

PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG VÀ KÍCH THƯỚC HẠT TRONG CÁC MẪU TRẦM TÍCH BIỂN VEN BỜ

Lê Ngọc Anh¹

TÓM TẮT

Bài báo trình bày phương pháp thích hợp xác định hàm lượng một số kim loại nặng (KLN) và kích thước hạt trầm tích trong các mẫu trầm tích biển ven bờ Đồng bằng sông Mekong (Cửu Long). Bốn KLN bao gồm As, Cd, Cr và Pb trong 72 mẫu thu thập từ trầm tích biển ven bờ Đồng bằng sông Cửu Long đã được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng KLN không vượt quá giới hạn cho phép. Kích thước hạt trầm tích được xác định bằng phương pháp ống hút Robinson. Dựa trên kích thước hạt trung bình (Md), mẫu trầm tích biển có thể được chia thành ba nhóm: đất sét (Md = 1 - 10 μ m); phù sa (Md = 10 - 100 μ m); cát (Md = 100 - 1000 μ m).

Từ khóa: Kim loại nặng, kích thước hạt, trầm tích, trầm tích biển.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Quá trình phát triển công nghiệp, nông nghiệp, dịch vụ như du lịch, thương mại, y tế đã làm cho môi trường bị ô nhiễm nghiêm trọng, trong đó có ô nhiễm các KLN trong đất, nước, lương thực, thực phẩm đã và đang là vấn đề môi trường được cộng đồng quan tâm. Vùng cửa sông, ven biển là nơi tích tụ các chất gây ô nhiễm có nguồn gốc từ lục địa trong đó có các KLN. Trong môi trường thủy sinh, trầm tích có vai trò quan trọng trong việc hấp thụ các KLN qua quá trình lắng đọng các hạt lơ lửng cũng như các quá trình có liên quan đến bề mặt các vật chất vô cơ và hữu cơ. Trầm tích ven biển đồng bằng sông Cửu Long, đặc biệt là bán đảo Cà Mau là trầm tích rừng ngập mặn, rất giàu sunfua và các chất hữu cơ, thích hợp cho việc lắng đọng và lưu giữ các KLN có nguồn gốc từ đất liền [4, 6]. Để nghiên cứu được mối tương quan giữa hàm lượng các KLN với kích thước hạt trầm tích, việc xác định chính xác hàm lượng các KLN và kích thước hạt trầm tích là rất quan trọng và cần thiết. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả phân tích hàm lượng một số KLN như As, Cd, Cr và Pb cũng như kích thước hạt trầm tích trong 72 mẫu trầm tích biển ven bờ từ cửa Định An về phía tây bán đảo Cà Mau bằng các phương pháp phân tích hiện đại, phù hợp với mẫu trầm tích [2, 5].

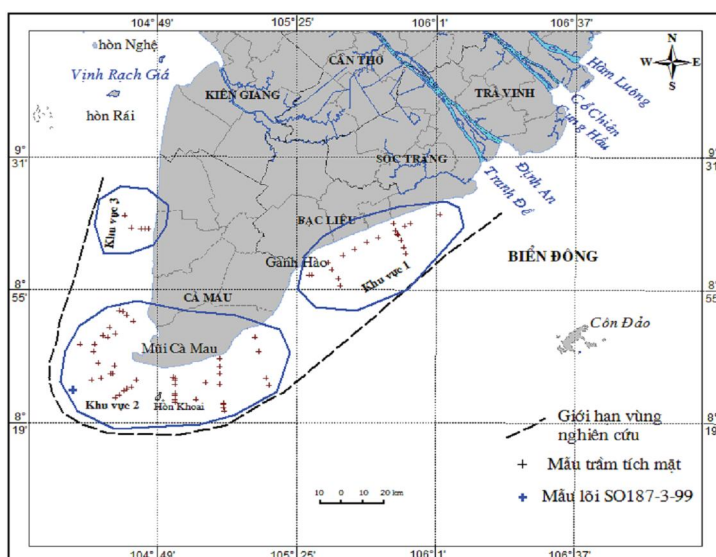
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Địa điểm nghiên cứu

Khu vực nghiên cứu được chia ra làm ba khu vực: khu vực 1 từ cửa Tranh Đề đến Gành Hào, khu vực 2 xung quanh mũi Cà Mau và khu vực 3 phía tây bán đảo Cà Mau. Vị trí

¹ Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

72 mẫu trầm tích bề mặt thu thập được từ các chuyến khảo sát Việt - Đức các năm từ 2006 đến 2008 được trình bày trong hình 1.



Hình 1. Sơ đồ khu vực lấy mẫu nghiên cứu

2.2. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất

Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử Analyst 800 của hãng Perkin Elmer sử dụng kỹ thuật nguyên tử hóa bằng ngọn lửa, lò graphit và hidrua hóa (HVG-AAS).

Lò vi sóng của hãng Milestone (Start D); micropipette Eppendorf. Cân phân tích AB204-S ($\pm 0,1$ mg, Thụy Sĩ). Máy cất nước hai lần Aquatron (Anh).

Ống nghiệm thủy tinh chịu nhiệt 30 ml có nắp xoáy; cốc thủy tinh chịu nhiệt, thể tích 100ml, 250 ml, 1000 ml; bình định mức thủy tinh, thể tích 25 ml, 50 ml, 100 ml, 1000 ml.

Tất cả hóa chất sử dụng đều có độ tinh khiết phân tích của Merck. Dung dịch chuẩn của các kim loại nghiên cứu được chuẩn bị từ dung dịch gốc 1000 ppm của Merck.

2.3. Phương pháp phân tích

2.3.1. Phương pháp phân tích KLN [1]

Cách tiến hành: Mẫu trầm tích được hong khô ở nhiệt độ phòng, nghiền mịn và sấy ở nhiệt độ 105°C . Cân khoảng 500 mg mẫu trầm tích khô đã được nghiền nhỏ cho vào bình tam giác dung tích 250 ml hoặc cốc Teflon. Thêm vào đó 5ml H_2O_2 30% và 10ml HNO_3 8N hoặc hỗn hợp HCl, HNO_3 đặc. Phân hủy mẫu khoảng 1 giờ ở nhiệt độ $110\text{-}130^{\circ}\text{C}$ trong thiết bị phá mẫu lò vi sóng. Để nguội, lọc và định mức đến 100ml rồi tiến hành xác định hàm lượng KLN bằng thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

Giới hạn phát hiện và khoảng tuyến tính

Giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích Pb, Cd bằng kỹ thuật lò graphit kết hợp phá mẫu lò vi sóng được xác định trên các mẫu trầm tích tương ứng là 0,04 mg/kg, 0,2 mg/kg. Khoảng tuyến tính xác định được đối với Pb là: $2\div 40$ ppb và đối với Cd là: $2\div 20$ ppb.

Giới hạn phát hiện của phương pháp xác định As bằng kỹ thuật hydrua hóa kết hợp phá mẫu lò vi sóng được xác định trên các mẫu trầm tích là 0,05mg/kg; khoảng tuyến tính của đường chuẩn $3 \div 20$ ppb.

Giới hạn phát hiện của phương pháp xác định kim loại Cr bằng kỹ thuật ngọn lửa sau khi phá các mẫu trầm tích bằng kỹ thuật lò vi sóng là: 0,2 mg/kg, khoảng tuyến tính là: $0,2 \div 5$ ppm.

2.3.2. Phương pháp phân tích kích thước hạt trầm tích

Thành phần độ hạt trầm tích được xác định theo phương pháp rây và ống hút Robinson [2]. Nguyên tắc của phương pháp là tách các cấp hạt của mẫu trầm tích bằng hỗn hợp natri hexametaphotphat (NaPO_3)₆ và natri cacbonat Na_2CO_3 hoặc có thể sử dụng natri pyro photphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Thành phần bột và sét được xác định bằng pipét, thành phần cát được xác định bằng rây. Thành phần cấp hạt được phân theo thang Wentworth (Hoa Kì) như sau: cát thô có cỡ hạt 0,5 - 2,0 mm; cát mịn có cỡ hạt 125 - 250 μm ; cát rất mịn có cỡ hạt 62,5 - 125 μm ; bột có cỡ hạt 3,90625 - 62,5 μm ; sét có cỡ hạt < 3,90625 μm .

Các rây được sử dụng có kích thước lỗ: 63 μm , 125 μm , 250 μm , 500 μm . Bằng bộ rây với các kích thước trên ta có thể phân ra được các cấp hạt: 63 μm - 125 μm , 125 μm - 250 μm , 250 μm - 500 μm và lớn hơn 500 μm .

Phần kích thước hạt nhỏ hơn 63 μm được xác định bằng phương pháp ống hút Robinson. Trong phương pháp này đã sử dụng ống đong 1000 ml để thực hiện việc phân tích. Lượng mẫu trầm tích được hòa vào nước cất ở nhiệt độ 20⁰C, sử dụng pipet hút dung dịch mẫu theo thời gian như bảng 1, để vào giấy lọc biết trước khối lượng, sấy khô và cân, từ đó tính toán thành phần kích thước hạt của mẫu.

Bảng 1. Thời gian và độ sâu hút mẫu xác định kích thước hạt sét ở 20⁰C

Đường kính hạt	< 63 μm	< 31 μm	< 16 μm	< 8 μm	< 4 μm	< 2 μm
Độ sâu hút	10 cm	10 cm	10 cm	10 cm	5 cm	5 cm
Thời gian hút	29''	1' 55''	7' 40''	30' 40''	61' 19''	4 ^h 05'

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kích thước hạt trầm tích biển

Từ kết quả xác định thành phần cấp hạt theo phương pháp được nêu trên, ta tính toán được giá trị kích thước hạt median (Md) của các mẫu trầm tích [3]. Giá trị Md của các mẫu trầm tích biển thuộc khu vực nghiên cứu được nêu trong bảng 2. Từ giá trị Md ta có thể chia các mẫu trầm tích thành 3 nhóm chính: nhóm sét (Md = 1 ÷ 10 μm), nhóm bột (Md = 10 ÷ 100 μm), nhóm cát (Md = 100 ÷ 1000 μm).

3.2. Hàm lượng kim loại nặng trong trầm tích biển

Kết quả xác định hàm lượng KLN trong các mẫu trầm tích biển khu vực nghiên cứu được nêu trong bảng 2.

Bảng 2. Kết quả phân tích hàm lượng kim loại nặng và Md của các mẫu trầm tích biển

STT	Kí hiệu mẫu	Hàm lượng kim loại nặng (mg/kg)				Md (μm)
		As	Cd	Cr	Pb	
1	DA20 - 18	36.54	0.28	93.72	32.95	11.65
2	DA20 - 5	24.73	0.57	90.23	37.34	12.00
3	DA20 - 6	28.94	0.17	90.82	33.29	15.26
4	DA20 - 7	27.22	0.35	90.23	33.90	10.55
5	DA20 - 9	47.11	0.43	58.82	34.95	8.243
6	DA20 - 11	26.82	0.35	99.20	55.33	158.6
7	GH19 - 17	32.05	0.60	87.24	29.21	16.12
8	GH19 - 16	31.31	0.21	100.2	40.03	11.83
9	GH20 - 2	37.19	0.57	90.23	33.10	20.71
10	GH20 - 4	34.60	0.43	87.24	43.67	18.11
11	GH19 - 12	26.87	0.39	95.21	33.90	9.352
12	GH19 - 10	30.17	0.89	101.02	40.74	8.061
13	GH19 - 8	32.70	0.75	101.69	37.14	12.29
14	GH19 - 5	34.50	0.35	95.21	37.79	8.339
15	GH18 - 4	35.19	0.32	98.21	36.94	9.501
16	GH18 - 6	21.59	0.17	53.14	21.26	26.50
17	GH18 - 9	37.24	0.25	75.27	31.06	88.00
18	GH18 - 11	29.71	0.32	59.82	28.86	99.18
19	GH17 - 17	30.63	0.28	92.27	33.14	13.81
20	GH17 - 16	29.57	0.07	78.10	34.90	8.892
21	BD14 - 3	22.52	0.48	94.99	32.40	17.66
22	BD14 - 4	21.25	0.37	97.32	32.06	9.499

STT	Kí hiệu mẫu	Hàm lượng kim loại nặng (mg/kg)				Md (μm)
		As	Cd	Cr	Pb	
37	W7/063	20.54	0.18	74.78	28.27	11.98
38	W7/066	18.94	0.21	53.34	24.18	70.98
39	W7/067	20.39	0.14	67.80	25.47	12.41
40	W7/071	26.97	0.25	71.78	26.27	10.34
41	W7/0 7	27.52	0.35	79.26	29.56	10.92
42	W7/045	21.05	0.46	50.89	25.40	27.77
43	W7/070	20.94	0.39	57.83	24.88	22.88
44	W7/072	25.82	0.14	72.28	29.96	8.655
45	W7/074	21.68	0.32	83.25	29.41	8.025
46	W7/064	24.10	0.31	63.41	23.32	12.49
47	W7/088	22.48	0.21	46.31	23.13	13.75
48	W7/089	16.65	0.64	44.92	21.19	35.95
49	W7/090	14.56	0.32	29.81	18.44	95.59
50	W7/080	24.38	0.29	69.20	25.39	8.628
51	W7/084	36.27	0.14	49.51	25.64	38.98
52	W7/085	26.47	0.67	70.29	27.57	8.659
53	W7/082	25.25	0.28	63.73	23.82	8.981
54	CM22 - 1	20.79	0.92	63.81	26.17	8.391
55	CM22 - 5	22.94	0.32	46.97	21.89	22.91
56	CM06 - 3	21.17	0.53	68.27	23.04	8.955
57	CM23 - 5	21.09	0.18	61.81	22.08	10.97
58	CM23 - 2	19.35	0.13	63.24	22.09	10.19

23	BD14 - 12	26.92	0.39	71.29	47.66	17.13
24	BD14 - 16	30.51	0.57	89.73	33.70	7.940
25	BD15 - 17	31.11	0.43	68.79	31.56	14.00
26	BD15 - 16	25.97	0.35	67.30	32.40	25.03
27	BD15 - 15	21.54	0.35	79.26	29.36	18.42
28	BD15 - 13	24.93	0.46	60.82	27.97	15.66
29	BD15 - 6	24.68	0.07	78.76	33.15	9.668
30	BD15 - 5	23.18	0.18	87.74	32.00	11.10
31	BD15 - 4	39.08	0.18	73.28	35.19	302.8
32	BD15 - 2	22.43	0.46	69.29	29.86	13.45
33	BD15 - 1	29.27	0.38	81.74	30.69	146.9
34	W7/054	33.45	2.16	94.72	35.79	8.886
35	W7/056	23.33	0.18	74.28	37.34	25.44
36	W7/058	14.46	0.18	41.82	17.25	10.53

59	CM23 - 3	20.51	0.92	61.81	21.85	10.65
60	CM08 - 3	12.36	0.14	49.01	16.50	7.573
61	CM08 - 5	31.63	0.23	82.27	30.14	12.81
62	CM08 - 7	30.57	0.17	76.10	32.90	8.982
63	CM08 - 9	22.52	0.48	94.99	32.40	15.66
64	CM08 - 12	23.25	0.32	96.32	31.06	8.492
65	CM08 - 14	24.94	0.17	90.82	33.24	14.26
66	CM08 - 1	27.28	0.35	90.23	33.92	12.55
67	CM08 - 2	44.12	0.48	57.82	34.85	8.249
68	CM08 - 4	27.85	0.37	94.20	54.35	143.6
69	CM08 - 10	31.07	0.64	83.24	28.21	17.12
70	CM08 - 11	30.34	0.25	99.02	39.03	10.87
71	CM08 - 15	27.92	0.35	74.76	27.24	10.44
72	CM08 - 16	26.92	0.38	78.29	28.59	10.83

Từ kết quả phân tích thu được ghi ở bảng 2 cho thấy:

Hàm lượng Asen trong các mẫu trầm tích trong nhóm sét dao động trong khoảng 9,08 - 47,11 mg/kg, trung bình 23,96 mg/kg. Trong các mẫu trầm tích có kích thước hạt trung bình thuộc nhóm bột, hàm lượng Asen dao động trong khoảng từ 14,46 mg/kg đến 37,24 mg/kg, trung bình 25,01 mg/kg. Trong nhóm bột, hàm lượng trung bình của Asen cao hơn trong các mẫu trầm tích ở nhóm sét. So với Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng trầm tích vùng nước mặn, lợ [1], thì hàm lượng Asen trong hầu hết các mẫu đều chưa vượt quá giá trị giới hạn cho phép, chỉ có một vài mẫu đã vượt quá giới hạn (41,6 mg/kg). Điều này cho thấy hàm lượng Asen trong mẫu trầm tích nghiên cứu chưa ảnh hưởng bất lợi đến động vật thủy sinh.

Với nhóm sét, tổng hàm lượng của Crom biến đổi từ 46,47 - 101,02 mg/kg, trung bình đạt 72,46 mg/kg. Còn trong nhóm bột, hàm lượng Crom biến đổi từ 29,81 mg/kg đến 101,69 mg/kg. Hàm lượng Crom trung bình trong các mẫu nghiên cứu là 70,19 mg/kg. So với các mẫu trầm tích nhóm sét, hàm lượng Crom trung bình ở nhóm bột có xu hướng cao hơn. So với QCVN 43:2012/BTNMT [1], thì hàm lượng Crom trong các mẫu trầm tích nghiên cứu đều chưa vượt quá giới hạn cho phép (160 mg/kg). Điều này cho thấy kim loại Crom chưa gây ảnh hưởng đến đời sống thủy sinh.

Các mẫu trầm tích thuộc nhóm sét có hàm lượng Pb biến đổi từ 12,5 đến 47,6 mg/kg. Trong nhóm bột, hàm lượng Pb dao động trong khoảng từ 17,25 mg/kg đến 47,66 mg/kg, trung bình 28,33 mg/kg. So với các mẫu trầm tích nhóm sét, hàm lượng Pb trung bình ở nhóm bột cao hơn. So với tiêu chuẩn chất lượng trầm tích QCVN 43:2012/BTNMT đối với trầm tích biển ven bờ, thì trong hầu hết các mẫu trầm tích nghiên cứu, hàm lượng Pb đều chưa vượt quá giá trị giới hạn cho phép (112mg/kg). Điều này chứng tỏ, trầm tích biển ven bờ Đồng bằng sông Cửu long (ĐBSCL) chưa bị ô nhiễm Pb.

So với các kim loại nghiên cứu khác, Cadimi có hàm lượng thấp nhất. Trong các mẫu trầm tích thuộc nhóm sét, hàm lượng của Cadimi thay đổi trong phạm vi từ 0,07 đến 2,16 mg/kg, song chủ yếu tập trung trong khoảng 0,07 - 0,89 mg/kg. Hàm lượng trung bình của Cadimi là 0,37mg/kg. Còn ở nhóm bột, hàm lượng Cadimi biến thiên trong khoảng 0,13 mg/kg đến 0,96 mg/kg, trung bình 0,34 mg/kg. Theo QCVN 43:2012/BTNMT [1], thì chưa có mẫu nào hàm lượng Cadimi vượt quá giới hạn cho phép (4,2 mg/kg). Điều này cho thấy hàm lượng Cadimi trong mẫu trầm tích nghiên cứu chưa gây ảnh hưởng đến đời sống thủy sinh.

4. KẾT LUẬN

Bài báo đã nghiên cứu phương pháp xác định hàm lượng một số KLN như As, Cd, Cr và Pb cũng như thành phần cấp hạt trong 72 mẫu trầm tích biển ven bờ Đồng bằng sông Cửu Long.

Theo Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về chất lượng trầm tích biển (QCVN 43:2012/BTNMT) cho thấy: trong các mẫu nghiên cứu, hàm lượng Pb, Cd thấp hơn nhiều so với giá trị giới hạn cho phép, trong khi hàm lượng của As, Cr có giá trị lớn hơn hàm lượng Pb, Cd, nhưng vẫn còn nằm dưới giá trị hàm lượng giới hạn cho phép. Điều này cho thấy các kim loại nghiên cứu chưa gây ảnh hưởng bất lợi đến động vật thủy sinh trong vùng biển ven bờ Đồng bằng sông Cửu Long.

Kết quả phân tích thành phần cấp hạt cho thấy các mẫu trầm tích trong khu vực nghiên cứu chủ yếu ở dạng bột và sét. Việc nghiên cứu mối tương quan của hàm lượng KLN với kích thước hạt trầm tích biển khu vực nghiên cứu sẽ tiếp tục được nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] (QCVN 43:2012/BTNMT), Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về chất lượng trầm tích.
- [2] TCVN 8567:2010, *Chất lượng đất - Phương pháp xác định thành phần cấp hạt*.
- [3] Trần Nghi (2003), *Giáo trình trầm tích học*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.
- [4] Tam, N. F. Y., and Wong, Y. S (2000), *Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong Mangrove Swamps*, Environmental Pollution, 110, 195-205.
- [5] UNEP/IOC/IAEA (1995), *Reference Methods for Marine Pollution Studies*, No 63. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. UNEP, 1995.

- [6] Zheng W.J, Cheng X.Y, Lin Peng (1997), *Accumulation and biological cycling of heavy metal elements in Rhizophora stylosamangroves in Yingluo Bay, China*, Marine Ecology Progress Series, 159, 293-301.

METHODS OF DETERMINING SOME HEAVY METALS' CONTENTS AND COASTAL SEDIMENTS' PARTICLE MEASUREMENTS

Le Ngoc Anh

ABSTRACT

In this article, four heavy metals including As, Cd, Cr, and Pb were determined in 72 marine sediment samples in the Mekong Delta by Atomic Absorption Spectrophotometric method (AAS). Analysis results show that contents of heavy metals do not exceed permissible limits. Sediments particle sizes are determined by the Robinson's straw method. Based on the average particle size (Md), the sample of marine sediments can be divided into three groups: clay ($Md = 1 - 10\mu m$); silt ($Md = 10 - 100\mu m$); sand ($Md = 100 - 1000\mu m$).

Keywords: *Heavy metals, particle size, sediment, sea sediment.*

Ngày nộp bài: 7/6/2019; Ngày gửi phản biện: 7/6/2019; Ngày duyệt đăng: 6/8/2019