

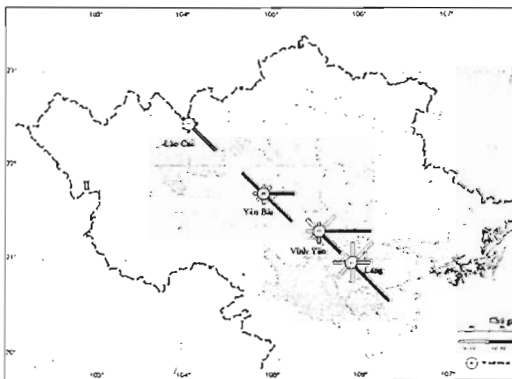
ĐÁNH GIÁ DIỄN BIẾN MƯA AXIT CÓ NGUỒN ĐỊA PHƯƠNG TUYẾN HÀ NỘI, VINH YÊN, YÊN BÁI VÀ LÀO CAI

NGUYỄN HỒNG KHÁNH, NGUYỄN THỊ NHƯ' ĐỊNH

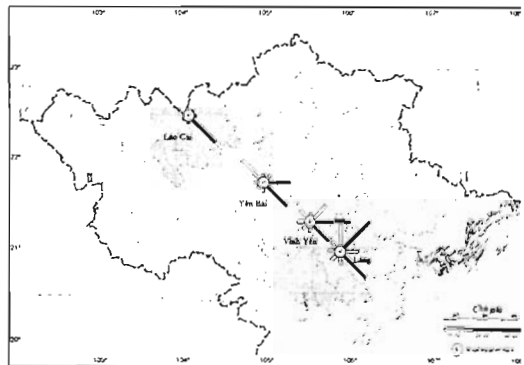
1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Bài viết đề cập tới nghiên cứu về mưa axit có nguồn gốc địa phương tại miền Bắc Việt Nam. Liên quan giữa tính chất địa hình, hướng gió và đi theo lẽ phát thải toàn bộ vùng miền Bắc khi lấy Hà Nội làm trung tâm có thể chia thành 5 tuyến phòng theo địa hình và gió (hướng và tốc độ) [3]. Tuyến một là vùng Tây Bắc, với xuất phát từ Hà Nội đi Tây Bắc đi Mộc Châu và Sơn La, gọi là tuyến Tây Bắc có địa hình và khí hậu khác biệt. Tuyến 2 là từ Hà Nội đi dọc theo thung lũng sông Hồng lên phía Bắc, là tuyến Hà Nội, Vĩnh Yên, Yên Bái và điểm cuối cùng là Lào Cai trước khi vận chuyển sang Trung quốc. Trong Tuyến 3 từ Hà Nội đi đến Lạng Sơn với hai vị trí hai bên đặc trưng cho vùng trung du là điểm Chí Linh (bên phải) và Thái Nguyên (bên trái). Tuyến 4 là dọc theo dãy Đông Triều với lưng quay ra biển là các trạm sát với bờ biển Phú Liễn, Bãi Cháy và Móng Cái. Móng Cái là vị trí không ảnh hưởng với đất liền nhưng lại rất ảnh hưởng từ gió Đông Bắc và biển. Tuyến 5 đi về phía Nam của Hà Nội, với đặc trưng đồng bằng là Nam Định và Cúc Phương. Ngoài ra Bắc Quang (Hà Giang) là tâm mưa Bắc Bộ là một vị trí không thể thiếu nếu nghiên cứu về mưa.

Bài viết tập trung vào tuyến 2 là tuyến có những vị trí có ảnh hưởng nhiều nhất về địa hình do nằm giữa hai khối núi địa hình là Hoàng Liên Sơn và Đông Triều và nằm trọn trong thung lũng sông Hồng trước khi đi sang đại phận Trung Quốc. Do đó khu vực thung lũng này chịu ảnh hưởng rất lớn phát thải khí có nguồn gốc nội địa do mưa đem đến (vùng miền Bắc). Hình 1 và 2 mô tả sơ đồ hướng gió có ảnh hưởng mạnh do địa hình của 4 trạm này, chúng có động thái tương đối giống nhau về hướng và tốc độ.



Hình 1. Hoa gió Mùa hạ



Hình 2. Hoa gió Mùa đông

2. PHƯƠNG PHÁP THU THẬP, ĐO ĐẠC, PHÂN TÍCH VÀ ĐÁNH GIÁ DIỄN BIẾN [2]

2.1. Thiết bị lấy mẫu, phân tích và xử lý số liệu

2.1.1. Lấy mẫu

Thu gom mẫu

Mỗi trạm trong hệ thống đều sử dụng một thiết bị lấy mẫu bán tự động bao gồm 8 cốc thu mẫu, cho phép thu mẫu tự động khi có mưa. Phụ thuộc vào lượng mưa và thời gian mưa, số lượng mẫu thu được trong 1 trận mưa tối thiểu là 1 mẫu và tối đa là 8 mẫu. Dung tích tối đa cho một lọ/mẫu là 6 ml

Một trận mưa được định nghĩa là thời gian mưa liên tục. Khoảng cách giữa hai trận mưa được tính là thời gian ngừng mưa trong 30 phút, thời gian mưa tiếp sau đó được tính là trận mưa kế tiếp.

Ngày mưa được tính là ngày có có mưa trong khoảng thời gian từ 0h đến 24 giờ. Một trận mưa kéo dài hơn 24 giờ được tính là 2 ngày mưa, trận mưa kéo dài hơn 48 giờ được tính là 3 ngày mưa.

Chất lượng mẫu thu gom

Mức sai khác giữa lượng mưa theo vũ kế và lượng mưa tính từ mẫu mưa trận là tỉ lệ tính như sau:

$$\frac{(\text{Tổng lượng mưa theo vũ kế} - \text{Tổng lượng mưa từ mẫu mưa trận}) \times 100}{(\text{Tổng lượng mưa theo vũ kế} + \text{Tổng lượng mưa từ mẫu mưa trận})}$$

Đánh giá chất lượng mẫu thu gom là tỉ lệ mẫu được phân tích ở phòng thí nghiệm và tổng số mẫu thu gom được theo báo biểu từ các trạm gửi về.

2.1.2. Các thông số giám sát

Các thông số giám sát bao gồm: pH, Độ dẫn (EC), NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

2.1.3. Phương pháp đo và phân tích

pH và EC được đo ngay tại trạm, các thông số còn lại được phân tích tại phòng thí nghiệm trên thiết bị sắc ký ion (IC). Do không có tiêu chuẩn riêng cho phân tích nước mưa trên IC, quy trình phân tích trên IC được xây dựng ở phòng thí nghiệm dựa vào tiêu chuẩn phân tích nước mặt của Standard Methods và ASTM.

2.1.4. Xử lý số liệu

Nồng độ ion H^+ và nồng độ các ion có trong mẫu nước mưa: Tính toán nồng độ ion H^+ theo pH cho từng mẫu, từ đó tính trung bình cho trận, cho tháng, mùa theo lượng mưa. Trong số liệu hoá nước mưa phải loại trừ ion có nguồn gốc biển (non-seasalt viết tắt là nss).

2.1.5. Kiểm tra độ chính xác của số liệu phân tích

Đề loại bỏ kết quả không hợp lí, số liệu được đánh giá thông qua 2 giá trị: Cân bằng cation và anion (R_1) và So sánh giữa độ dẫn điện đo và độ dẫn điện tính toán (R_2).

Cân bằng cation và anion: Tính toán cân bằng cation và anion theo đương lượng tổng các cation, anion.

So sánh giữa độ dẫn điện đo và độ dẫn điện tính toán: Độ dẫn điện cần tính toán để đưa độ dẫn điện ở 25°C từ độ dẫn điện hiện trường theo công thức ở [2]. Tiêu chuẩn đạt của giá trị R₁ & R₂ cho ở bảng 1. Nếu không đáp ứng, thì phân tích phải lặp lại.

Bảng 1. Tiêu chuẩn cho R₁ và R₂

(C + A), (µeq/L)	R ₁ , %	Λ _{đo} (µS/cm)	R ₂ , %
< 50	± 30	< 5	± 20
50 - 100	± 15	5 - 30	± 13
> 100	± 8	> 30	± 9

2.2. Phương pháp nghiên cứu đánh giá các quan hệ thành phần hoá học của nước mưa

2.2.1. Quan hệ giữa pH và thành phần hoá học nước mưa thông qua hệ số tương quan

Sử dụng hệ số tương quan để xác định mức độ quan hệ của 2 tập số liệu X và Y. Ở đây X, và Y là các tập số liệu phân tích thành phần hoá học nước mưa của 1 trạm, mỗi thành phần nước mưa có một tập số liệu. Các tương quan được xác định để tính toán ở đây là:

Tỉ lệ $\text{NO}_3^- / \text{nss-SO}_4^{2-} > 1$, cho thấy NO_3^- là thành phần gây axit nước mưa, khi tỉ lệ này nhỏ hơn 1 thì ngược lại là SO_4^{2-} .

Tỉ lệ $\text{NH}_4^+ / \text{nss-Ca}^{2+} > 1$, cho thấy NH_4^+ là thành phần trung hoà axit nước mưa, khi tỉ lệ này nhỏ hơn 1 là nss-Ca^{2+} .

Đối với tỉ lệ $(\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+}) / (\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$ là giá trị trung hoà, khi tỉ lệ này lớn sẽ có giá trị pH cũng lớn và ngược lại.

2.2.2. Các thành phần làm thay đổi giá trị pH nước mưa thông qua tỉ lệ nồng độ đương lượng các ion

Theo nhận định về lí thuyết cũng như thực tiễn [2, 3] các ion chính làm thay đổi giá trị pH là: SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} và NH_4^+ , lưu ý rằng các ion SO_4^{2-} , Ca^{2+} tính toán đã được loại trừ nguồn gốc biển.

2.3. Phương pháp đánh giá diễn biến theo thời gian

Xét biến đổi pH và độ dẫn điện của mẫu nước mưa được tiến hành cho ba trường hợp:

Những trận mưa có lượng mưa ≤ 10 mm, mưa nhỏ; Những trận mưa có lượng mưa từ 10mm ÷ 30mm, mưa trung bình và những trận mưa có lượng mưa > 30 mm, mưa lớn.

2.4. Phương pháp đánh giá diễn biến theo không gian

Đánh giá diễn biến theo không gian, pH và nồng độ các ion được tính trung bình theo mẫu trận. Theo hệ số tương quan sẽ đưa ra những anion có quan hệ chặt nhất với giá trị pH và EC để tìm yếu tố gây axit hóa nước mưa. Cũng theo hệ số tương quan này tìm những cation có những

quan hệ cao nhất với những anion chủ yếu gây axit hóa nước mưa để tìm những yếu tố trung hòa. Theo qui ước, một số ion như SO_4^{2-} , Ca^{2+} cần được loại trừ nguồn gốc biển. Phân bố mưa không đều theo mùa trong năm. Mùa khô, số trận mưa ít, tập trung chủ yếu là mưa nhỏ (≤ 10 mm), một số ít trận mưa trung bình. Mưa lớn trên 30 mm và mưa trung bình tập trung chủ yếu vào mùa mưa, với nhiều trận mưa liên tiếp. Theo qui định, pH nước mưa được coi là axit khi có giá trị $\text{pH} < 5,6$ và trận mưa có giá trị $\text{pH} < 5$ được đặc biệt tiêu quan tâm. Số liệu sử dụng để đánh giá là những số liệu được thống kê cho những trận mưa đạt tiêu chuẩn R1&R2. Tất cả các mẫu nước mưa từ các trạm gửi về đều được phòng thí nghiệm ngay sau khi mưa và trong ngày theo chuyển phát nhanh. Tính tuân thủ công tác tiếp nhận và đo đạc ở đây rất cao. Khi đánh giá hiện tượng hóa học của nước mưa, hệ số liệu phân tích hoá học tại phòng thí nghiệm được sử dụng xuyên suốt bao gồm pH, EC và nồng độ các ion tương ứng.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Đánh giá số liệu [3]

3.1.1. Ngày mưa

Tổng thời gian nghiên cứu tại hệ trạm là 21 tháng, theo mùa có 1,5 mùa khô (từ tháng X năm trước - III năm sau) và 2 mùa mưa (từ tháng IV - IX). Số liệu cho một mùa khô đầy đủ từ X/2004 đến III/2005 và 2 mùa mưa năm 2004 và 2005.

Bảng 2. Tình hình mưa ở các trạm

Trạm	Số ngày mưa					Số trận				
	Tổng	Mùa mưa 04	Mùa khô 04/05	Mùa mưa 05	½ mùa khô 05	Tổng	Mùa mưa 04	Mùa khô 04/05	Mùa mưa 05	½ mùa khô 05
Láng	188	56	35	82	15	169	58	25	74	12
Vĩnh Yên	204	64	37	78	25	259	80	43	115	21
Yên Bái	205	57	52	80	16	257	79	44	119	15
Lào Cai	221	68	34	101	18	218	64	28	108	18
Tổng	818	245	158	341	74	903	281	140	416	66

3.1.2. Thời gian mưa

Tuy số trận mưa xuất hiện ở **mùa khô** ít, nhưng thời gian mưa của một trận thường kéo dài (mưa nhỏ, mưa phùn), giá trị trung bình của thời gian mưa khoảng 9,4 h/trận mưa, dài gấp hai lần thời gian một trận mưa xuất hiện ở **mùa mưa**; giá trị này là ~ 4,9 h/trận mưa (mưa rào, dông). Do vậy tổng thời gian xuất hiện mưa tính theo giờ (h) ở mùa mưa tuy lớn hơn thời gian xuất hiện mưa ở mùa khô nhưng giá trị cũng không chênh lệch nhiều, gấp khoảng 1,5 lần.

3.1.2. Lượng mưa và mẫu thu được theo lượng mưa (vũ kế)

Bảng 3. Lượng mẫu thu được

Trạm	Tổng số trận	Số trận theo L.mưa (mm)			Tổng số mẫu	Số mẫu theo trận mưa thu được							
		≤ 10	10 ≤ 30	> 30		1	2	3	4	5	6	7	8
Láng	169	95	43	31	927	30	16	7	11	7	5	9	84
Vĩnh Yên	259	192	49	18	1059	83	31	20	16	14	11	9	75
Yên Bái	257	171	53	33	1165	53	44	29	12	7	8	9	95
Lào Cai	218	138	47	33	1082	40	26	18	12	14	10	9	89

Bảng 4. Lượng mưa thu mẫu và lượng mưa theo vũ kế

Trạm	Lượng mưa thu mẫu (mm)					Lượng mưa theo vũ kế* (mm)	Hệ số sai lệch (%)
	Mùa mưa 04	Mùa khô 04/05	Mùa mưa 05	½ mùa khô 05	Tổng		
Vĩnh Yên	856,6	149,9	1210	173	2389,5	2511,0	-2,48
Lào Cai	1537,3	216,7	1462	139,4	3355,4	3696,5	-4,84
Yên Bái	1401,9	191,7	1622,1	92,4	3308,1	3649,1	-4,90
Láng	1231,4	126,3	1430,4	141,6	2929,7	3261,0	-5,35

Ghi chú: * Số liệu theo biểu BKT1-KTTV từ 4/2004 đến 12/2005. Dấu (-) lượng mưa mẫu nhỏ hơn vũ kế.

3.1.3. Kiểm tra tính hợp lí của số liệu phân tích

Bảng 5. Tỷ lệ số liệu mẫu phân tích đạt tiêu chuẩn (%)

Tên trạm	So với số mẫu phân tích			So với số trận phân tích		
	R1	R2	R1&R2	R1	R2	R1&R2
Láng	88,9	75,3	75,0	84,0	77,8	77,2
Lào Cai	80,9	68,9	61,4	67,3	58,8	58,8
Vĩnh Yên	84,3	80,4	74,6	84,1	81,5	81,5
Yên Bái	86,1	84,4	79,5	80,5	77,6	77,2

3.2. Đánh giá các quan hệ thành phần hoá học của nước mưa

3.2.1. Hệ số tương quan

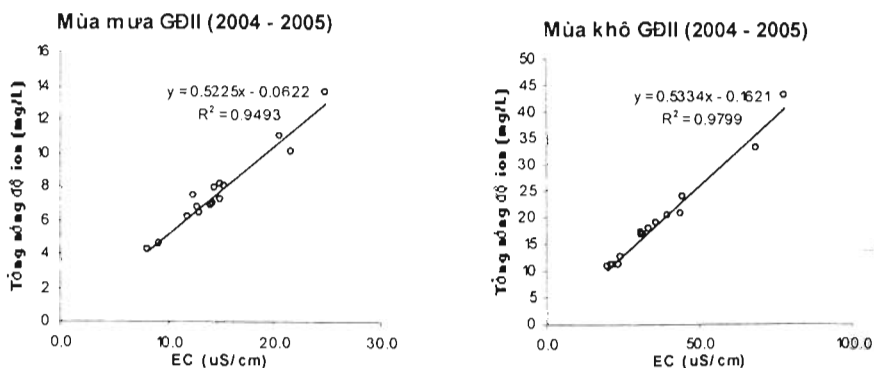
Bảng 6. Hệ số quan hệ giữa độ dẫn điện và các anion

Trạm	HCO_3^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	nss SO_4^{2-}	$\text{NO}_3^- + \text{nssSO}_4^{2-}$	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	nss Ca^{2+}	H^+
Láng	0,17	0,84	0,14	0,84	0,60	0,95	0,91	0,92	0,63	0,95	0,84	0,82	0,87	0,87	0,17
Vĩnh Yên	0,46	0,84	0,64	0,94	0,64	0,97	0,97	0,98	0,53	0,73	0,79	0,79	0,89	0,89	0,32
Yên Bái	0,44	0,80	0,15	0,90	0,31	0,92	0,92	0,93	0,61	0,96	0,47	0,88	0,71	0,71	0,56
Lào Cai	0,59	0,75	0,42	0,80	0,49	0,81	0,77	0,95	0,73	0,89	0,83	0,88	0,88	0,88	0,20

Bảng 7. Hệ số quan hệ giữa ion H^+ và các ion

Trạm	HCO_3^-	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	nss SO_4^{2-}	$\text{NO}_3^- + \text{nssSO}_4^{2-}$	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	nss Ca^{2+}
Láng	-0,05	0,11	0,39	-0,02	0,20	0,21	0,28	0,01	0,18	0,08	0,11	0,04	0,04
Vĩnh Yên	0,34	0,25	0,31	0,06	0,42	0,42	0,39	0,15	0,31	0,02	0,05	0,11	0,11
Yên Bái	0,28	0,51	0,72	0,33	0,59	0,59	0,65	0,13	0,45	0,40	0,29	0,27	0,27
Lào Cai	0,07	0,19	0,14	0,18	0,19	0,17	0,19	0,23	0,24	0,17	0,05	0,05	0,06

Bảng 7 cho ta *kết quả EC và các ion có mối liên hệ “chặt”* (các giá trị đều gần về 1), hình 2, như vậy, kết quả độ dẫn điện đều liên quan đến hai ion SO_4^{2-} và NO_3^- do các hệ số quan hệ này đều có giá trị xấp xỉ và lớn hơn 0,9. Cũng theo bảng nhận thấy ion H^+ *có quan hệ tuy không về giá trị xấp xỉ 1 như độ dẫn điện nhưng xét giá trị quan hệ cao nhất với hai anion SO_4^{2-} , NO_3^- và được coi là có quan hệ gần nhất giữa pH và các ion. Có thể do tỉ lệ các cấu tử hóa học trong nước mưa luôn thay đổi, chúng bao gồm nhiều cation và anion ngoài thành phần vô cơ còn các ion hữu cơ mà hiện chưa thể phân tích được. Tuy nhiên hai ion SO_4^{2-} , NO_3^- có mối tương quan với ion H^+ chặt hơn so với các ion khác, chứng minh thành phần chính làm giảm giá trị pH chính là sự có mặt của hai ion này.*



Hình 3. Mối quan hệ giữa độ dẫn điện và tổng nồng độ ion

Mặt khác, xét hai anion chính SO_4^{2-} , NO_3^- với các cation, cho thấy chúng có những mối quan hệ khác nhau cho mỗi cation có mặt trong nước mưa. Theo kết quả hệ số tương quan đã xây dựng, nhận thấy các anion SO_4^{2-} , NO_3^- và cation Ca^{2+} và NH_4^+ có quan hệ cao nhất với nhau so với toàn bộ các ion khác. Các hệ số này khác nhau theo từng mẫu nước mưa, từng mùa và từng trạm. Do đó, mức độ quan hệ trong hóa nước mưa thông qua hệ số này còn có thể tìm hiểu được nhiều vấn đề khác.

3.3. Đánh giá thành phần làm thay đổi pH nước mưa thông qua tỉ lệ nồng độ đương lượng ion

Theo hệ số tương quan, các thành phần chính làm thay đổi giá trị pH là: SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} và NH_4^+ . Ta biết rằng, các anion mang dấu (-) sẽ làm giảm độ pH và các cation mang dấu (+) nên sẽ làm tăng độ pH. Bảng 8 đưa ra kết quả tỉ lệ đương lượng thành phần đánh giá của năm 2005 là năm có đầy đủ số liệu.

Bảng 8. Tỉ lệ nồng độ đương lượng các thành phần hoá học nước mưa

Stt	Trạm	Mùa mưa 2005				Mùa khô 2005			
		pH	A	B	C	pH	A	B	C
1	Láng	5,66	0,37	1,25	1,63	5,02	0,39	0,31	0,69
3	Vĩnh Yên	5,04	0,32	1,11	1,09	4,42	0,33	1,74	0,97
5	Yên Bái	4,99	0,28	1,47	1,13	4,30	0,35	5,78	0,91
6	Lào Cai	5,31	0,76	1,03	1,29	5,29	1,13	1,38	1,51

Ghi chú: $A = \text{NO}_3^- / \text{nss-SO}_4^{2-}$, $B = \text{NH}_4^+ / \text{nss-Ca}^{2+}$, $C = (\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+}) / (\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$.

Nhận định về tỉ lệ $\text{NO}_3^- / \text{nss-SO}_4^{2-}$, $\text{NH}_4^+ / \text{nss-Ca}^{2+}$, $(\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+}) / (\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$, các thành phần làm thay đổi giá trị pH nước mưa năm 2005 cho ta một số nhận xét sau:

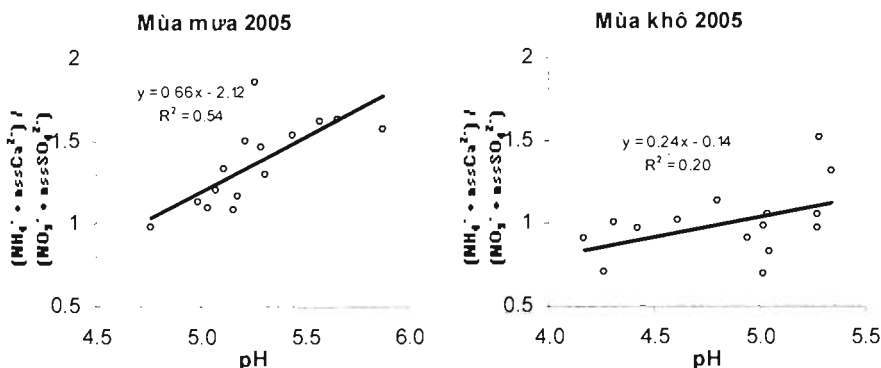
Hầu hết giá trị pH trung bình năm hoặc mùa đều có giá trị pH nhỏ hơn 5,6. Trạm có giá trị pH trung bình tại mùa mưa lớn hơn 5,6 là trạm Láng. Tuy nhiên giá trị pH trung bình năm vẫn nằm dưới mức 5,6. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu 2001 [2].

Giá trị tỉ lệ $\text{NO}_3^- / \text{nss-SO}_4^{2-}$ ở tất cả các trạm đa phần mang giá trị dưới 0,5, chứng tỏ thành phần chính làm giảm giá trị pH nước mưa là nss-SO_4^{2-} (đã loại bỏ phần mang đến từ biển), thành phần này lớn hơn hai lần thành phần NO_3^- . Trạm có giá trị tỉ lệ này gần với giá trị 1 là trạm Lào Cai, vào mùa khô, tỉ lệ này là 1,13; tuy nhiên mùa mưa tỉ lệ là 0,76, tức là nồng độ NO_3^- vào mùa mưa vẫn nhỏ hơn nss-SO_4^{2-} . Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu 2001 [2].

Xét thành phần trung hoà các axit là NH_4^+ và Ca^{2+} , 9/15 trạm có tỉ lệ $\text{NH}_4^+ / \text{nss-Ca}^{2+}$ lớn hơn 1, như vậy thành phần trung hòa chủ yếu lại là ion NH_4^+ . Trạm có giá trị này rất lớn như Yên Bái, đặc biệt vào mùa khô. Các trạm khác tỉ lệ hai thành phần này tương đối bằng nhau ở cả hai mùa.

Nhìn chung, nồng độ đương lượng thành phần cation, thành phần trung hoà axit ($\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+}$) lớn hơn nồng độ đương lượng thành phần anion, thành phần gây axit nước mưa ($\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-}$). Như vậy, giá trị pH thấp có thể còn phụ thuộc nhiều một số thành phần khác ví dụ như các axit hữu cơ mà nghiên cứu này chưa đo lường được.

Tất cả các giá trị tỉ lệ $(\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+})/(\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$ đều có giá trị xấp xỉ 1, thay đổi theo từng mùa, giá trị tỉ lệ này cũng thay đổi tùy từng trạm, dao động từ 0,69 đến 1,85. Xét trên đồ thị, hình 3, xu hướng khi giá trị tỉ lệ $(\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+})/(\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$ càng cao dẫn đến giá trị pH cũng tăng theo.



Hình 4. Quan hệ giữa tỉ lệ đương lượng $(\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+}) / (\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$ và pH

Kết quả cho thấy nhiều trạm nghiên cứu năm 2001 [2] được lựa chọn tiếp tục nghiên cứu năm 2005 có giá trị pH trung bình năm và mùa năm 2005 đều giảm hơn so với kết quả năm 2001.

Trường hợp trạm Yên Bái cho các tỉ lệ $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$, $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$, $(\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+})/(\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$ ở cả hai giai đoạn đều tương đương nhau, không có sự khác biệt.

3.4. Đánh giá diễn biến hiện trạng và xu thế cho biến đổi pH và EC

Theo dõi sự biến đổi pH trong nước mưa, cho thấy:

- Trong một trận mưa pH thường có giá trị lớn hơn ở những mm mưa đầu tiên sau giảm ở những mm mưa giữa trận và lại tăng ở những mm cuối trận mưa.
- Ở cùng một trận mưa, giá trị pH có xu hướng tăng dần theo thời gian: giá trị pH đo tại trạm < giá trị pH đo tại phòng thí nghiệm < giá trị pH đo khi phân tích.
- Giá trị pH đo được ở những trận mưa nhỏ < giá trị pH đo được ở những trận mưa trung bình < giá trị pH đo được ở những trận mưa lớn.
- Trong một trận mưa, độ dẫn điện phản ánh nồng độ ion có mặt trong mẫu nước mưa mang giá trị lớn ở những mm mưa đầu và giảm mạnh ở các mm mưa tiếp sau.
- Ngược với xu hướng của giá trị pH, giá trị độ dẫn điện giảm dần theo thời gian: Giá trị đo tại trạm > giá trị đo tại phòng thí nghiệm > giá trị đo khi phân tích.

Giá trị nồng độ các ion có mặt trong mẫu nước mưa ở các trận mưa nhỏ thường lớn. Số liệu được tính trung bình (số liệu nghiên cứu năm 2004 - 2005) thể hiện trên hình vẽ cho thấy tổng nồng độ ion có mặt trong các mẫu nước mưa nhỏ lớn hơn hai lần tổng nồng độ ion có mặt trong các mẫu nước mưa trung bình và lớn. Tổng nồng độ trung bình ở các trận mưa trung bình lớn hơn tổng nồng độ ion ở các trận mưa lớn nhưng không chênh lệch nhau.

Diễn biến tăng giảm của giá trị pH và độ dẫn điện (đặc trưng tổng lượng khoáng) khẳng định kết luận của nghiên cứu giai đoạn I:

Đồ thị đặc trưng biến đổi giá trị pH trong một trận mưa là đường cong parabol có giá trị cực trị min.

Đồ thị đặc trưng biến đổi giá trị độ dẫn điện trong một trận mưa là đường cong hypebol dương.

Xu thế biến đổi giá trị pH tăng theo thời gian.

Xu thế biến đổi giá trị độ dẫn điện giảm theo thời gian.

Những trận mưa có lượng mưa nhỏ có giá trị pH thấp và tổng nồng độ ion lớn, ngược lại những trận mưa có lượng mưa lớn có giá trị pH cao hơn và tổng nồng độ ion nhỏ hơn.

3.5. Đánh giá diễn biến theo không gian (cho pH và thành phần hóa học nước mưa)

Xu thế số lượng các trận mưa axit đặc biệt là các trận mưa có giá trị pH nhỏ hơn 5 giảm dần theo thời gian kể từ khi pH và EC được ngay tại trạm đến khi mẫu được phân tích (qua 3 chặng đo đạc). Vấn đề này là vấn đề **lí thú** đó là mức độ biến đổi của pH như đã quan sát thấy ở nghiên cứu năm 2001, chúng biến đổi nhanh và đáng kể theo thời gian lưu mẫu [2].

Số trận mưa axit mùa khô bằng 1/4 số trận mưa axit mùa mưa. Nhưng theo tỉ lệ, mùa khô có tỉ lệ mưa axit tương đương với mùa mưa, tương đương 60,2% số trận mưa axit xuất hiện vào mùa khô và 55,9% số trận mưa axit xuất hiện vào mùa mưa.

Với tỉ lệ mưa axit ở hai mùa tương đương như vậy nhưng các trận mưa axit có giá trị pH < 5 của hai mùa lại rất chênh lệch. Tỉ lệ 20,8 % số trận mưa axit ở mùa mưa có giá trị pH < 5, tỉ lệ này xấp xỉ với tỉ lệ nghiên cứu năm 2001 (20,1%). Mùa khô có tỉ lệ 42,3% số trận mưa axit có giá trị pH < 5, tăng hơn so với tỉ lệ của năm 2001(36,1%) [2].

Mùa mưa năm 2001, trạm có tỉ lệ mưa axit nhiều nhất là Yên Bái (76,8%), số trận mưa axit có pH < 5 ở trạm này là 39,9%; Láng 18,2%, số trận mưa axit pH < 5 ở hai trạm này tương ứng là 3,5% và 6,1%.

Mùa khô, Yên Bái có 88,1% số trận mưa axit và có tới 79,7% số trận mưa có pH < 5. Trạm có tỉ lệ mưa axit nhỏ nhất là Láng - 32,4% và số trận mưa axit pH < 5 ở trạm này là 18,9%.

Bảng 9 đưa ra các kết quả đặc trưng trung bình và theo mùa. Những chữ viết tắt trong bảng dưới đây được hiểu: HN: Láng và Hà Đông, YB: Yên Bái, VY: Vĩnh Yên, LC: Lào Cai.

Bảng 9. Kết quả giá trị pH và EC trung bình giai đoạn 2000 – 2001 (I) và giai đoạn 2004 – 2005 (II)

pH	HN		VY	YB		LC	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	HN		VY	YB		LC
	I	II	II	I	II	II		I	II	II	I	II	II
Trung bình	5,75	5,54	4,95	4,91	4,83	5,23	Trung bình	11,14	28,7	22,2	4,91	15,0	14,1
Mùa mưa	5,78	5,66	5,09	5,06	4,95	5,22	Mùa mưa	9,53	24,7	20,5	5,06	12,8	13,0
Mùa khô	5,49	5,00	4,50	4,46	4,23	5,27	Mùa khô	23,64	68,0	33,2	4,46	43,8	23,9

Như vậy, kết quả nghiên cứu diễn biến pH và thành phần hoá học nước mưa ở Bắc bộ ở cả hai giai đoạn nghiên cứu cho thấy tất cả các khu vực thuộc Bắc bộ đã xuất hiện mưa axit.

3.6. Đánh giá theo địa hình

Vị trí các trạm Hà Nội, Vĩnh Yên, Yên Bái, Lào Cai được xếp thứ tự theo hướng gió từ đồng bằng chuyển lên, nằm trong tuyến thung lũng sông Hồng (bắt đầu từ Hà Nội). Các mùa trong năm đều chịu ảnh hưởng của gió Đông, Đông Nam và Tây Bắc. Do nằm dọc theo thung lũng sông Hồng là nơi có trung tâm công nghiệp của kinh tế phía Bắc, có thể là nguyên nhân gây tần suất xuất hiện mưa axit lớn ở các trạm này. Trạm có tỉ lệ mưa axit thấp nhất là Láng, có pH trung bình mùa mưa lớn hơn 5,6. Trạm này có địa hình đồng bằng (độ cao thấp nhất). Giá trị pH ở trạm này khác biệt rõ ràng vào hai mùa, và có nồng độ thành phần hóa học nước mưa cao nhất toàn khu vực miền Bắc.

Trạm Vĩnh Yên là trạm chuyển tiếp giữa vùng đồng bằng và vùng núi Việt Bắc, cả hai mùa đều chịu ảnh hưởng của gió Đông và Đông Nam thổi từ thung lũng sông Hồng. Trạm có tần suất xuất hiện mưa axit lớn, đặc biệt là các trận mưa có pH nhỏ hơn 5. Do ở vị trí cửa ngõ đón gió từ đồng bằng sông Hồng và nằm rất gần với địa hình đồng bằng, nên ngoài sự xuất hiện các trận mưa mang tính axit với tần suất lớn, tổng nồng độ thành phần hóa học nước mưa ở trạm cũng rất lớn, chỉ đứng sau trạm Láng đặt tại Hà Nội.

Trạm Yên Bái xuất hiện mưa axit nhiều nhất vùng miền Bắc. Vị trí trạm này được đặt để nghiên cứu về hiệu ứng địa hình (chủ yếu cho gió) nên động thái của gió (chất thổi) đều làm ảnh hưởng đến pH và thành phần hoá học nước mưa. Từ tọa độ của ba trạm Vĩnh Yên, Yên Bái vào Lào Cai cho thấy, Yên Bái (tọa độ 104°52Đ, 21°42B) ngoài đón khối không khí phát thải từ đồng bằng sông Hồng, còn có những ảnh hưởng phát thải khí tại chỗ như Việt Trì, Lâm Thao, Bãi Bằng (tọa độ 105°25Đ, 21°18B) và Vĩnh Yên (105°36Đ, 21°18B) trên đường đi dọc theo thung lũng sông Hồng đi lên phía bắc. Theo dõi tiếp tuyến của 4 trạm này nhiều hơn nữa có thể cho thấy những khác biệt và có thể phân biệt rõ hơn nguyên nhân gây mưa axit tại Yên Bái (với tần suất 75% trận mưa có giá trị pH < 5 trong thời gian nghiên cứu (2001-2005)).

Trạm có tỉ lệ mưa axit thấp thứ hai sau trạm Láng là Lào Cai, là trạm nằm ở vị trí cao, xa nhất tuyến, và là vị trí có gió thổi sang Trung Quốc. Lưu ý rằng trong tất cả các trạm khí tượng ở khu vực xung quanh trạm Lào Cai, thì trạm Lào Cai có độ cao là thấp nhất (99 m) và nằm trong một thung lũng. Một vấn đề hợp lí chính là việc xuất hiện mưa axit tại mùa mưa ở trạm Lào Cai nhiều hơn vào mùa khô, khi mà vào mùa mưa, trạm này chịu ảnh hưởng nhiều gió mùa Đông Nam thổi từ đồng bằng Sông Hồng. Đây là một vấn đề **lí thú** trong nghiên cứu về bản chất hóa học nước mưa. Nếu có điều kiện hơn nữa, nên đặt một trạm mới ở khu vực này và có độ cao cao hơn có thể bao quát hơn nữa về hướng gió. Về tổng nồng độ tải lượng ion (tổng khoáng hóa) ở các trạm này khá cao và nhưng xu thế giảm dần theo tuyến tức là lớn nhất ở Hà Nội, Vĩnh Yên, giảm bớt ở trạm Yên Bái và nhỏ nhất ở trạm Lào Cai.

4. KẾT LUẬN

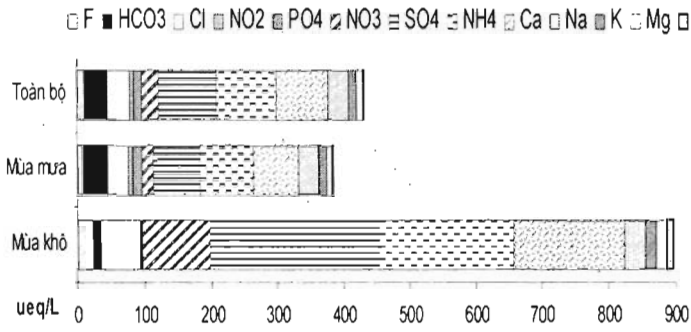
Yên Bái có tần suất xuất hiện mưa axit cao nhất và Láng có tần suất xuất hiện mưa axit thấp nhất.

Các trạm Láng, Vĩnh Yên có tổng nồng độ hóa nước mưa trung bình một trận mưa lớn nhất, đặc biệt vào mùa khô.

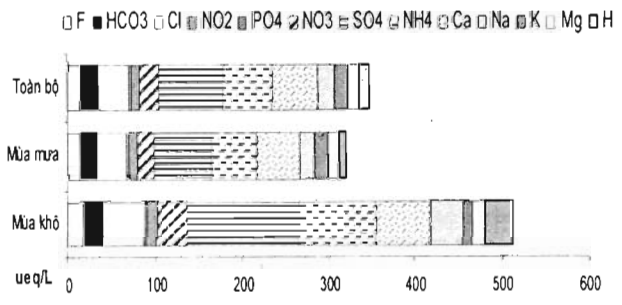
Giá trị pH trung bình một trận mưa ở hệ trạm này đều mang tính axit (pH < 5,6), một số trận mưa có giá trị pH trung bình nhỏ hơn 5 là các trạm Yên Bái, Vĩnh Yên, trạm có giá trị pH xấp xỉ 5,6 là Láng.

Xu thế biến đổi pH phụ thuộc rất nhiều vào vị trí đặt trạm monitoring, đặc điểm địa hình, khí hậu (đặc biệt là gió), điều kiện phát triển đô thị và công nghiệp.

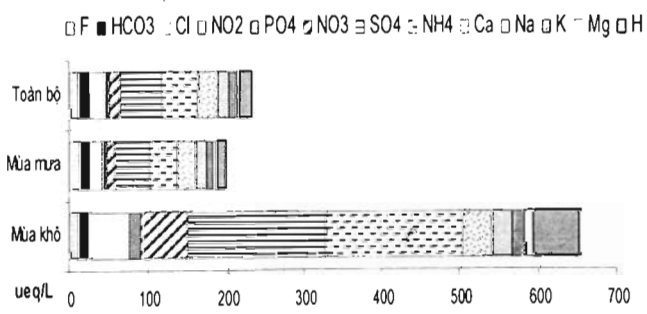
Xu thế về nồng độ tổng lượng ion có mặt trong nước mưa cũng tương tự. Đặc biệt tại những vị trí như trạm Láng, Vĩnh Yên, việc tiếp nhận khối không khí trên cao từ Trung Quốc (gió mùa) hoặc từ biển Đông thổi theo thung lũng sông Hồng kết hợp với khối phát thải từ khu vực Đông Bắc, đồng bằng sông Hồng (khu vực tam giác phát triển phía Bắc) là nguyên nhân gây ra các trận mưa ở đó có độ tổng ion cao



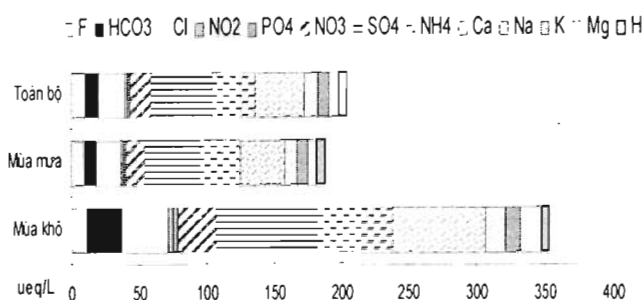
Hình 5. Nồng độ trung bình trạm Láng (µeq/l)



Hình 6. Nồng độ trung bình trạm Vĩnh Yên (µeq/l)



Hình 7. Nồng độ trung bình trạm Yên Bái (µeq/l)



Hình 8. Nồng độ trung bình trận trạm Lào Cai (µeq/l)

Việc đánh giá axit theo giá trị pH và các mối liên quan hóa học ở đây chỉ thuần túy mang nghĩa axit hay không khi bàn về bản chất, nhưng ngược lại nếu tính giá trị tổng lượng ion (nồng độ) của mưa mang xuống mặt đất lại có tầm quan trọng kiểu khác. Có thể nói, các chất này khi rơi xuống làm cho ý nghĩa nước mưa là nguồn dinh dưỡng trong nông nghiệp hay sử dụng làm nguồn nước sinh hoạt, hoặc về sự ăn mòn hóa học các công trình của xã hội thì cần nghiên cứu sâu hơn nữa.

Qua so sánh với các kết quả nghiên cứu giai đoạn I (2000 - 2001), kết quả nghiên cứu giai đoạn II (2004 - 2005) có xu thế giá trị pH giảm (thấp hơn), giá trị nồng độ tổng ion trong nước mưa tăng (cao hơn). Từ đó có thể thấy rằng, nước mưa ở vùng Bắc Bộ ngày càng “ô nhiễm” hơn so với trước đây (nồng độ các ion trong nước mưa xuất hiện cao hơn).

Hiện nay, nghiên cứu về mưa axit của Viện Công nghệ Môi trường mới chỉ hoàn thành được phần lí luận và áp dụng vào thực tiễn phương pháp đánh giá diễn biến về hóa nước mưa. Vì vậy để có thể tiếp tục cho hướng đi này, cần cấp thiết triển khai tiếp tục về những nghiên cứu đi sâu vào ba hướng sau đây:

- Xây dựng một ngân hàng đề tài, chương trình và số liệu về chất lượng không khí, lắng axit dựa trên kho số liệu đã có và sẽ có nếu như chương trình trạm monitoring trong tương lai đưa vào vận hành.
- Nghiên cứu và phát triển các phương pháp và công nghệ cho việc lấy mẫu, đo lường, monitoring, phân tích và mô hình hóa để nâng cao hiểu biết về tính tiền chất của ô zon, sự tạo thành ô zon, vận chuyển ô zon, các tương tác của ô zon với những chất lắng axit khác v.v.
- Các nghiên cứu liên quan đến Kiểm kê, Mô hình hóa, Phân tích và monitoring các chất gây lắng axit và triển khai mô hình dự báo phục vụ cảnh báo cũng như kiểm soát lắng axit.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Hồng Khánh - Giám sát môi trường nền không khí và nước - Lí luận và thực tiễn áp dụng ở Việt Nam, Nhà Xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2003.
2. Nguyễn Hồng Khánh - Đánh giá diễn biến mưa axit ở Miền Bắc Việt Nam, Nhà Xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2005.
3. Báo cáo tổng kết đề tài độc lập cấp Nhà nước - Nghiên cứu, đánh giá hiện trạng, dự báo xu thế diễn biến và đề xuất các giải pháp kiểm soát mưa axit ở miền Bắc Việt Nam- từ Ninh Bình trở ra, Viện Công nghệ môi trường, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 2007.

SUMMARY

The paper aims to present research methods, results and assessment for wet deposition nature (rainwater chemistry) influenced by local emission, spreading from Hanoi – Vinh Yen – Yen Bai – to Lao Cai. Research results are a part of those from 15 stations in the North of Vietnam in five years (2000 - 2005). Finally, in this paper, arguments on methods for rain water chemistry assessment and their application are discussed.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 22 tháng 4 năm 2009

Viện Công nghệ môi trường,

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam