

NGHIÊN CỨU SỰ PHÂN BỐ MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG TRONG TRẦM TÍCH THUỘC LƯU VỰC SÔNG CẦU

Đến toà soạn 25 - 5 - 2015

Dương Thị Tú Anh

Khoa Hóa học- Trường Đại học Sư phạm- Đại học Thái Nguyên

Cao Văn Hoàng

Khoa Hóa học- Trường Đại học Quy Nhơn

SUMMARY

STUDY ON THE DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN SEDIMENT UNDER THE CAU RIVER BASIN

Zn and Cu are the elements necessary for the body at low concentrations, but at high concentrations they causes cardiovascular problems, digestive, kidney ... and can result in death; Cd and Pb metals are highly toxic to humans and animals, they are the germ can cause cancer, bone disease ... however their toxicity depends on the specific form of existence their possible. A five-step sequential extraction procedure was applied for the determination of the distribution four elements Zn, Cd, Pb and Cu in sediment samples collected at Cau river- Thai Nguyen City. The accuracy evaluated by comparing total trace metal concentrations with the sum of the five individua fractions as well as standard material reference (MESS-3) proved to be satisfactory. Based on the results determined at Cau river, overall the total metal content as well as speciations content in upper layers higher than the bottom layer. The metal is mainly distributed in the form of durable links, exchang able fractions and forms to associated with carbonates occupies the smallest amount in extraction forms five. Distribution forms don't major differences between the various positions.

Keywords: *Speciation Studies, Extraction, Heavy metals, Sediment, Cau River.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trầm tích là đối tượng thường được nghiên cứu để xác định nguồn gây ô nhiễm kim loại nặng vào môi trường nước bởi tỉ lệ tích lũy cao các kim loại trong nó [3, 6-14]. Nồng độ kim loại trong trầm tích thường lớn gấp nhiều lần so với trong lớp nước

phía trên. Đặc biệt, các dạng kim loại không nằm trong cấu trúc tinh thể của trầm tích có khả năng di động và tích lũy sinh học cao vào các sinh vật trong môi trường nước. Các kim loại nặng tích lũy trong các sinh vật này sẽ trở thành một mối nguy hiểm cho con người thông qua chuỗi thức

ăn. Chính vì lí do đó, trầm tích được xem là một chỉ thị quan trọng đối với sự ô nhiễm môi trường nước.

Các nguồn gây nên sự tích lũy kim loại nặng vào trầm tích bao gồm nguồn nhân tạo và nguồn tự nhiên. Sông Cầu là một trong những con sông chịu nhiều tác động từ các nguồn khác nhau. Trên lưu vực sông Cầu đang diễn ra nhiều hoạt động kinh tế – xã hội có ảnh hưởng trực tiếp hoặc gián tiếp đến môi trường nước với qui mô và điều kiện phân bố khác nhau như: công nghiệp, nông nghiệp, sản xuất làng nghề, sinh hoạt và y tế... Kết quả là hàm lượng nhiều kim loại nặng từ các nguồn trên mặt đất và khí quyển đi vào môi trường nước và do đó trong trầm tích đã và đang tăng lên đáng kể. Trong bài báo [1], chúng tôi đã tiến hành phân tích được hàm lượng tổng số cũng như hàm lượng một số dạng tồn tại chủ yếu của Zn, Cd, Pb, Cu trong trầm tích thuộc lưu vực sông Cầu – khu vực thành phố Thái Nguyên.

Trong nghiên cứu này chúng tôi áp dụng quy trình chiết liên tục của Tessier đã được cải tiến (hình 1), bao gồm 5 bước để xác định các dạng liên kết của các kim loại Zn, Cd, Pb và Cu trong trầm tích tại một số địa điểm thuộc lưu vực sông Cầu – khu vực Thành phố Thái Nguyên. Từ đó có thể có một cái nhìn khái quát về sự phân bố của các kim loại này trong trầm tích lưu vực sông Cầu, qua đó đánh giá mức độ rủi ro do chúng gây ra.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Thiết bị và dụng cụ

Thiết bị phân tích cực phổ VA 797 do hãng Metrohm (Switzerland) sản xuất, có hệ thống sục khí tự động với hệ 3 điện cực: Điện cực làm việc là điện cực giọt thủy ngân; điện cực so sánh: Ag/AgCl, KCl (3M) và điện cực phụ trợ: điện cực Platin. Việc phá mẫu và chiết tách các dạng tồn tại của các kim loại được thực hiện bằng kỹ thuật chiết lỏng – rắn với các thiết bị: máy li tâm 80-2 Electronic Centrifuge, máy lắc Variable Speed Reciprocal Shaker HY-4, lò vi sóng ETHOS 900 Terminal 240 (USA). Máy đo pH Metter Toledo MP220 (Anh) được dùng để kiểm tra giá trị pH của các dung dịch. Các loại dụng cụ thủy tinh đều được ngâm rửa bằng axit HNO₃, sau đó rửa lại và tráng sạch bằng nước cất siêu sạch trước khi sử dụng.

2.2. Hóa chất

Các loại hóa chất được sử dụng (CH₃OONH₄; NH₂OH.HCl; CH₃COOH; CH₃COONa; HNO₃; HCl) đều là hóa chất tinh khiết phân tích của hãng Merck. Các loại dung dịch chuẩn được chuẩn bị và pha hàng ngày từ dung dịch chuẩn gốc (Zn(NO₃)₂; Cd(NO₃)₂; Pb(NO₃)₂; Cu(NO₃)₂) 1000±2 ppm của Merck.

2.3. Khu vực lấy mẫu nghiên cứu

Mẫu trầm tích được lấy tại 4 điểm dọc theo lưu vực sông Cầu thuộc khu vực thành phố Thái Nguyên, thể hiện trên bảng 1.

Bảng 1. Mô tả vị trí lấy mẫu và kí hiệu mẫu

Kí hiệu mẫu	Vị trí lấy mẫu	Kí hiệu mẫu	Vị trí lấy mẫu
TTSC-1T	Sau cầu treo Huống Thượng 200m	TTSC-3D	Sau điểm thứ 2 khoảng 500m
TTSC-1D		TTSC-4T	Phía trước đập Ba Đa 700m
TTSC-2T	Sau điểm thứ nhất khoảng 500m	TTSC-4D	
TTSC-2D		TTSC-5T	Sau cầu Trần Quốc Bình 1,5 km
TTSC-3T	Sau điểm thứ 2 khoảng 500m	TTSC-5D	

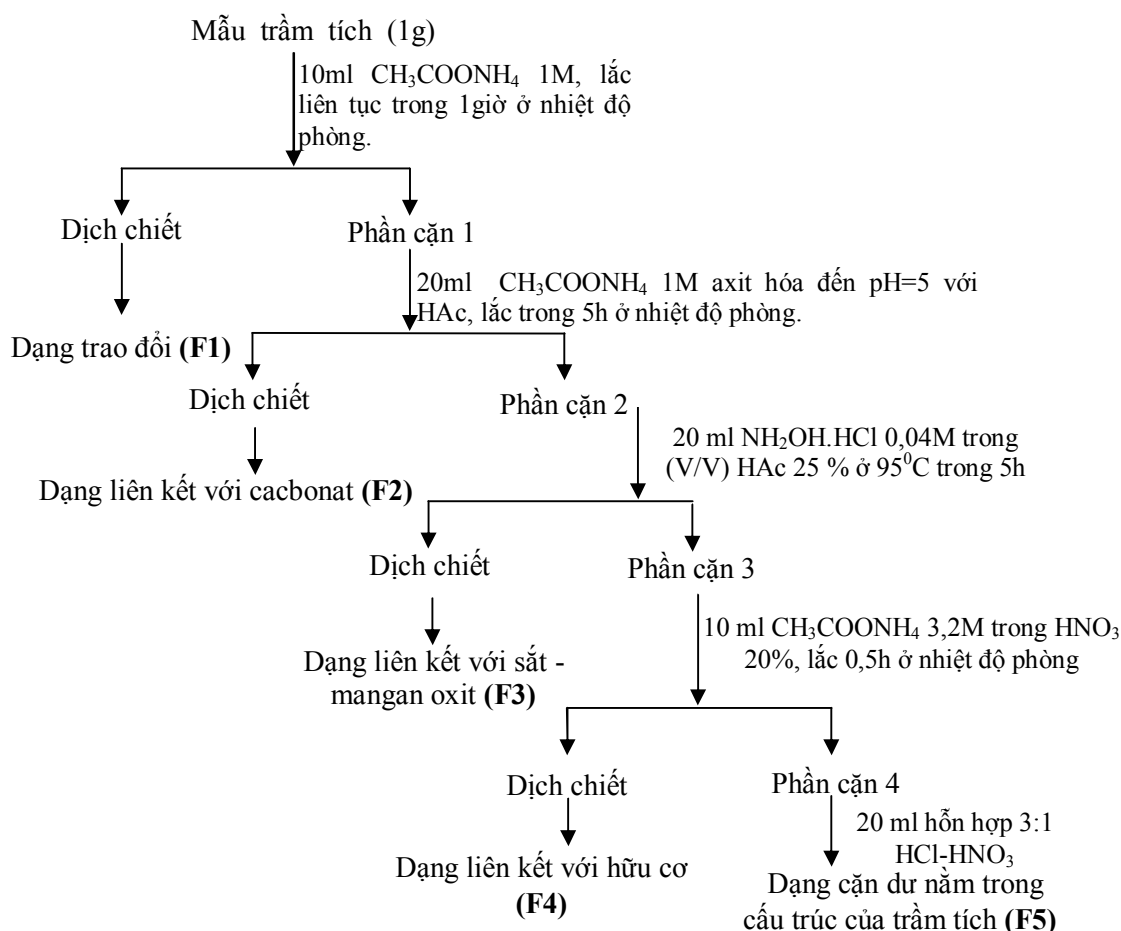
(Các kí hiệu TTSC-1T; TTSC-2T; TTSC-3T; TTSC-4T; TTSC-5T là kí hiệu các mẫu ở lớp trầm tích phía trên tính từ bề mặt tới độ sâu 10cm; Các kí hiệu TTSC-1D; TTSC-2D; TTSC-3D; TTSC-4D; TTSC-5D là kí hiệu các mẫu ở lớp trầm tích phía dưới tính từ độ sâu > 10cm tới 20cm).

2.4 Lấy mẫu, xử lí mẫu và phân tích mẫu

Mẫu được lấy ở vị trí cách bờ sông từ 8m - 15m. Dụng cụ lấy mẫu là ống nhựa P.V.C loại C1($\phi 27$) có chiều dài 3m có khoan lỗ nhỏ phía dưới để nước thoát ra, búa cao su hoặc gỗ, cửa sắt... Trầm tích tại mỗi điểm được chia làm 2 lớp: lớp trầm tích phía trên tính từ bề mặt tới độ sâu 10cm; lớp trầm

tích phía dưới tính từ độ sâu lớn hơn 10cm tới 20cm. Mẫu sau khi lấy tại hiện trường được chuyển về phòng thí nghiệm và làm khô đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ phòng. Sau khi làm khô, mẫu được nghiền thô và sàng qua rây có đường kính lỗ 2 mm để loại bỏ đá, sạn, rễ cây... sau đó nghiền mịn đến cỡ hạt nhỏ hơn 0,16 mm và chia nhỏ theo phương pháp 1/4 hình nón đến khối lượng cần thiết để thu được mẫu đại diện cho phân tích [1].

Quy trình chiết các dạng liên kết của kim loại trong trầm tích được mô tả và thực hiện theo hình 1 [1], [12], [13]:



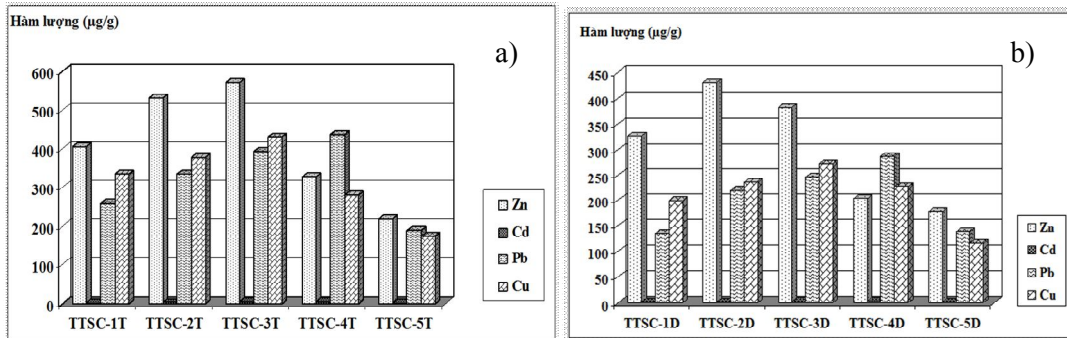
Hình 1. Quy trình chiết các dạng kim loại trong trầm tích

Quy trình chiết liên tục được lặp lại ba lần. Để xác định hàm lượng tổng số và hàm lượng các dạng của các kim loại, dùng phương pháp Von-Ampe hòa tan anot xung

vi phân [1]. Các kết quả phân tích được thể hiện ở dạng khối lượng khô.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích hàm lượng tổng số mỗi kim loại được thể hiện trên hình 2.



Hình 2. Đồ thị biểu diễn hàm lượng tổng số của Zn, Cd, Pb, Cu : a) trong các mẫu TTSC – lớp trên; b) trong các mẫu TTSC – lớp dưới

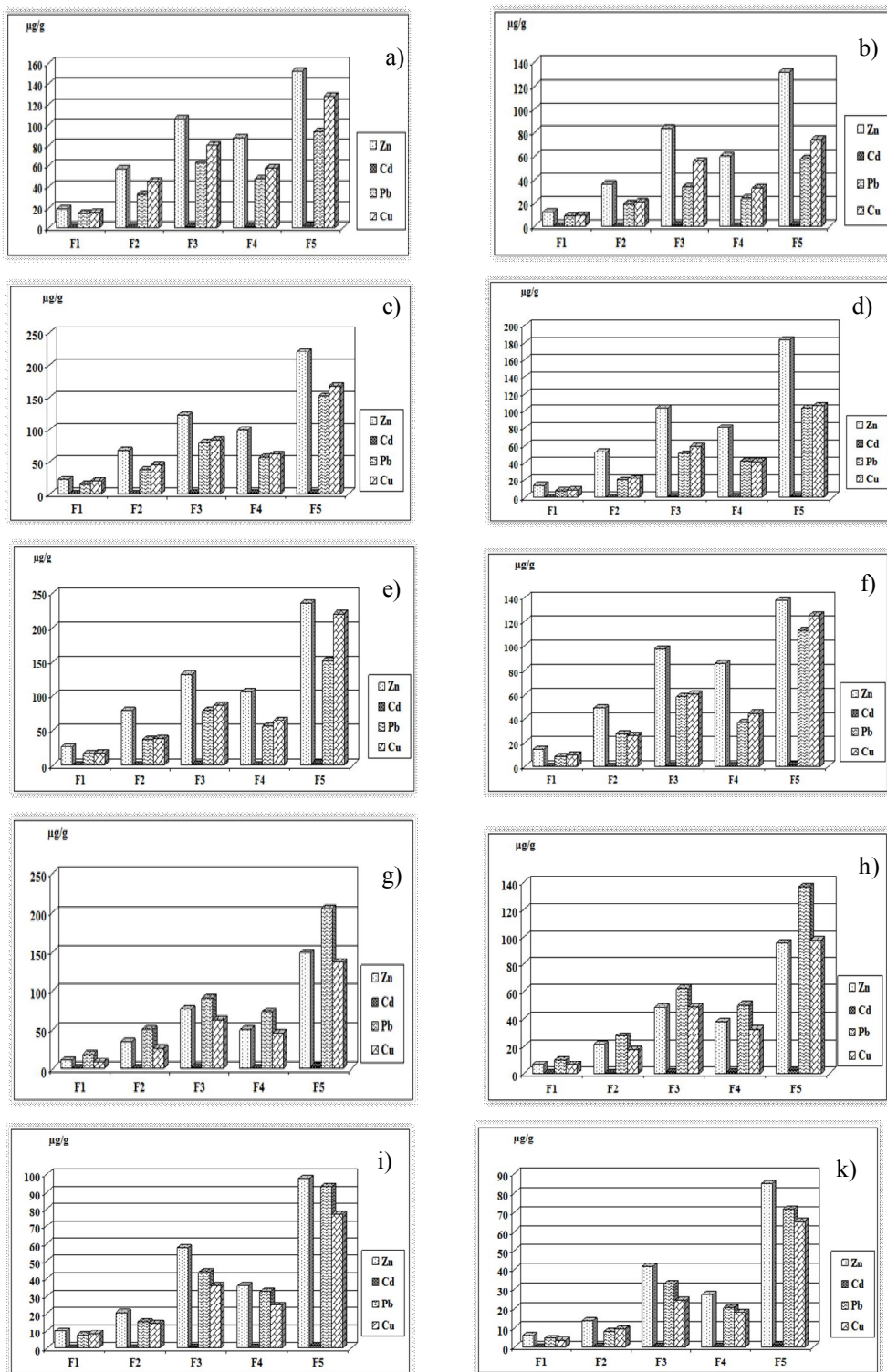
Từ các kết quả phân tích được cho thấy: Tại các điểm lấy mẫu, nhìn chung hàm lượng tổng số mỗi kim loại giảm theo chiều Zn > Pb > Cu > Cd. Trong đó Zn chiếm tỷ lệ cao nhất với hàm lượng từ $176,40 \div 570,70 \mu\text{g/g}$; sau đó là Pb và Cu lần lượt là $137,66 \div 436,43 \mu\text{g/g}$ và $116,55 \div 430,13 \mu\text{g/g}$; thấp nhất là Cd chiếm $1,97 \div 5,62 \mu\text{g/g}$.

Ở các điểm lấy mẫu khác nhau hàm lượng tổng số của các kim loại cũng có sự khác nhau, cụ thể: Zn và Cu có hàm lượng tổng số cao nhất tại điểm lấy mẫu thứ 3. Đây là nơi chủ yếu tiếp nhận nguồn thải từ sản xuất nông nghiệp và rau màu, do vậy có thể chứa dư lượng thuốc bảo vệ thực vật và phân bón hóa học có chứa nguyên tố vi lượng Zn và Cu. Còn Cd và Pb có hàm lượng tổng số cao nhất tại điểm lấy mẫu thứ 4. Điều này hoàn toàn phù hợp với thực tế vì ở đây ngoài nước thải do sinh hoạt và các hoạt động nông nghiệp còn có nguồn nước

thải công nghiệp do Công ty Gang Thép thải ra.

Trong các điểm lấy mẫu thì hàm lượng tổng số mỗi kim loại trong trầm tích ở điểm thứ 5 là thấp nhất. Điều này phù hợp với thực tế vì đây là khu vực người dân thường xuyên khai thác cát, lòng sông Cầu thường xuyên bị nạo vét nên độ ổn định lớp trầm tích nhỏ. Ở các lớp khác nhau trong cùng một lấy mẫu thì hàm lượng kim loại tổng số lớp trầm tích phía trên thường cao hơn lớp trầm tích phía dưới. Kết quả này có thể giải thích là do mẫu trầm tích mới có thành phần mùn lớn, kích thước hạt nhỏ nên khả năng hấp phụ kim loại sẽ tốt hơn so với mẫu trầm tích cũ của sông có thành phần mùn thấp và kích thước hạt lớn. Kết quả này cũng cho thấy sự gia tăng mức độ tích lũy kim loại nặng trong trầm tích sông Cầu hiện nay so với trước đây.

Kết quả phân tích hàm lượng các dạng mỗi kim loại được thể hiện trên hình 3.



Hình 3. Kết quả phân tích hàm lượng các dạng các kim loại trong trầm tích
a) mẫu TTSC-1T; b) mẫu TTSC-1D; c) mẫu TTSC-2T;
d) mẫu TTSC-2D; e) mẫu TTSC-3T; f) mẫu TTSC-3D; g) mẫu TTSC-4T;
h) mẫu TTSC-4D; i) mẫu TTSC-5D; k) mẫu TTSC-5D

Kết quả phân tích cho thấy:

Các dạng tồn tại của Zn, Cd, Pb và Cu trong trầm tích Sông Cầu có sự phân bố không đồng đều ở những vị trí lấy mẫu khác nhau. Zn, Pb và Cu chủ yếu tồn tại trong trầm tích ở dạng cặn dư, dạng liên kết với cacbonat và dạng liên kết với Fe-Mn oxit hidroxit, còn Cd tồn tại chủ yếu ở dạng cặn dư.

Sự phân bố các dạng với bốn kim loại khá tương đồng tại các điểm: dạng trao đổi (F1) < dạng liên kết với cacbonat (F2) < dạng liên kết với hữu cơ (F4) < dạng liên kết với Fe-Mn oxit (F3) < dạng cặn dư (F5). Dạng liên kết với hữu cơ (F4) lớn hơn dạng liên kết với cacbonat (F2) cho thấy khả năng tạo phức tốt của các ion kim loại với các phối tử hữu cơ.

Dạng cặn dư chiếm thành phần lớn nhất 35,77 % - 54,41 %, lớn nhất là ở Zn và nhỏ nhất ở Cd. Kim loại tồn tại trong dạng này liên kết chặt chẽ với vật chất rắn, nằm trong cấu trúc tinh thể của trầm tích nên không thể hòa tan vào nước dưới những điều kiện của môi trường tự nhiên, và kim loại phân bố trong dạng này chủ yếu là do các nguồn tự nhiên. Thành phần dạng này lớn thì tiềm năng lan truyền ô nhiễm và tích lũy sinh học của mẫu là thấp.

Dạng có thành phần lớn sau dạng cặn dư là dạng liên kết với Fe-Mn oxit chiếm thành phần 19,19 ÷ 25,69 %, lớn nhất ở Zn và nhỏ nhất ở Cd. Dạng liên kết với hữu cơ chiếm 13,64% - 22,34%, lớn nhất ở Zn và nhỏ nhất ở Cd.

Trong năm dạng chiết thì dạng trao đổi và dạng liên kết với cacbonat là hai dạng có tiềm năng tích lũy sinh học cao hơn cả. Kim loại tồn tại trong hai dạng này dễ được giải phóng

vào cột nước, tích lũy trong các cá thể sống trong nước và đi vào chuỗi thức ăn.

Dạng trao đổi là dạng có chiếm thành phần nhỏ nhất trong năm dạng chiết, chỉ có 2,64% - 4,13%. Dạng liên kết với hữu cơ (F4) lớn hơn dạng liên kết với cacbonat (F2) cho thấy khả năng tạo phức tốt của bốn kim loại với các phối tử hữu cơ.

Các kết quả phân tích được có sự tương đồng với kết quả của các tác giả khác [2,4,5,12-14] và kết quả bài báo [1]. Tuy nhiên hàm lượng tổng số và hàm lượng các dạng mỗi kim loại ở mỗi điểm trong khu vực này thường nhỏ hơn so với các điểm đã được nghiên cứu trong bài báo [1]. Điều này cho thấy sự phân bố của các kim loại trong trầm tích tại mỗi khu vực phụ thuộc rất nhiều vào các nguồn thải tự nhiên cũng như nhân tạo ở khu vực đó.

Đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại nặng

Do nước ta chưa có tiêu chuẩn về chất lượng trầm tích, nên để đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại trong trầm tích sông Cầu chúng tôi sử dụng chỉ số đánh giá rủi ro RAC (Risk Assessment Code).

RAC dựa trên khả năng kim loại có thể được giải phóng và đi vào chuỗi thức ăn [10]. Dạng trao đổi (F1) và dạng cacbonat (F2) là hai dạng mà trong đó kim loại liên kết yếu với trầm tích, rất dễ được giải phóng ra khỏi trầm tích và đi vào môi trường nước, tích lũy trong các sinh vật trong nước và đi vào chuỗi thức ăn. Do đó sẽ dẫn đến nguy cơ tích lũy trong cơ thể con người và ảnh hưởng đến sức khỏe.

Chỉ số RAC được tính theo phần trăm của dạng trao đổi và dạng cacbonat. Tiêu chuẩn đánh giá mức độ ô nhiễm dựa vào chỉ số RAC được trình bày trong bảng 2:

Bảng 2. Tiêu chuẩn đánh giá mức độ rủi ro theo chỉ số RAC

STT	Mức độ rủi ro	RAC (%) (dạng F1+ F2)
1	Không	< 1
2	Thấp	1-10
3	Trung bình	11-30
4	Cao	31-50
5	Rất cao	> 50

Giá trị trung bình của chỉ số RAC đối với Zn, Cd, Pb và Cu được thể hiện ở bảng 3:

Bảng 3. Hàm lượng(%) tổng hai dạng F1 và F2

STT	Kim loại	Dạng F1+ F2(%)
1	Zn	14,70
2	Cd	8,11
3	Pb	11,40
4	Cu	12,53

Giá trị trung bình của chỉ số RAC của các kim loại sắp xếp theo thứ tự là: Cd < Pb < Cu < Zn. Như vậy, ba kim loại Zn, Pb và Cu đều có $10 < \text{chỉ số RAC} < 30$, mức độ rủi ro ở ngưỡng trung bình. Còn Cd có chỉ số $\text{RAC} \leq 10$, mức độ rủi ro ở ngưỡng thấp. Mức độ rủi ro của Cd là nhỏ nhất, của Zn > Cu > Pb. Do đó, tiềm năng lan truyền ô nhiễm và tích lũy sinh học của Zn là lớn nhất, sau đó là Cu, Pb và Cd.

Theo Juan Luis [7], phần lớn kim loại tồn tại trong dạng trao đổi và dạng cacbonat là từ các nguồn gây ô nhiễm do hoạt động của con người. Trong mẫu trầm tích sông Cầu, tổng hai dạng này chiếm thành phần nhỏ hơn 10-30% cho thấy các hoạt động của con người đang gây ô nhiễm các kim loại nặng Zn, Cd, Pb và Cu ở mức độ thấp và trung bình.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu và áp dụng quy trình chiết liên tục để xác định 5 dạng tồn tại của các kim loại Zn, Cd, Pb và Cu trong một số mẫu trầm tích lưu vực sông Cầu, khu vực thành phố Thái Nguyên.

Các kết quả phân tích cho thấy các nguyên tố phân bố chủ yếu ở dạng liên kết bền và sự phân bố của các nguyên tố trên trong trầm tích có sự khác nhau nhưng không nhiều giữa các điểm lấy mẫu. Hàm lượng tổng số và hàm lượng các dạng tồn tại của các kim loại Zn, Cd, Pb và Cu ở lớp trầm tích phía trên thường lớn hơn so với lớp trầm tích phía dưới.

Dạng trao đổi là dạng có thành phần nhỏ nhất trong năm dạng chiết, sau đó là dạng liên kết với cacbonat, dạng liên kết với hữu cơ, dạng liên kết với sắt-mangan oxit, và lớn nhất là dạng cặn dư. Sự tồn tại của các kim loại trong các dạng không bền của trầm tích đã cảnh báo nguy cơ lan truyền ô nhiễm của chúng trong lưu vực sông.

Đã đánh giá mức độ ô nhiễm các kim loại Zn, Cd, Pb và Cu theo chỉ số RAC, các kết quả cho thấy các hoạt động của con người đang gây ô nhiễm các kim loại nặng Zn, Cd, Pb và Cu đến sông Cầu ở mức độ thấp và trung bình.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dương Thị Tú Anh (2014), “Xác định dạng một số kim loại nặng trong trầm tích thuộc lưu vực Sông Cầu”, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 19, số 4*, trang 44-50.
2. Nguyễn Thị Vân (2012), *Nghiên cứu và đánh giá sự tích lũy một số kim loại nặng trong trầm tích hồ Trị An*, Luận văn Thạc sĩ

Hóa học, Viện Hóa học - Viện Khoa học & Công nghệ Việt Nam.

3. A.O. Ogunfowokan, J.A.O. Oyekunle, G.O. Olutona, A.O. Atoyebi, A. Lawal (2013), "Speciation Study of Heavy Metals in Water and Sediments from Asunle River of the Obafemi Awolowo University, Ile-Ife, Nigeria", *International Journal of Environmental Protection Vol. 3, Iss. 3*, PP. 6-16.

4. Abolfazl Naji, Ahmad Ismail, Abdul Rahim Ismail (2010), "Chemical speciation and contamination assessment of Zn(II) and Cd(II) by sequential extraction in surface sediment of Klang River, Malaysia", *Microchemical Journal N^o 95*, pages 285–292.

5. Chun-gang Yuan, Jian-bo Shi, Bin He, Jing-fu Liu, Li-na Liang, Gui-bin Jiang (2004), "Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction", *Environment International N^o 95*, pages 769– 783.

6. I. Riba, T.A. DelValls, J.M. Forja, A. Gomez-Parra (2002), "Influence of the Zn(II) alcollar mining spill on the vertical distribution of heavy metals in sediments from the Guadalquivir estuary (SW Spain)", *Marine Pollution Bulletin N^o 44*, pages 39–47.

7. Juan Luis, Trujillo-Cardenas, Nereida P. Saucedo-Torres, Pedro Faustino Zarate del Valle, Nely Rios-Donato, Eduardo Mendizabal, Sergio Gomez-Salazar (2010), "Speciation and sources of toxic metals in sediment of lake Chapala, Mexico", *Journal of the Mexican Chemical Society*, vol.54(2), pp. 79-87.

8. K. Fytianos, A. Laurantou (2004), "Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece", *Environment International N^o 30*, pages 11 – 17.

9. Luo Mingbiao, Li Jianqiang, Cao Weipeng, Wang Maolan (2008), "Study of heavy metal speciation in branch sediments of Poyang Lake", *Journal of Environmental Sciences N^o 20*, pages 161–166.

10. Rath P, Panda UC, Bhata D, Sahu KC (2009), "Use of sequential leaching, mineralogy, morphology, and multivariate statistical technique for quantifying metal pollution in highly polluted aquatic sediments - a case study: Brahmani and Nandira Rivers, India", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, pp. 632-644.

11. Tessier et al. (1979), "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", *Analytical Chemistry, N^o 51*, pp. 844 - 850.

12. Vu Duc Loi, Le Lan Anh et al. (2003), "Initial estimation of heavy metal pollution in river water and sediment in Hanoi, Vietnam", *Journal of Chemistry, 41 (special)*, pp. 143 - 148.

13. Vu Duc Loi, Le Lan Anh et al. (2005), "Speciation of heavy metals un sediment of Nhue and Tolich rivers", *Journal of Chemistry, 44(5)*, pp. 600 - 604.

14. Zhifeng Yang, YingWang, Zhenyao Shen, Junfeng Niu, Zhenwu Tang (2009), "Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream,tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China", *Journal of Hazardous Materials N^o 166*, pages 1186–1194.