

NGHIÊN CỨU SỰ TÍCH LŨY KIM LOẠI NẶNG As, Cd, Pb VÀ Hg TỪ MÔI TRƯỜNG NUÔI TỰ NHIÊN LÊN NHUYỄN THỂ HAI MÀNH VỎ

PHẠM KIM PHƯƠNG, NGUYỄN THỊ DUNG, CHU PHẠM NGỌC SƠN

I. MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, vấn đề an toàn thực phẩm và ảnh hưởng của kim loại nặng đến sức khỏe con người được quan tâm nghiên cứu rất nhiều.

Đã có những công trình nghiên cứu của các tác giả về sự tích lũy của kim loại nặng trên rau, cây ăn trái và trên các loài thủy hải sản [1, 4]. Kết quả cho thấy kim loại nặng được tích lũy với mức độ khác nhau tùy theo đặc điểm sinh thái của sinh vật sống.

Tuy vậy, còn ít công trình nghiên cứu về mối quan hệ giữa hàm lượng kim loại trong bùn đáy và môi trường sống chung quanh, các dạng tồn tại của chúng với khả năng tích lũy lan truyền các kim loại trong các loài nhuyễn thể hai mảnh vỏ trong điều kiện nuôi tự nhiên tại các bãi nuôi [3].

Đặc tính sinh học của loài nhuyễn thể hai mảnh vỏ là sống đáy và ăn lọc. Nhuyễn thể không kén chọn thức ăn nhưng lại kén chọn kích thước của thức ăn; với kích thước của thức ăn $\geq 4 \mu\text{m} - 10 \mu\text{m}$ qua hệ thống lọc của mang rồi xuống bộ phận tiêu hóa. Thức ăn của chúng là các chất phù du, tảo, mùn bã hữu cơ lơ lửng trong nước và phiêu sinh thực vật

Như vậy sự hấp thụ và tích lũy kim loại nặng của nhuyễn thể có thể từ những thành phần khác nhau trên. Do đó cần phải nghiên cứu sự phân bố các kim loại có trong nước, bùn, chất lơ lửng trong nước và thành phần của bùn đáy, từ đó đánh giá được nguy cơ lan truyền kim loại nặng từ những thành phần nào của môi trường sống lên các loài nhuyễn thể. Mục tiêu của công trình nghiên cứu này nhằm làm sáng tỏ các vấn đề nêu trên cũng như nhận diện qui luật tích lũy kim loại As, Cd, Pb và Hg trong con nghêu (*meretrix lyrata*) trong môi trường nuôi tự nhiên tại các bãi nuôi xã Cần Thạnh, huyện Cần Giờ thành phố Hồ Chí Minh đây là vùng cửa sông của hệ thống sông chảy qua các vùng công nghiệp Sài Gòn - Đồng Nai có khả năng ô nhiễm kim loại nặng cao.

II. THỰC NGHIỆM

1. Lấy mẫu nghiên cứu

Mẫu bùn đáy, nước, con nghêu được lấy tại khu vực nuôi nghêu Cần Thạnh- Cần Giờ lúc thủy triều xuống tại 4 vị trí khác nhau trong khu vực nuôi ở độ sâu 20 cm so với mặt nước. Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu theo TCVN 6663-1-2002

2. Phương pháp phân tích

Các mẫu nước, bùn, thịt nghêu được xử lí và vô cơ hoá trước khi đem phân tích kim loại nặng As, Cd, Pb và Hg theo phương pháp AOAC 986.15, AOAC 971.21, 972.23.

Phương pháp tách chiết lần lượt với các hoá chất khác nhau để xác định kim loại nặng ở các dạng liên kết trong bùn đáy [1].

Các kim loại được xác định trên thiết bị Quang phổ phát xạ Plasma (ICP – Perkin – Elmer 5300) và hấp thụ nguyên tử (AAS) với lò graphit (GBC- Avanta của Úc). Các loại hóa chất sử dụng cho phân tích là loại tinh khiết của các hãng Prolabo, Merck kèm theo các chứng nhận chất lượng. Các mẫu được phân tích tại 05 điểm lấy mẫu, mỗi mẫu đều phân tích 04 lần độc lập nhau. Kết quả cuối cùng được xử lý thống kê.

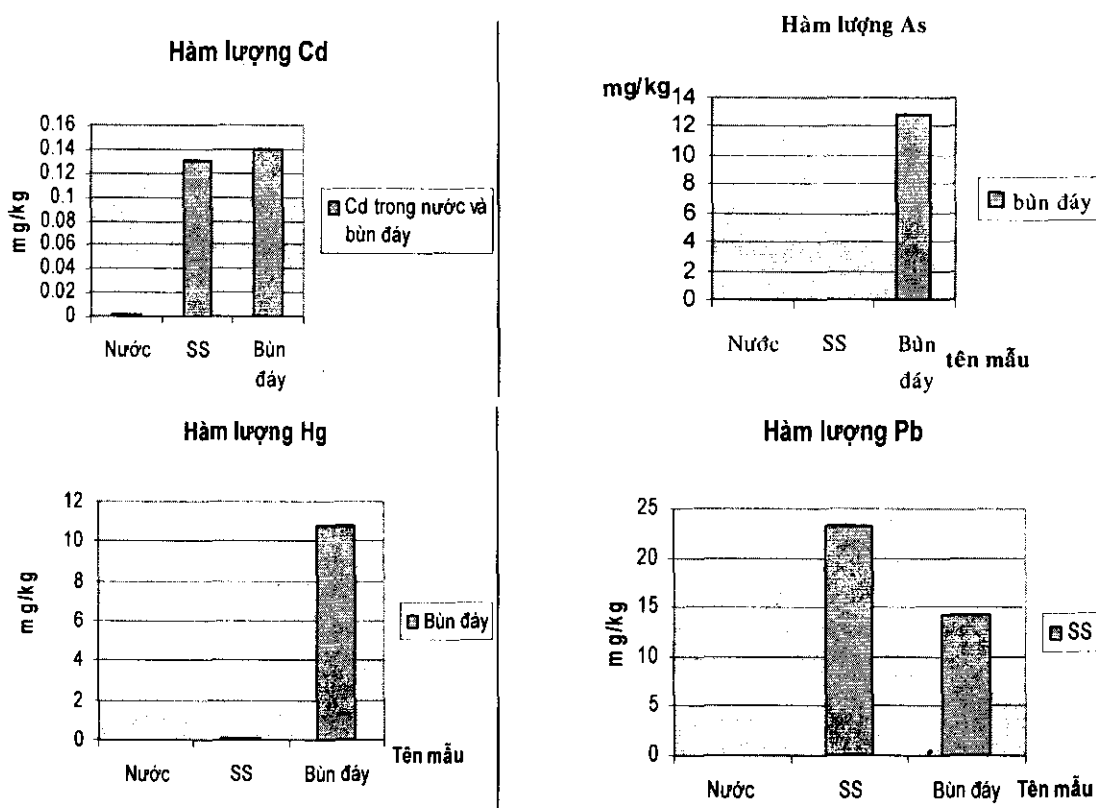
III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Sự phân bố kim loại nặng trong môi trường nuôi nghêu

Các kết quả phân tích hàm lượng kim loại nặng As, Cd, Pb và Hg trong môi trường bãi nuôi nghêu Cần thành Cần Giờ được trình bày trong bảng 1 và hình 1.

Bảng 1. Sự phân bố kim loại nặng trong môi trường khác nhau

Kim loại	đơn vị	Nước	Chất rắn lơ lửng	Bùn đáy	Giới hạn phát hiện của máy
As	mg/kg	0,031	0,06	12,800	5.10^{-4}
Cd	mg/kg	0,001	0,13	0,140	5.10^{-4}
Pb	mg/kg	0,003	23,3	14,310	5.10^{-4}
Hg	mg/kg	< 0,0005	0,07	10,820	5.10^{-3}



Hình 1. So sánh kim loại nặng trong các thành phần của môi trường nuôi

Từ các kết quả phân tích trên cho thấy kim loại nặng As, Cd, Pb và Hg tồn tại trong môi trường nuôi tại bãi nuôi tự nhiên hầu như ở tất cả các thành phần khác nhau: nước, chất rắn lơ lửng, bùn đáy. Tuy vậy, sự phân bố của các kim loại trong các thành phần này không đồng đều, cụ thể trong nước hàm lượng của chúng rất nhỏ, trong chất rắn lơ lửng (SS) cao hơn so với trong nước, đặc biệt hàm lượng Pb cao nhất (23,3 mg/kg) so với trong bùn đáy (14,4 mg/kg) trong khi đó Cd trong chất rắn lơ lửng gần bằng với hàm lượng Cd có trong bùn đáy.

Trong bùn đáy thì sự tích lũy các kim loại nặng kể trên thể hiện rất rõ và nồng độ của chúng tăng lên gấp trăm lần so với nước và chất rắn lơ lửng.

Số liệu này một lần nữa khẳng định phần lớn kim loại nặng được sa lắng ở các lớp trầm tích, bùn đáy và phù hợp với các nghiên cứu của các tác giả trước đây [5].

Để làm rõ câu hỏi kim loại nặng trong bùn đáy có thể tồn tại ở những pha hoá học nào? và có khả năng di động trao đổi dễ đi vào môi trường nước hay không? các thí nghiệm khác nhau xác định một số đặc trưng hoá lý và sự phân bố của kim loại nặng trong các pha đã được tiến hành. Kết quả được trình bày trong bảng 2 và 3.

Bảng 2. Một số đặc trưng hoá lý của bùn đáy

Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả
pH		7,8 - 8,1
Axit Humic	mg/kg	170,7
Axit fulvic	mg/kg	232,8
Thành phần cơ giới		
Cát > 0,1 mm	%	94,6
0,1 - 0,005 mm		3,7
< 0,005 mm		1,7

Bảng 3. Các dạng tồn tại của kim loại nặng As, Cd, Pb và Hg trong bùn đáy ở các pha

Kim loại	Kim loại tổng số		Pha carbonat		Pha Fe-Mn oxid		Pha hữu cơ		Pha còn lại	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
As	12,8	100	0,06	0,47	0,8	6,25	1,35	10,55	10,60	82,73
Hg	10,80	100	kph	0,0	kph	0,0	0,1	0,93	10,70	0,93
Cd	0,14	100	kph	0,0	kph	0,0	0,001	0,0	0,139	0,0
Pb	14,30	100	kph	0,0	4,40	30,8	5,70	39,9	4,20	70,7

Các số liệu phân tích được trình bày trong bảng 2 và 3 chỉ ra rằng kim loại nặng As, Cd, Pb và Hg đều có mặt trong bùn đáy và sự phân bố trong từng pha đối với mỗi kim loại như sau:

- As phân bố trong tất cả các pha (carbonat (0,47%), Fe-Mn oxid (6,25%) và hữu cơ (10,55%) và pha còn lại (không di động : residue) : 82,73%)

- Cd chỉ tồn tại trong pha hữu cơ và pha khoáng nhưng rất nhỏ còn lại không di động (gần 99,28%).

- Pb tồn tại chủ yếu ở pha oxid Fe-Mn (30,8%) và pha hữu cơ (39,9%) và pha còn lại là: 29,37%.

- Hg chỉ phát hiện được ở pha hữu cơ (0,93%) và pha không di động (99,07%).

Những kết quả phân tích với các mẫu lấy ở địa điểm khác nhau tại bãi nuôi nghêu Cần Thạnh Cần Giờ (không chỉ ra ở đây) cho thấy các kim loại không khác biệt về nồng độ, chúng tỏ kim loại nặng phân tán khá đồng đều trong các bãi nuôi tự nhiên, không có hiện tượng ô nhiễm cục bộ.

Các số liệu phân tích về các dạng tồn tại chỉ ra rằng trong khi các kim loại As, Cd, Hg nằm phần lớn ở pha không di động là các pha liên kết với oxid, cacbonat, hữu cơ và khoáng còn lại thì riêng Pb có phần di động hơn tập trung ở pha hữu cơ và pha pha liên kết với oxid Fe-Mn.

Hàm lượng dạng hòa tan trong nước của kim loại nặng Cd, Pb, As và Hg rất nhỏ, như vậy có thể nói sự di động kim loại nặng từ trong bùn bãi nghêu vào trong nước hầu như không đáng kể. Trong số các kim loại nặng được nghiên cứu, thì As có mặt trong nước ở nồng độ cao hơn so với các kim loại khác (3,0 µg/kg). Có hiện tượng này có thể là do pH môi trường nước. Tại bãi nghêu pH nước đo được dao động trong khoảng 7,6 – 8,1 và theo tính chất của As thì ở pH kiềm, các hợp chất của As sẽ linh động hơn, ngược lại các kim loại khác như Pb, Cd, Hg không linh động trong môi trường kiềm, do đó chúng hầu như ở dạng không hoà tan.

Sự phân bố kim loại As, Cd, Pb, Hg trong bùn đáy quy luật như sau:

Pha khoáng > pha hữu cơ > pha Fe-Mn oxid > pha Cacbonat > pha hòa tan trong nước

Như vậy kim loại nặng trong bùn bãi nghêu chủ yếu ở *dạng không di động* trong pha khoáng sau đó đến pha hữu cơ, pha oxid Fe-Mn và carbonat là rất ít.

Theo các nghiên cứu của các tác giả A.M.Ure, C.M.Davidson và R.P.Thomas [5] thì pha cacbonat và oxid Fe-Mn là hai pha có thể trao đổi kim loại được với môi trường tùy theo các điều kiện về pH.

Kim loại nặng trong pha hữu cơ với chất mùn, chủ yếu là axit Humic và Fulvic là rất đáng quan tâm vì chất mùn cũng là nguồn thức ăn của nhuyễn thể do đó kim loại nặng trong pha này có thể dẫn đến sự tích lũy của chúng trong con nghêu.

2. Tích lũy kim loại nặng As, Pb, Cd, Hg trong nghêu

Các kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong thịt nghêu và ruột nghêu được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4. Sự tích lũy kim loại nặng trong con nghêu

Kim loại	đơn vị	Trong thịt nghêu	Trong ruột nghêu
As	mg/kg	1,500	1,710
Cd	mg/kg	0,065	0,190
Pb	mg/kg	0,041	0,130
Hg	mg/kg	0,006	0,007

Kết quả cho thấy trong thịt nghêu và ruột nghêu đều có chứa tất cả 4 kim loại nặng nghiên cứu, trong đó ở ruột hàm lượng kim loại đều lớn hơn so với ở thịt.

Tùy thuộc vào từng kim loại mà sự phân bố này có khác nhau. Hg và As tìm thấy trong thịt nghêu và ruột nghêu gần như nhau; chứng tỏ sau khi đi vào đường tiêu hoá (ruột) hai kim loại này nhanh chóng di chuyển vào thịt nghêu và tích lũy ở đó.

Ngược lại Cd và Pb chủ yếu vẫn ở trong ruột nghêu và di chuyển một phần rất nhỏ sang thịt nghêu

Các số liệu phân tích cho thấy Cd và Pb trong ruột nghêu **cao hơn khoảng 3 lần** so với trong thịt nghêu. Như vậy có nghĩa là hai kim loại nặng Cd, Pb dễ tích tụ, ít di động, khả năng đào thải cũng rất kém và do đó có tính độc cao.

Trong số các kim loại nặng nghiên cứu thì As được tích lũy nhiều nhất trong nghêu, và là nguyên tố duy nhất không chỉ phát hiện thấy cả trong nước, chất lơ lửng, lẫn trong bùn đáy mà còn phân bố trong tất cả các pha hoá học của bùn. Do đó sự lan truyền và tích lũy As với lượng lớn hơn các kim loại nặng khác trong con nghêu cũng là điều rất dễ hiểu.

Ngược lại, trong khi Pb trong nước ở hàm lượng rất nhỏ (0,003 mg/l), thì trong chất lơ lửng và bùn đáy đều lại rất cao. Do đó có thể thấy rằng Pb tích lũy trong con nghêu chủ yếu từ các chất lơ lửng và pha hữu cơ của bùn tức là từ các chất mùn.

Một điều đáng chú ý là tuy hàm lượng Cd trong các thành phần môi trường là thấp nhất so với các kim loại khác, nhưng sự tích lũy của kim loại Cd trong con nghêu lại khá rõ rệt thậm chí cao hơn cả Pb (bảng 4). Từ các số liệu trên cho thấy ngay cả khi kim loại trong môi trường ở nồng độ rất thấp (dạng vết) chúng cũng có thể tích lũy trong sinh vật sống ở những mức độ khác nhau.

IV. KẾT LUẬN

Đã xác định được dạng của các kim loại nặng As, Cd, Pb và Hg trong bùn đáy và sự phân bố của chúng trong môi trường nuôi tự nhiên. Tùy theo đặc tính của từng kim loại mà hàm lượng của chúng sẽ thay đổi. Quy luật chung phân bố của kim loại trong các pha của bùn đáy như sau:

Pha khoáng > pha hữu cơ > pha Fe-Mn oxid > pha Cacbonat > pha hòa tan trong nước

Kim loại nặng tích lũy trong con nghêu và sự di chuyển của chúng phụ thuộc vào từng kim loại. As tích lũy nhiều nhất trong cả thịt nghêu và ruột nghêu, sau đó là Cd và Pb. Cd và Pb tích lũy ở trong ruột nhiều hơn so với trong thịt, ngược lại As và Hg phân bố đồng đều cả trong ruột lẫn trong thịt nghêu. Điều đó chứng tỏ khả năng lan truyền của hai nguyên tố As, Hg là mạnh hơn.

Cd là nguyên tố mà tuy nồng độ trong môi trường rất thấp, nhưng chúng cũng có khả năng tích lũy rất rõ trong con nghêu. Điều đó chứng tỏ kim loại Cd rất nhạy cảm với con nghêu.

Khả năng lan truyền kim loại nặng từ môi trường nuôi lên con nghêu chủ yếu từ các chất lơ lửng, từ nước và các chất mùn, bã hữu cơ trong bùn đáy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.M.C.M.Davidson and R.P. Thomas - Single and Sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment, Quality Assurance for Environment Analysis, Elsevier Science (1995),

2. AOAC: 971-21, 986.15, 972.23 - Phương pháp phân tích kim loại nặng trong thực phẩm.
3. Dennis A. Apeti, Larry Robinson and Elijah Johnson - Relationship between heavy metals concentration in the American Oyster (*Crassostrea virginica*) and metal levels in the water column and sediment in Apalachicola Bay, Florida, American journal of Environmental Science 1 (2005) 179-186.
4. Joanna Kozuch, Janusz Pempkowiak - Comparison of Cadmium uptake from food and seawater by the blue mussel, National Scientific committee on Oceanic Research PAS, 1994, pp. 33-40.
5. Pham Kim Phuong, Chu Pham Ngoc Son, J. J. Sauvan, J. Tarradellas - Contamination by PCBs, DDTs, and heavy metals in sediments of Ho Chi Minh City's Canals Viet Nam, Bull Environ. Contam. Toxicology, 1998, pp. 60-347-354.
6. V. Yumá Devil - Bioaccumulation and metabolic Effect of Cadmium on Marine fouling destined Bivalve, *Mytilopsis sallei* (recluz), Arch Environ. Contam. Toxicology 31 (1996) 47-53.

SUMMARY

TO STUDY ACCUMULATION OF HEAVY METALS As, Cd, Pb, AND Hg IN BIVALVES FROM NATURAL ENVIRONMENT

The aim of this study is to assess the relationship between concentration of heavy metals (Cd, Pb, As, Hg) in the soft tissue of mussel and elemental contents in the surrounding environment such as water column, suspended solid (SS), sediment in Can Thanh bay of Can Gio province of Ho Chi Minh City. The results indicated heavy metals in the water is lowest with content 5.1 ppb for Pb, 13.6 ppb for As, 1.2 ppb for Cd and Hg not found. Heavy metals in the suspended solid are higher than heavy metals in the water and especially of Pb in suspended solid higher than content of Pb in sediment (23.3 ppm for SS and 14.4 ppm for sediment). Bioavailability of heavy metals in sediment also indicated that distribution of heavy metals in organic - sulphide phase higher than other phase (carbonate, water phase). These observations confirmed the fact that metals in the suspended solid and organic - sulfide phase are more bioavailable to mussels and they more accumulate metals than other species. However the distribution of metals in body of mussels is not similar, concentrations of Cd and Pb in the digestive system are higher than those in the soft tissue.

Therefore bivalve can be used as good indicators of heavy metals in the aquatic system.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 15 tháng 4 năm 2006

Phạm Kim Phuong,

Trung tâm dịch vụ phân tích thí nghiệm Tp Hồ Chí Minh.

Nguyễn Thị Dung, Chu Phạm Ngọc Sơn,

Viện Công nghệ Hóa Học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.