hiện trong nước mưa chủ yếu từ các hoạt động nhân tạo.

*Từ khóa:* Nước mưa, thành phần, khả năng trung hòa, yếu tố làm giàu, đánh giá nguồn.

## 1. Đặt vấn đề

Tại các nước đang phát triển, với tốc độ tăng trưởng cao của nền kinh tế và tiêu thụ năng lượng, ô nhiễm không khí trở nên vấn đề có ý nghĩa xã hội, cần được xem xét một cách khoa học. Nước mưa đóng một vai trò quan trọng trong việc thu gom các thành phần hoà tan từ khí quyển, do vậy đặc điểm thành phần nước mưa sẽ cung cấp thông tin về đóng góp của các nguồn khác nhau vào ô nhiễm không khí.

Bài báo này trình bày kết quả xác định thành phần nước mưa lấy tại 12 trạm quan trắc

nước mưa ở các tỉnh thành phố miền Bắc Việt Nam. Từ các kết quả thu được có thể sơ bộ đánh giá về đặc điểm thành phần nước mưa ở khu vực này bao gồm: các thành phần đóng góp chính cho tính axit, khả năng trung hòa tính axit của nước mưa, yếu tố làm giàu nước mưa từ nguồn nước biển hay đất, sự đóng góp khác nhau từ các nguồn gốc tự nhiên, nhân tạo cho các thành phần của nước mưa.

## 2. Phương pháp nghiên cứu và hóa chất, dụng cụ

\* *Lấy mẫu:* 22 mẫu nước mưa được lấy vào tháng 5/2015 tại các trạm quan trắc thuộc 4

\* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-912380373  
E-mail: hoanggianga0@gmail.com

vùng: vùng Bắc Trung bộ: trạm Thanh Hóa, trạm Vinh; vùng Đồng bằng Bắc bộ: trạm Cúc Phương, trạm Hải Dương, trạm Môi trường Hà nội, trạm Ninh Bình, trạm Thủy văn và Môi trường Hà nội; vùng Đông Bắc bộ: trạm Bắc Giang, trạm Bãi Cháy, trạm Phù Liễu; vùng Việt Trì: trạm Thái Nguyên, trạm Việt Trì. Mẫu được lấy theo Tiêu chuẩn quy định tạm thời về quan trắc môi trường không khí và nước của Bộ Tài nguyên Môi trường. Mẫu nước mưa được bảo quản bằng toluen, ở nhiệt độ 4<sup>0</sup>C, không quá 40 ngày.

\* Hóa chất: Các hóa chất tinh khiết phân tích được mua từ Merck hoặc Sigma- Aldrich bao gồm: histidin (rắn), axit axetic băng (100%), 18-crown-6 (rắn), các muối rắn: natri clorua (NaCl), kali clorua (KCl), canxi clorua (CaCl<sub>2</sub>), magie clorua (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), amoni clorua (NH<sub>4</sub>Cl), natri nitrat (NaNO<sub>3</sub>), natri sunfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) và dung dịch gốc nitrit 1000 mg/L.

\* Phương pháp nghiên cứu:

- Thông số pH của nước mưa được đo tại hiện trường bằng máy đo pH cầm tay (Hach)

- Nhóm các anion chính bao gồm: clorua, nitrat, nitrit, sunphat và nhóm cation chính bao gồm: amoni, natri, kali, canxi, magie được xác định đồng thời bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng thiết bị điện di mao quản tự động 2 kênh (tự chế tạo) dùng bộ phát cao thế EMCO với detector độ dẫn không tiếp xúc (version 12) và bộ ghi Edaq 401 [1].

Các điều kiện phân tích cụ thể được liệt kê sau đây: thể tích vòng mẫu: 150 μL, thời gian bơm mẫu 5 giây, thời gian chuyển mẫu 2 giây,

thời gian đẩy mẫu 4 giây; Kênh phân tích anion: vị trí van kim: 0.10, mao quản silica đường kính trong 50 μm, điện thế tách + 15 kV, đệm: histidin 12 mM có pH 4,0 điều chỉnh bằng axit lactic; Kênh phân tích cation: vị trí van kim: 0.16, mao quản silica đường kính trong 25 μm, điện thế tách -15kV, đệm histidin 12 mM có pH 3,8 điều chỉnh bằng axit axetic và bổ sung thêm 18-crown-6 nồng độ 2 mM.

Các anion được định lượng theo phương pháp ngoại chuẩn với đường chuẩn 7 điểm có nồng độ từ 0,25 tới 20 mg/L, các cation được định lượng theo phương pháp ngoại chuẩn với đường chuẩn 7 điểm có nồng độ từ 0,2 tới 10 mg/L, các trường hợp đồng độ vượt quá đường chuẩn sẽ được pha loãng mẫu bằng nước deion trước khi phân tích. Một số mẫu được đo đối chứng bằng phương pháp tiêu chuẩn là sắc ký ion để khẳng định độ chính xác của các kết quả đo bằng phương pháp mới - điện di mao quản.

- Hàm lượng bicarbonat được tính toán theo công thức lý thuyết sau:

$$[\text{HCO}_3^-] = \{K(S + [\text{Me}^{2+}])\} / (10 - \text{pH} + K)$$

trong đó:  $K = 4,2 \times 10^{-7}$  là hằng số phân ly bậc 1 của H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,

$S = 3,05 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  là độ tan của CO<sub>2</sub> trong nước ở điều kiện 25°C, 1 atm,

$$[\text{Me}^{2+}] = ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]) \text{ molL}^{-1}.$$

- Chỉ số cân bằng ion được tính cho các mẫu đã phân tích để xác định tính hợp lý của các kết quả phân tích, dự đoán ion còn thiếu cho cân bằng.

$$\text{Chỉ số cân bằng ion} = \frac{(\text{Tổng nồng độ cation} - \text{Tổng nồng độ anion})}{(\text{Tổng nồng độ cation} + \text{Tổng nồng độ anion})} \times 100\%$$

*(nồng độ tính theo đương lượng)*

- Các thành phần và tỷ lệ thành phần đặc trưng cho tính axit của nước mưa, khả năng trung hòa axit, yếu tố làm giàu nước mưa, sự đóng góp từ các nguồn gốc khác nhau cho các thành phần của nước mưa được xác định trên cơ sở các kết quả phân tích để đưa ra đánh giá sơ bộ về đặc điểm thành phần nước mưa lấy tại các trạm quan trắc khu vực miền Bắc.

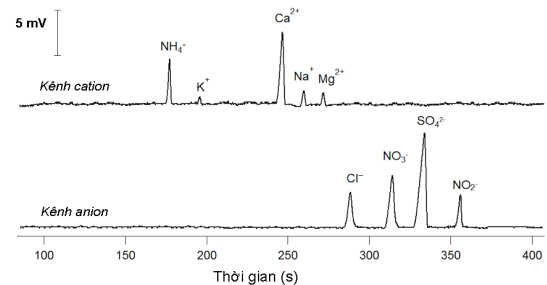
### 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

#### 3.1. Kết quả xác định thành phần nước mưa lấy tại các trạm quan trắc

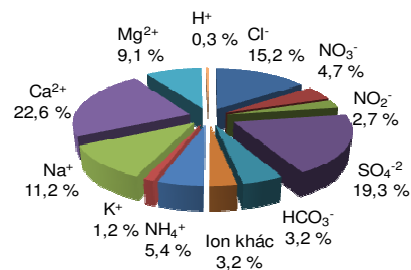
Trước hết để khẳng định khả năng sử dụng phương pháp điện di mao quản xác định các thành phần anion, cation cơ bản trong nước mưa, 10 mẫu đã được gửi đi phân tích đối chứng bằng phương pháp sắc ký ion tiêu chuẩn tại Phòng thí nghiệm Phân tích Môi trường của Trung tâm mạng lưới khí tượng Thủy văn và Môi trường. Sai lệch kết quả thu được từ hai phương pháp trong khoảng chấp nhận được là  $\pm 15\%$  (số liệu chi tiết không trình bày trong bài này). Điện di đồ tiêu biểu khi phân tích mẫu nước mưa thật đồng thời trên 2 kênh của hệ thiết bị được thể hiện trên hình 1. Trong thời gian 6 phút có thể hoàn thành phép phân tích cả hai nhóm cation và anion với độ phân giải các tín hiệu trong từng nhóm tốt.

Thành phần anion, cation cơ bản và pH của 22 mẫu nước mưa cùng các giá trị tính toán cân bằng ion được chỉ ra trong bảng 1. Chỉ số cân bằng ion của các mẫu nước mưa có giá trị đều dương, 13/22 mẫu cho chỉ số với giá trị  $< 5\%$ , các giá trị còn lại đều  $< 15\%$  đạt với tiêu chí kiểm tra cân bằng ion theo hướng dẫn của Mạng lưới Giám sát Lắng đọng Axit vùng Đông Á. Tổng nồng độ cation luôn cao hơn tổng nồng độ anion ( $\Sigma \text{cation} = 257,1 \pm 231,5 \mu\text{EqL}^{-1}$  và  $\Sigma \text{anion} = 237,5 \pm 221,6 \mu\text{EqL}^{-1}$ ) cho thấy trong nước mưa có thể có các anion vô cơ

khác như  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  và các anion hữu cơ như format ( $\text{HCOO}^-$ ) hay axetat ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) nhưng chưa được đo (chiếm khoảng 3,2% - xem hình 2).



Hình 1. Điện di đồ phân tích mẫu nước mưa M3-19 sử dụng hệ thiết bị điện di mao quản 2 kênh.



Hình 2. Phần trăm đóng góp của các ion trong thành phần nước mưa.

Sự đóng góp của từng anion, cation trong thành phần ion của nước mưa được biểu diễn trong hình 2. Có thể thấy sự có mặt của các ion trong thành phần nước mưa theo thứ tự từ cao xuống thấp như sau:  $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{K}^+$ . Năm ion chính có đóng góp từ 23% tới 9% là  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  và tổng của chúng chiếm tới 77,4% tổng ion trong nước mưa. Trong số các ion này, chỉ có sunfat có nguồn gốc chính từ hoạt động đốt than và nhiên liệu hóa thạch. Nếu so sánh với kết quả thành phần nước mưa tại Quảng Châu, Trung Quốc [2] theo thứ tự  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{K}^+$ , có thể thấy sự khác biệt khi trong nước mưa ở Trung Quốc các ion có nguồn gốc nhân tạo chủ yếu như  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  chiếm ưu thế hơn. Nếu xét về giá trị

nồng độ tuyệt đối, hàm lượng các ion  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  tìm thấy trong nước mưa tại miền Bắc Việt Nam của nghiên cứu này là thấp hơn nhiều lần so với số liệu trong nước mưa ở Bắc Kinh, Quảng Châu, Nam Ninh - Trung Quốc.

Các giá trị này gần với khoảng nồng độ tìm thấy trong nước mưa tại Singapore, Seoul - Hàn Quốc, cao hơn so với khu vực Brasil (xem bảng 2).

Bảng 1. Kết quả thành phần các anion, cation cơ bản trong nước mưa và chỉ số cân bằng ion

Trạm lấy mẫu	Mẫu	Nồng độ các anion cơ bản ( $\mu\text{EqL}^{-1}$ )						Nồng độ các cation cơ bản ( $\mu\text{EqL}^{-1}$ )					pH	Tổng anion ( $\mu\text{EqL}^{-1}$ )	Tổng cation ( $\mu\text{EqL}^{-1}$ )	cân bằng ion (%)
		Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> tính	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>				
Thái nguyên	M2-19	41,6	11,6	7,6	84,4	18,0	8,3	-	43,7	70,4	49,0	1,0	6,01	163,1	172,4	2,7
	M2-20	55,2	10,0	-	57,1	1,5	9,1	-	54,1	65,6	-	8,9	5,05	123,8	137,7	5,3
Việt Trì	M3-19	32,1	20,3	11	150,5	43,3	29,7	13,3	45,5	148,0	44,2	0,5	6,29	256,9	281,1	4,5
	M3-20	33,7	12,9	-	116,7	15,4	8,5	-	37,8	129,5	28,9	1,7	5,76	178,7	206,4	7,2
	M3-21	25,1	-	-	25,9	1,1	-	-	9,2	0,0	48,2	8,5	5,07	52,1	65,9	11,6
Bắc Giang	M4-21	7,9	7,9	-	71,0	8,2	17,3	-	-	84,0	0,0	1,7	5,76	95,0	103,0	4,1
Bãi Cháy	M5-20	65,4	-	-	42,4	13,0	16,6	-	28,5	54,1	32,4	1,0	6,01	120,8	132,6	4,6
Phù Liễu	M6-19	73,5	26,5	-	213,7	25,7	26,1	13,3	60,9	218,5	50,2	1,8	5,75	339,4	370,6	4,4
	M6-20	26,8	13,9	-	26,9	0,8	0,0	30,8	12,4	23,5	7,7	8,1	5,09	68,3	82,5	9,5
Cúc Phương	M7-20	53,0	16,4	-	39,1	1,2	22,1	8,2	8,7	60,5	14,0	12,9	4,89	109,7	126,3	7,1
	M7-21	31,0	20,0	-	29,9	1,5	44,2	-	-	45,6	-	6,0	5,22	82,5	95,8	7,5
MT Hà Nội	M8-19	76,6	22,4	-	54,4	75,6	8,3	9,6	39,1	156,4	30,0	0,1	7,01	229,0	243,5	3,1
	M8-20	89,4	8,7	-	46,2	81,1	11,0	20,0	45,2	148,9	40,0	0,1	7,16	225,5	265,2	8,1
	M8-21	15,1	-	-	70,9	11,8	19,5	-	-	67,5	15,0	1,0	5,98	97,9	103,0	2,6
Hải Dương Ninh Bình	M9-20	39,5	19,3	-	61,3	2,7	21,6	28,0	15,1	-	68,1	4,8	5,32	122,9	137,6	5,7
	M10-19	118,9	61,2	-	539,1	176,3	74,8	145,0	213,4	396,9	112,1	0,2	6,73	895,5	942,3	2,5
TV&MT Hà Nội	M10-20	143,9	20,2	-	394,0	171,1	59,0	74,4	119,0	367,3	149,0	0,2	6,67	729,2	768,8	2,6
	M11-19	110,0	29,5	-	176,3	118,8	8,3	15,6	109,7	257,4	63,9	0,1	6,83	434,7	455,0	2,3
Thanh Hóa	M11-22	52,4	15,7	-	47,0	25,3	28,6	-	33,4	69,9	12,9	0,3	6,57	140,3	145,2	1,7
	M12-19	69,9	30,2	-	224,3	170,1	22,1	27,2	45,6	335,4	100,0	0,1	6,93	494,5	530,4	3,5
Vinh	M12-20	51,8	28,9	-	121,3	23,9	20,0	-	55,3	151,8	10,0	1,0	6,00	225,9	238,1	2,6
	M13-20	12,7	-	-	26,9	0,7	-	-	-	30,8	10,0	11,5	4,94	40,3	52,3	13,0
	<b>Min</b>	7,9	-	7,6	25,9	0,7	-	-	-	-	-	0,07	4,89	40,27	52,28	
	<b>Max</b>	143,9	61,2	10,7	539,1	176,3	74,8	145	213,4	396,9	149	12,9	7,16	895,5	942,3	
	<b>Trung bình (SD)</b>	55,7 (35,6)	17,1 (13,8)	9,2 (2,2)	119,1 (129,1)	44,9 (60,2)	20,7 (18,6)	17,5 (33,4)	44,4 (49,6)	131,0 (116,6)	40,3 (39,2)	3,3 (4,2)	6,0	237,5 (221,6)	257,1 (231,5)	
	<b>Median</b>	52,1	16,1	9,2	66,1	16,7	18,4	4,1	38,5	77,2	31,2	1,0	6,0	160,1	170,4	

Bảng 2. So sánh thành phần hóa học của nước mưa ( $\mu\text{EqL}^{-1}$ ) tại một số khu vực trên thế giới

Khu vực	pH	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Miền Bắc VN	6,00	52,1	16,1	66,1	18,4	4,1	38,5	77,2	31,2
Quảng Châu, TQ [2]	4,49	86,8	53,4	163	70,6	32,9	55,0	103	17,0
Nam Ninh, TQ [2]	5,15	143	39,6	242	193	12,1	23,0	295	31,7
Bắc Kinh, TQ [2]	6,01	31,5	84,1	249	234	12,0	16,3	191	33,8
Singapore [3]	4,20	34,2	22,3	83,5	19,1	7,2	32,8	16,1	6,54
Seoul, HQ [4]	4,70	18,2	29,9	70,9	66,4	3,5	10,5	34,9	6,9
Juiz de Fora, Brasil [5]	5,77	17,3	16,2	14,2	20,8	7,1	25,0	39,6	24,1

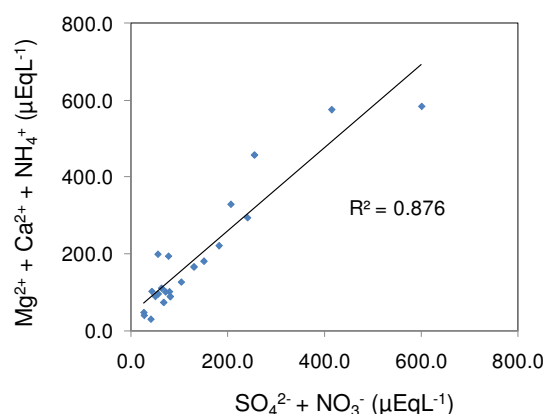
Về pH của nước mưa, 32 % số mẫu (7/22 mẫu) có pH ở mức độ axit từ 4,0 tới 5,6, 27% số mẫu (4/22 mẫu) có pH axit nhẹ (ứng với giá trị pH cỡ 5,6 tới 6,0), 41% số mẫu (9/22 mẫu) có pH từ 6,0 trở lên. So sánh với số liệu của Tổng cục Khí tượng Thủy văn trong 3 năm gần đây thì tần suất xuất hiện mưa axit này là phù hợp với giai đoạn mùa hè có mưa, thấp hơn so với giai đoạn mùa đông ít mưa ở miền Bắc. Các điểm có mưa với pH axit không chỉ ở các khu vực công nghiệp hay thành phố như Việt Trì, Thái Nguyên, Bắc Giang, Vinh mà cả ở Cúc Phương.

### 3.2. Quá trình axit hóa và trung hòa nước mưa

$H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  và một số axit hữu cơ là những thành phần đóng góp chính cho quá trình axit hóa nước mưa. Tuy nhiên với những kết quả thu được không có mối quan hệ giữa độ axit của nước mưa ( $H_3O^+$ ) và nồng độ  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  hay tổng nồng độ hai ion trên ( $R^2 = 0,1 - 0,2$ ). Như vậy có thể thấy độ axit trong nước mưa ở khu vực nghiên cứu bị ảnh hưởng nhiều do các thành phần bazơ như  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$  hay  $NH_3$  có khả năng trung hòa các dạng axit (xem hình 3). Người ta thường sử dụng hệ số FA =  $[H^+]/([SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$  biểu thị phần axit phát sinh do các axit mạnh nói trên không bị trung hòa bởi thành phần bazơ, hệ số này tính được là 0,02 (sử dụng giá trị mean của nồng độ các ion trong bảng 1), chứng tỏ 98% axit đã được trung hòa.

Khả năng trung hòa nước mưa của các dạng bazơ có thể tính theo phương trình:  $NF_x = [X]/([SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$  (nồng độ tính theo đương lượng). Các giá trị  $NF_{Ca}$ ,  $NF_{Mg}$ ,  $NF_{NH_4}$  tính được lần lượt là 0,94, 0,38 và 0,23 như vậy  $Ca^{2+}$  là thành phần quan trọng nhất trong quá trình trung hòa mưa axit ở khu vực nghiên cứu.

Để đánh giá cân bằng giữa quá trình axit hóa và quá trình trung hòa axit trong nước mưa người ta sử dụng tỷ lệ giữa tiềm năng trung hòa (NP) so với tiềm năng axit hóa (AP):  $NP/AP = ([Ca^{2+}] + [NH_4^+])/([SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$ . Giá trị tính được ở khu vực nghiên cứu là 1,32, so sánh với tỷ lệ tìm được ở Quảng Châu – Trung quốc [2] là 0,80, ở Pune - Ấn độ [6] là 1,33 cho thấy các thành phần bazơ ở đây hoàn toàn có khả năng trung hòa mưa axit.



Hình 3. Mối quan hệ giữa  $[Mg^{2+} + Ca^{2+} + NH_4^+]$  và  $[SO_4^{2-} + NO_3^-]$ .

### 3.3. Phân tích tương quan các thành phần trong nước mưa

Trên cơ sở số liệu thành phần cụ thể của các mẫu nước mưa, ta có thể xây dựng các tương quan theo cặp thành phần. Kết quả xây dựng tương quan cho thấy, pH không có tương quan đáng kể ( $p < 0,01$ ) với các thành phần ion khác của nước mưa. Tương quan tốt giữa  $SO_4^{2-}$  với  $NH_4^+$  và  $NO_3^-$  (hệ số tương quan 0,785 và 0,781 tại  $p < 0,01$ ) cho thấy rõ nguồn gốc nhân tạo của các ion này, nhất là sunfat từ nguồn đốt cháy than, nhiên liệu động cơ giao thông, các lò đốt...  $Ca^{2+}$  cho tương quan tốt với  $Na^+$  ( $r = 0,836$ ),  $Cl^-$  ( $r = 0,810$ ) và  $Mg^{2+}$  ( $r = 0,782$ ) cho

thấy có sự lắng đọng của các hạt từ biển vào đất liền.

### 3.4. Hệ số làm giàu

Hệ số làm giàu (EF) là thông số thường được sử dụng để nhận dạng nguồn gốc các nguyên tố thành phần trong nước mưa. Trong số các nguyên tố có mặt phổ biến trong nước mưa, Na được sử dụng làm nguyên tố so sánh cho nguồn gốc từ biển, Ca là đại diện cho nguồn gốc đất đá từ lục địa. Hệ số làm giàu EF đối với ion X được tính theo công thức:

$$EF_{\text{biển}} = [X/Na^+]_{\text{nước mưa}} / [X/Na^+]_{\text{biển}}$$

$$EF_{\text{đất}} = [X/Ca^{2+}]_{\text{nước mưa}} / [X/Ca^{2+}]_{\text{đất}}$$

Nhìn chung thì yếu tố đóng góp từ biển cho nitrat và amoni rất nhỏ, nên chỉ tính  $EF_{\text{biển}}$  cho các ion  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  và  $Ca^{2+}$ , còn  $EF_{\text{đất}}$  chỉ tính cho các ion  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  và  $NO_3^-$ . Các giá trị EF tính được liệt kê trong

bảng 3. Nếu EF cho giá trị nhỏ hơn hoặc lớn hơn 1 nhiều chứng tỏ đã có quá trình làm giàu hay pha loãng đáng kể so với nguồn so sánh. Ion clorua có  $EF_{\text{biển}} = 1$  và  $EF_{\text{đất}} = 217,8$  chỉ ra rõ ràng là có quá trình làm giàu ion này trong nước mưa và bị ảnh hưởng chủ yếu từ nguồn biển.  $K^+$  có nồng độ gần tương đương như nguồn biển và bị pha loãng hơn so với nguồn đất.  $Mg^{2+}$  có nồng độ gần tương đương như cả hai nguồn biển và đất. Giá trị  $EF_{\text{biển}}$  của  $Ca^{2+}$  là 45,6 khẳng định nguồn gốc từ đất liền của ion này. Cả hai giá trị  $EF_{\text{biển}}$  và  $EF_{\text{đất}}$  của sunfat đều lớn hơn 1 nhiều chỉ ra có sự làm giàu ion này trong nước mưa so với hai nguồn so sánh tự nhiên, hay nói cách khác nguồn gốc ion này trong nước mưa chủ yếu là từ nguồn nhân tạo. Đối với nitrat, không có nguồn gốc từ biển và giá trị  $EF_{\text{đất}} = 99$  rất cao chứng tỏ các hoạt động nhân tạo là nguồn gốc chính của ion này trong nước mưa.

Bảng 3. Hệ số làm giàu liên quan tới nguồn biển hoặc đất đối với các thành phần nước mưa tại khu vực nghiên cứu ở miền Bắc Việt Nam 2015

	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	
$[X/Na^+]_{\text{biển}}^a$	0,022	0,044	0,227	1,16	0,125	
$[X/Na^+]_{\text{nước mưa}}$	0,107	2,008	0,811	1,355	1,719	
$EF_{\text{biển}}$	4,85	45,6	3,58	1,17	13,8	
	$K^+$	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$
$[X/Ca^{2+}]_{\text{đất}}^a$	0,504	0,569	0,561	0,0031	0,0188	0,0021
$[X/Ca^{2+}]_{\text{nước mưa}}$	0,053	0,498	0,404	0,675	0,856	0,21
$EF_{\text{đất}}$	0,11	0,88	0,72	217,8	45,5	99

<sup>a</sup>: giá trị tham khảo từ tài liệu [2].

Từ các giá trị tỷ lệ ion trong mẫu nước mưa, trong các nguồn so sánh từ biển và đất ở trên có thể tính toán sơ bộ sự đóng góp của các nguồn khác nhau vào những thành phần ion chính trong nước mưa như trong bảng 4. Các số liệu cho thấy hầu như tất cả lượng sunfat, canxi và kali có nguồn gốc không phải từ biển. Canxi và kali có nguồn gốc chính từ đất đá, nhưng cũng

phải kể tới một phần kali xuất phát từ hoạt động đốt sinh khối, phụ phẩm nông nghiệp. Kali có mặt trong các hạt rắn thô trong đất, hoặc các hạt rắn có kích thước nhỏ từ quá trình đốt sinh khối, tuy nhiên khó có thể phân biệt hai nguồn này trong thành phần lắng đọng ướt (nước mưa). Clorua xuất phát chính từ biển (85,6%) và nguồn nhân tạo 13,9%. Đối với nitrat và

sunfat sự đóng góp từ đất đá là rất ít 1-2%, chủ yếu là từ nguồn nhân tạo với hơn 90%.

Bảng 4. Các nguồn đóng góp vào những thành phần chính của nước mưa tại khu vực nghiên cứu ở miền Bắc Việt Nam 2015

Ion	Biển (%)	Nguồn đóng góp	
		Lục địa	
		Đất (%)	Nhân tạo (%)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,3	2,2	90,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	1,0	99,0
Cl <sup>-</sup>	85,6	0,5	13,9
Ca <sup>2+</sup>	2,2	97,8	
Mg <sup>2+</sup>	72,0	28,0	
K <sup>+</sup>	20,0	80,0	

#### 4. Kết luận

Nghiên cứu đánh giá sơ bộ thành phần nước mưa tại các trạm quan trắc miền Bắc Việt Nam đã được thực hiện vào tháng 5 năm 2015. Việc phân tích thành phần ion trong nước mưa đã được thực hiện bằng thiết bị điện di mao quản tự động, tách tay loại hai kênh, cho phép xác định đồng thời 9 anion và cation vô cơ trong một lần phân tích. Các kết quả cho thấy Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> là những ion có đóng góp chính vào thành phần nước mưa. Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> và NH<sub>4</sub><sup>+</sup> là thành phần trọng nhất trong quá trình trung hòa mưa axit, hiện tại, các thành phần bazơ này hoàn toàn có khả năng trung hòa mưa axit ở khu vực nghiên cứu. Xác định hệ số làm giàu từ biển, từ đất cho thấy Ca<sup>2+</sup> có nguồn gốc chính từ đất đá, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> và Mg<sup>2+</sup> có nguồn gốc chính từ biển, còn SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> và NO<sub>3</sub><sup>-</sup> xuất hiện trong nước mưa chủ yếu từ các hoạt động nhân tạo.

#### Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính để thực hiện nghiên cứu này từ đề tài 13/HĐ - ĐT.13.14/CNMT thuộc Chương trình NCKH, ứng dụng và chuyển giao công nghệ phát triển ngành Công nghiệp Môi trường do Bộ Công thương quản lý.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Nguyễn Duy Chiến, Nguyễn Thanh Đàm, Lê Minh Đức, Phạm Hùng Việt, Dương Hồng Anh. (2015), Tối ưu quy trình tách các nhóm anion và cation cơ bản trong mẫu nước nhằm phân tích đồng thời các ion bằng hệ thiết bị điện di mao quản tách tay tự động loại 2 kênh. Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Tập 1, Số 4, tr. 23-29.
- [2] Yu-Zhen Cao, Shaoyi Wang, Gan Zhang, Jiying Luo, Shaoyou Lu. (2009), "Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China", Atmospheric Research 94, pp. 462-469.
- [3] Hu, G.P., Balasubramanian, R., Wu, C.D. (2003), "Chemical characterization of rainwater at Singapore", Chemosphere 51, pp. 747-755.
- [4] Lee, B.K., Hong, S.H., Lee, D.S. (2000), "Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula", Atmos. Environ. 34, pp.563-575.
- [5] Marcos Rodrigues Facchini Cerqueira, Marcelo Fonseca Pinto, Ingrid Nunes Derossi, Wesley Tinoco Esteves, Mellina Damasceno Rachid Santos, Maria Auxiliadora Costa Matos, Denise Lowinsohn, Renato Camargo Matos. (2014), "Chemical characteristics of rainwater at a southeastern site of Brazil", Atmospheric Pollution Research 5, pp.253-261.
- [6] Mouli, P.C., Mohan, S.V., Reddy, S.J. (2005), "Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition", Atmos. Environ. 39, pp. 999-1008.

## Chemical Composition of Rainwater at Monitoring Stations in Northern Vietnam

Dương Hồng Anh<sup>1</sup>, Đỗ Thị Kim Thoa<sup>1,2</sup>, Nguyễn Mạnh Huy<sup>1</sup>, Nguyễn Duy Chiến<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*VNU HUS Research Centre for Environmental Technology and Sustainable Development,  
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hanoi, Vietnam*

<sup>2</sup>*VNU HUS High School for Gifted Student*

**Abstract:** Rainwater samples collected from monitoring stations in northern Vietnam in May 2015 were analyzed to determine the chemical composition. Nine inorganic anions and cations including  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  were analyzed simultaneously in a single sample injection by two channels- portable automated capillary electrophoresis system. The concentration of cationic components followed the order:  $\text{Ca}^{2+}$  (mean value of  $77.2 \mu\text{EqL}^{-1}$ ) >  $\text{Na}^+$  >  $\text{Mg}^{2+}$  >  $\text{NH}_4^+$  >  $\text{K}^+$  (mean value of  $4.1 \mu\text{EqL}^{-1}$ ), and  $\text{SO}_4^{2-}$  (mean value of  $129.1 \mu\text{EqL}^{-1}$ ) >  $\text{Cl}^-$  >  $\text{NO}_3^-$  >  $\text{NO}_2^-$  (mean value of  $9.2 \mu\text{EqL}^{-1}$ ) for anionic components.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  were major neutralization constituents of the rainwater.  $\text{Ca}^{2+}$  was assigned to soil contribution,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  to sea-salt contribution and  $\text{SO}_4^{2-}$  và  $\text{NO}_3^-$  to anthropogenic sources.

**Keywords:** Rain water, composition, acid neutralization, enrichment factor, source assessment.