

ANALYZING CHEMICAL SPECIATION AND EVALUATING POLLUTION RISK OF CHROMIUM IN SOILS IN A Pb/Zn MINING AT HICH VILLAGE, IN THAI NGUYEN PROVINCE

Vuong Truong Xuan^{1*}, Mai Thi Van Anh²

¹TNU - University of Science, ²Yen Dung 1 high school – Yen Dung district- Bac Giang province

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 09/01/2023	To assess the contamination risk of heavy metals, it is necessary to base on the concentrations of their chemical forms. Topsoil samples in the dumping site and fields located near the dumping site of the Pb/Zn mine at Hich village, in Thai Nguyen province, were collected to analyze the total concentration and chemical form of Cr in soil samples. Five chemical fractions of Cr in soil were extracted according to the Tessier sequential extraction procedure, and the concentration of Cr was analyzed by inductive plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results showed that Cr existed in the tailing sample in the sequence of residual fraction (F5) > carbonate fraction (F2) > Fe/Mn oxide fraction (F3) > organic matter bound fraction (F4) > exchangeable fraction (F1), while for farming soil samples, Cr was mainly distributed in the order F2 > F5 > F3 > F4 > F1. According to the ICF index, the Cr concentration in the tailing samples was below low risk, while the field soil samples were mainly at low and high-risk levels. According to the RAC code, most of the tailing soil samples had low-risk RAC values, while almost farmland samples had high-risk and very high-risk RAC values.
Revised: 27/02/2023	
Published: 28/02/2023	
KEYWORDS	
Heavy metal	
Sequential extraction procedure	
Cr's concentration	
Pollution risk	
Dumping soil	

PHÂN TÍCH DẠNG HÓA HỌC VÀ ĐÁNH GIÁ NGUY CƠ Ô NHIỄM CỦA CROM TRONG ĐẤT Ở KHU VỰC MỎ Pb/Zn LÀNG HÍCH, TỈNH THÁI NGUYÊN

Vương Trường Xuân^{1*}, Mai Thị Vân Anh²

¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên, ²Trường THPT Yên Dũng 1 – huyện Yên Dũng - tỉnh Bắc Giang

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 09/01/2023	Để đánh giá mức độ rủi ro ô nhiễm của các kim loại nặng cần dựa trên nồng độ các dạng hóa học của chúng. Các mẫu đất tầng mặt ở khu vực bãi thải và đất ruộng ở gần khu vực bãi thải của mỏ Pb/Zn làng Hích, tỉnh Thái Nguyên đã được thu thập để phân tích nồng độ tổng số và dạng hóa học của Cr trong đất. Năm dạng hóa học của Cr trong đất đã được tiến hành chiết theo quy trình chiết liên tục Tessier và nồng độ của Cr được phân tích bằng phương pháp quang phổ khối Plasma cảm ứng (ICP-MS). Các chỉ số mã đánh giá mức độ rủi ro (RAC) và yếu tố ô nhiễm cá nhân (ICF) đã được sử dụng để đánh giá mức độ rủi ro và nguy cơ ô nhiễm môi trường của Cr trong các mẫu đất nghiên cứu. Kết quả cho thấy Cr tồn tại trong các mẫu đất bãi thải ở dạng cặn dư (F5) > dạng cacbonat (F2) > dạng oxit Fe/Mn (F3) > dạng liên kết với chất hữu cơ (F4) > dạng trao đổi (F1), trong khi đó với các mẫu đất ruộng thì Cr chủ yếu phân bố theo thứ tự F2 > F5 > F3 > F4 > F1. Theo chỉ số ICF, nồng độ Cr trong các mẫu đất bãi thải ở dưới mức rủi ro thấp, trong khi các mẫu đất ruộng chủ yếu ở mức rủi ro thấp và cao. Theo RAC, các mẫu đất bãi thải đều có giá trị RAC ở mức rủi ro thấp, trong khi hầu hết các mẫu đất ruộng đều có giá trị RAC ở mức rủi ro cao và rất cao.
Ngày hoàn thiện: 27/02/2023	
Ngày đăng: 28/02/2023	
TỪ KHÓA	
Kim loại nặng	
Quy trình chiết liên tục	
Nồng độ Cr	
Nguy cơ ô nhiễm	
Đất bãi thải	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7215>

* Corresponding author. Email: xuanvt@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Ô nhiễm kim loại nặng (KLN) đã được xác định là mối đe dọa toàn cầu kể từ khi cuộc cách mạng công nghiệp trên thế giới bắt đầu. Các KLN gây nguy hiểm nghiêm trọng cho sức khỏe và môi trường do độc tính tự nhiên của chúng khi xảy ra ô nhiễm [1]. Nguyên nhân chính gây ô nhiễm là do sự thải ra một lượng lớn các KLN vào môi trường gây ra bởi các ngành công nghiệp khai khoáng, mạ điện, luyện kim, phân bón, thuốc trừ sâu, thuốc da, giấy và điện tử [2]. Các kim loại nặng không bị phân hủy bởi các quá trình phong hóa trong tự nhiên, vì vậy nồng độ của chúng được tích tụ và tăng lên theo thời gian, làm thay đổi tính chất của đất và giảm thiểu khả năng cung cấp chất dinh dưỡng cho các hoạt động sinh học [3]. Đặc biệt, các kim loại này có thể lan truyền theo chuỗi thức ăn và tích lũy gây tác hại nghiêm trọng tới sự phát triển của động thực vật và đặc biệt là tới sức khỏe của con người [4], [5].

Một số KLN trong đó có Crom đóng vai trò là khoáng chất quan trọng trong sự phát triển của động thực vật, tuy nhiên khi ở nồng độ cao các kim loại này có thể gây độc đối với động thực vật và con người [6]. Các kim loại bao gồm Cr, Ni, As và Cd được xếp vào nhóm các chất gây ung thư nhóm 1 [4]. Việc tiếp xúc với các kim loại này trong một thời gian dài sẽ làm tăng nguy cơ mắc các loại ung thư khác nhau [4]. Vì vậy, việc phân tích hàm lượng và đánh giá mức độ ô nhiễm của các kim loại nặng trong đất là rất quan trọng. Để hiểu rõ và đánh giá chính xác cần dựa trên nồng độ các dạng liên kết của các kim loại nặng [7]. Quy trình chiết liên tục Tessier đã và đang được áp dụng phổ biến để phân tích dạng liên kết của kim loại nặng [8]–[10].

Khu vực mỏ Pb/Zn làng Hích, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên là khu vực có mức độ ô nhiễm kim loại Pb, Zn và Cd ở mức rất cao so với giới hạn cho phép của Bộ Tài nguyên và Môi trường Việt Nam. Sự ô nhiễm này đã được báo cáo trong một số công trình nghiên cứu gần đây [8], [9], [11]. Tuy nhiên, các nghiên cứu trên mới chỉ tập trung phân tích các nguyên tố Pb, Zn và Cd trong các mẫu đất ở khu vực này nhưng chưa nghiên cứu về dạng hóa học của Crom trong đất ở khu vực bãi thải của mỏ Pb/Zn làng Hích. Vì vậy, nghiên cứu này tiến hành phân tích nồng độ các dạng hóa học của Cr và đánh giá mức độ rủi ro ô nhiễm dựa trên yếu tố ô nhiễm cá nhân (ICF) và mã đánh giá mức rủi ro (RAC) để góp phần có đầy đủ số liệu về hàm lượng Cr trong đất và đánh giá mức độ rủi ro và nguy cơ ô nhiễm Cr ở trong các mẫu đất ở khu vực nghiên cứu này sau khi mỏ Pb/Zn làng Hích đã ngừng khai thác và xả thải vào năm 2018.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Mẫu phân tích



Hình 1. Địa điểm lấy mẫu đất ở khu vực bãi thải mỏ Pb/Zn làng Hích

Các mẫu đất được phân tích là các mẫu đất được thu thập ở tầng mặt ở độ sâu $0 \div 20$ cm theo tiêu chuẩn TCVN 7538 - 2 : 2005. Tổng số 12 mẫu đất bao gồm 5 mẫu đất bãi thải và 7 mẫu đất ruộng đã được lấy ở khu vực bãi thải của mỏ chì kẽm làng Hích, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên ($21^{\circ}43.401'N$; $105^{\circ}51.276'E$) vào tháng 11 năm 2018. Địa điểm lấy các mẫu đất nghiên cứu được mô tả ở Hình 1. Năm mẫu đất bãi thải được lấy theo vị trí của 4 đỉnh của hình chữ nhật và giao điểm của 2 đường chéo để đảm bảo đại diện cho khu vực lấy mẫu ruộng của bãi thải và được kí hiệu là M1- M5. Bảy mẫu đất ruộng được lấy theo 4 bốn góc của hình chữ nhật của ruộng và giao điểm của hình chữ nhật, sau đó trộn đều làm mẫu đại diện và được kí hiệu là R1- R7). Các mẫu đất ruộng được lấy theo thứ tự xa dần so với bãi thải, và theo độ dốc của địa hình từ khu vực bãi thải dốc xuống (R1-R6), riêng mẫu đất R7 được lấy ở vị trí xa hơn, vị trí này nằm gần đường giao thông và khu vực mở khai thác đá, được lấy để so sánh xem có sự khác biệt do tác động của con người so với các mẫu đất ruộng còn lại hay không (R1-R6).

2.2. Xử lý và phân tích mẫu

Các mẫu đất nghiên cứu được phơi khô tự nhiên, sau đó được nghiền nhỏ và bảo quản trong túi polyme. Các mẫu đất được xử lý bằng hỗn hợp nước cường thủy trong lò vi sóng theo tiêu chuẩn của USEPA 3051A [12]. Cân 0,5000 gam mẫu đất khô đã nghiền nhỏ, xử lý bằng 8 mL dung dịch nước cường thủy, rồi cho vào lò vi sóng Mars 6 đặt chế độ theo quy chuẩn của máy. Sau đó dung dịch thu được chuyển vào bình định mức và phân tích trên thiết bị ICP-MS Nexion 2000, (hãng Perkin Elmer, Mỹ) để phân tích nồng độ tổng số của Cr (số khối 52, chế độ đo KED để loại bỏ ảnh hưởng của sự trùng số khối khi xác định Cr). Dạng hóa học của Cr trong các mẫu đất đã được phân tích theo quy trình chiết liên tục Tessier cải tiến [9], [13], được mô tả trong Bảng 1.

Bảng 1. Quy trình chiết liên tục Tessier [9], [13]

Dạng hóa học	Điều kiện chiết
Trao đổi (F1)	Chiết bằng $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 M ($\text{pH} = 7$), ở 25°C , lắc trong 1h.
Cacbonat (F2)	Chiết bằng $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (có mặt CH_3COOH ở $\text{pH} = 5$), ở 25°C trong vòng 5h
Fe-Mn oxihydroxide (F3)	Chiết bằng $\text{NH}_4\text{OH.HCl}$ 0,04 M / HOAc 25% (v/v), đun nóng ở 95°C , lắc trong 5h
Chất hữu cơ (F4)	Chiết bằng $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 3,2M / HNO_3 20% ở 25°C trong 30 phút
Cặn dư (F5)	Chiết bằng nước cường thủy ở 25°C và lắc trong 30 phút

2.3. Đánh giá quy trình phân tích

Mẫu chuẩn trầm tích MESS-4 đã được sử dụng để đánh giá độ chính xác của quy trình phân tích Cr bằng phương pháp ICP-MS. Chất chuẩn MESS-4 với nồng độ Cr đã biết do nhà sản xuất cung cấp ($94,3 \pm 1,8$ mg/Kg) được xử lý mẫu và phân tích lặp lại ba lần bằng thiết bị ICP-MS NexION 2000 (Perkin Elmer, USA). Độ thu hồi trung bình của Cr được đánh giá trên cơ sở phân tích hàm lượng trung bình tổng số sau 3 lần thí nghiệm. Kết quả giá trị thu hồi của phương pháp phân tích thu được là 99,24%. Giá trị này nằm trong khoảng cho phép của tiêu chuẩn AOAC ($80\% \div 110\%$ đối với giá trị nồng độ < 100 mg/Kg) [14], điều này chứng tỏ độ tin cậy và độ chính xác của phương pháp phân tích đối với Cr.

2.4. Yếu tố ô nhiễm cá nhân (ICF)

Mức độ ô nhiễm của các kim loại nặng được xác định bởi yếu tố ô nhiễm cá nhân (ICF). ICF được tính theo công thức (1) bằng cách cộng tất cả các phần của F1, F2, F3 và F4 (dạng trao đổi, dạng cacbonat, dạng oxit Mn/Fe, dạng liên kết với chất hữu cơ) chia cho dạng F5 (dạng cặn dư) [15]. Yếu tố ô nhiễm cá nhân được sử dụng phổ biến để đánh giá mức độ rủi ro ô nhiễm của kim loại nặng trong đất và trầm tích [15], [16]. Yếu tố ô nhiễm cá nhân được phân loại gắn với mức độ rủi ro ô nhiễm môi trường như sau: $\text{ICF} < 1$: mức thấp; $1 < \text{ICF} < 3$: mức vừa phải; $3 < \text{ICF} < 6$: mức ô nhiễm đáng kể và $\text{ICF} > 6$: mức độ nhiễm cao [17].

$$ICF = \frac{F1+F2+F3+F4}{F5} \cdot 100\% \quad (1)$$

2.5. Mã đánh giá rủi ro (RAC)

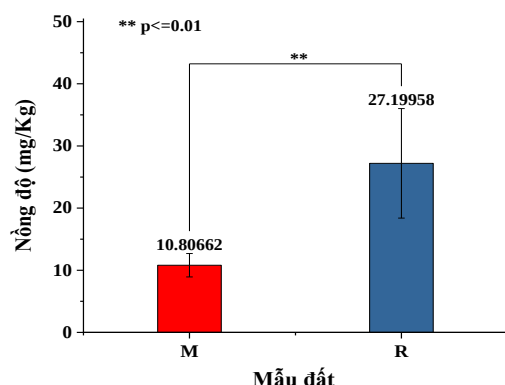
Độ bền liên kết của kim loại trong các dạng hóa học khác nhau quyết định đến tính khả dụng sinh học của chúng và các rủi ro liên quan của chúng trong hệ sinh thái môi trường [18]. Mã đánh giá rủi ro (RAC) được tính dựa trên tổng nồng độ kim loại ở dạng trao đổi và dạng liên kết cacbonat và được tính theo công thức số (2) như sau:

$$RAC = \frac{F1+F2}{F1+F2+F3+F4+F5} \cdot 100\% \quad (2)$$

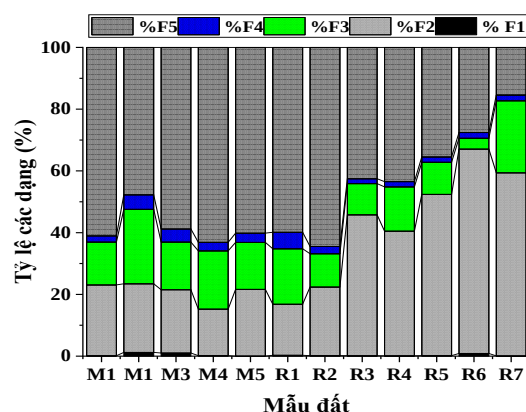
Sự phân loại mức độ rủi ro được dựa trên giá trị của RAC như sau: (1) RAC < 1%: không có rủi ro đối với môi trường, (2) RAC nằm trong khoảng từ 1 đến 10% được coi là có rủi ro thấp; (3) RAC nằm trong khoảng từ 11% đến 30%: rủi ro trung bình và (4) RAC nằm trong khoảng từ 31% đến 50% là rủi ro cao. Mặt khác, (5) giá trị RAC lớn hơn 50% phản ánh rủi ro cực độ và được coi là nguy hiểm vì các nguyên tố vi lượng có thể dễ dàng xâm nhập vào chuỗi thức ăn [16].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nồng độ Cr trong đất



Hình 2. Nồng độ Cr trong đất bãi thải và đất ruộng (**p <= 0,01: 2 giá trị trung bình khác nhau có ý nghĩa về mặt thống kê với p <= 0,01)



Hình 3. Tỷ lệ phần trăm các dạng của Cr trong đất

Nồng độ của Cr trong các mẫu đất bãi thải nằm trong khoảng từ $7,495 \pm 0,463$ mg/Kg đến $16,694 \pm 0,135$ mg/Kg, trong khi đó hàm lượng Cr trong các mẫu đất ruộng nằm trong khoảng từ $12,050 \pm 0,246$ mg/Kg đến $38,409 \pm 0,312$ mg/Kg (Bảng 3). Nồng độ trung bình của Cr trong các mẫu đất bãi thải và đất ruộng lần lượt là 10,807 và 27,199 mg/Kg. Như vậy, nồng độ trung bình của Cr trong các mẫu đất ruộng ở nghiên cứu này cao hơn 2,51 lần so với đất bãi thải (Hình 2, p < 0,01). Điều này có thể do việc sử dụng phân bón trong quá trình canh tác ở các mẫu đất ruộng làm cho nồng độ của Cr được tích lũy trong đất theo thời gian nên cao hơn so với đất bãi thải. Ngoài ra, nồng độ trung bình của các mẫu đất nông nghiệp và bãi thải đều thấp hơn giới hạn cho phép của Cr trong đất nông nghiệp đưa ra bởi Bộ Tài nguyên và Môi trường Việt Nam (150 mg/Kg) [19]. Như vậy, theo quy chuẩn QCVN: 03-2015 của Bộ Tài nguyên và Môi trường Việt Nam thì các mẫu đất ruộng và bãi thải đều không bị ô nhiễm Cr.

Sự so sánh với nồng độ Cr trong đất ở các khu vực gần mỏ Pb/Zn trên thế giới được báo cáo bởi các nghiên cứu trước đây được trình bày ở Bảng 2. Bảng 2 cho thấy nồng độ Cr trung bình ở trong các mẫu đất của nghiên cứu này thấp hơn đáng kể so với các hàm lượng Cr trong các mẫu đất ở khu vực mỏ Pb/Zn ở Besham, Pakistan ($123 \div 154$ mg/Kg) [20], ở Yolo, Nigeria ($40 \div 690$ mg/Kg) [21], ở tỉnh Giang Tô, Trung Quốc ($48 \div 138$ mg/Kg) [22], và ở Mehdi Abad, Iran ($15,70 \div 119,55$ mg/Kg) [24], nhưng lại cao hơn so với nồng độ Cr trong các mẫu đất ở khu vực gần mỏ Pb/Zn, tỉnh Toranica, Cộng hòa Macedonia ($0,48 \div 3,50$ mg/Kg) [23]. Sự khác nhau về nồng độ

trung bình của Cr trong nghiên cứu này với các nghiên cứu đã so sánh có thể là do sự khác nhau về tính chất lý hóa của các loại mẫu đất (pH, hàm lượng cacbon hữu cơ), thời điểm lấy mẫu của các nghiên cứu là khác nhau, hoạt động khai thác ở các khu vực mỏ Pb/Zn này khác nhau, ví dụ như lịch sử khai thác ở các mỏ Pb/Zn trong các nghiên cứu trên là khác nhau.

Bảng 2. So sánh hàm lượng Cr trong đất ở các khu vực mỏ Pb/Zn trên thế giới

STT	Khu vực nghiên cứu	Nồng độ Cr (mg/Kg)	Tài liệu tham khảo
1	Nghiên cứu này	7,5 ÷ 38,4	
2	Khu vực mỏ Pb/Zn, Besham, Pakistan	123 ÷ 154	[20]
3	Khu vực mỏ Pb/Zn, Yolo, Nigeria	40 ÷ 690	[21]
4	Khu vực mỏ Pb/Zn, tỉnh Giang Tô, Trung Quốc	48 ÷ 138	[22]
5	Khu vực mỏ Pb/Zn, tỉnh Toranica, Cộng hòa Macedonia	0,48 ÷ 3,50	[23]
6	Khu vực mỏ Pb/Zn, Mehdi Abad, Iran	15,70 ÷ 119,55	[24]
7	Tiêu chuẩn Việt Nam	150	[19]

3.2. Nồng độ các dạng liên kết của Cr trong các mẫu đất

Kết quả phân tích dạng hóa học của Cr trong các mẫu đất được thể hiện ở Bảng 3 và phần trăm các dạng của Cr được thể hiện ở Hình 3. Kết quả cho thấy với các mẫu đất bãi thải (M1-M5), Cr tồn tại chủ yếu ở các dạng theo thứ tự dạng cặn dư (F5) > dạng cacbonat (F2) > dạng oxit Fe/Mn (F3) > dạng chất hữu cơ (F4) > dạng trao đổi (F1), trong khi đó với các mẫu đất ruộng (R3-R7) thì sự phân bố của Cr trong các dạng theo thứ tự là F2 > F5 > F3 > F4 > F1. Tuy nhiên, có 2 mẫu đất ruộng là R1-R2, có sự phân bố các dạng của Cr khác với các mẫu đất ruộng còn lại, nhưng lại giống với các mẫu đất bãi thải. Điều này có thể được giải thích là do 2 mẫu đất ruộng này ở sát khu vực bãi thải, đập bãi thải này trước đây đã từng bị vỡ nên đất thải và nước đã tràn xuống các khu vực ruộng ở gần sát bãi thải nên các mẫu đất R1 và R2 có tính chất giống với mẫu đất ở bãi thải hơn và khác với các mẫu đất ruộng còn lại (R3-R7). Như vậy, nhìn chung các mẫu đất đều có Cr tồn tại chủ yếu ở dạng cặn dư (F5) dạng này bền với điều kiện tự nhiên của môi trường nên không gây ảnh hưởng ô nhiễm tới môi trường xung quanh, trong khi đó Cr lại tồn tại rất ít ở dạng trao đổi (F1), dạng này gây ô nhiễm tới môi trường xung quanh do dễ dàng đi vào nước ngầm và môi trường xung quanh. Các mẫu đất ruộng (R3-R7) có Cr tồn tại ở dạng cacbonat (F2) cao nên dễ bị hòa tan ở môi trường có pH thấp, có khả năng gây ô nhiễm tới môi trường sinh thái.

Bảng 3. Nồng độ tổng số và các dạng hoá học của Cr các mẫu đất bãi thải và ruộng

Mẫu	Dạng F1	Dạng F2	Dạng F3	Dạng F4	Dạng F5	Tổng
	mg/Kg					
M1	0,018 ± 0,001	2,734 ± 0,109	1,656 ± 0,066	0,239 ± 0,010	7,274 ± 0,210	11,920 ± 0,395
M2	0,136 ± 0,010	2,458 ± 0,189	2,669 ± 0,205	0,517 ± 0,040	5,280 ± 0,406	11,060 ± 0,851
M3	0,122 ± 0,007	2,417 ± 0,137	1,818 ± 0,048	0,499 ± 0,028	6,931 ± 0,279	11,787 ± 0,500
M4	0,013 ± 0,001	1,130 ± 0,070	1,414 ± 0,087	0,208 ± 0,013	4,731 ± 0,292	7,495 ± 0,463
M5	0,002 ± 0,000	4,243 ± 0,028	6,811 ± 0,045	0,567 ± 0,004	5,071 ± 0,057	16,694 ± 0,135
R1	0,032 ± 0,002	1,994 ± 0,087	2,166 ± 0,034	0,641 ± 0,013	7,215 ± 0,110	12,050 ± 0,246
R2	0,034 ± 0,002	4,186 ± 0,018	2,033 ± 0,058	0,441 ± 0,039	12,157 ± 0,706	18,852 ± 0,824
R3	0,039 ± 0,001	13,804 ± 0,182	3,046 ± 0,234	0,480 ± 0,028	12,855 ± 0,125	30,224 ± 0,570
R4	0,031 ± 0,001	11,747 ± 0,051	4,172 ± 0,066	0,492 ± 0,007	12,643 ± 0,448	29,085 ± 0,572
R5	0,050 ± 0,003	15,758 ± 0,159	3,139 ± 0,094	0,517 ± 0,010	10,696 ± 0,163	30,161 ± 0,430
R6	0,284 ± 0,018	21,122 ± 0,017	1,116 ± 0,063	0,581 ± 0,021	8,801 ± 0,511	31,904 ± 0,660
R7	0,033 ± 0,001	22,778 ± 0,037	8,965 ± 0,055	0,713 ± 0,010	5,919 ± 0,210	38,409 ± 0,312

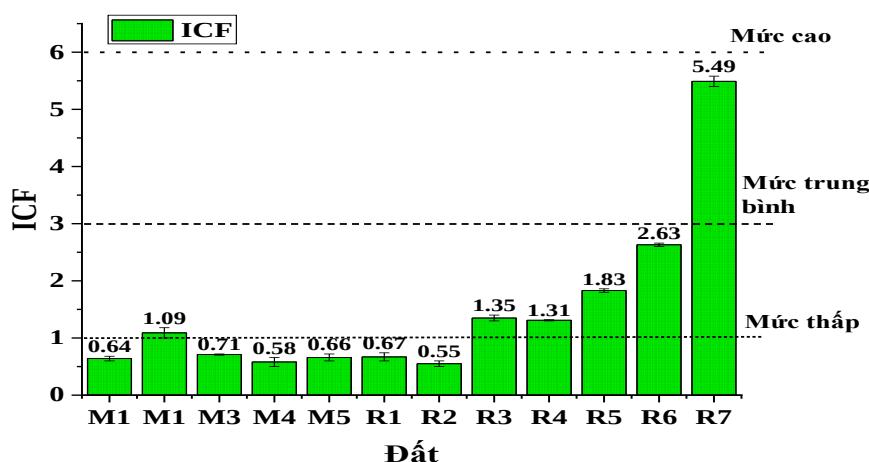
M1-M5: mẫu đất bãi thải; R1-R7: mẫu đất ruộng gần bãi thải.

3.3. Đánh giá nguy cơ ô nhiễm môi trường

3.3.1. Chỉ số ICF

Chỉ số ô nhiễm cá nhân (ICF) được dùng để đánh giá mức độ rủi ro ô nhiễm của kim loại Cr trong các mẫu đất nghiên cứu. Kết quả các giá trị ICF được thể hiện ở Hình 4. Kết quả cho thấy,

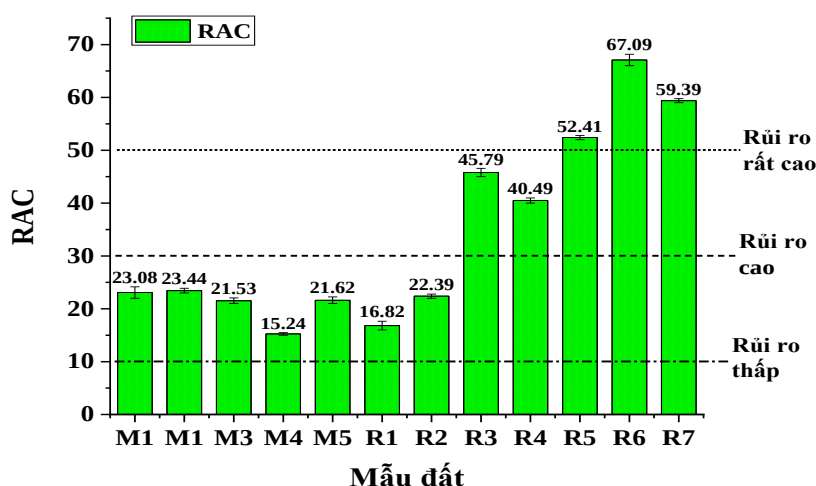
chỉ số ICF của Cr trong các mẫu đất bãi thải hầu hết đều ở dưới mức rủi ro ô nhiễm thấp. Trong khi đó, các mẫu đất ruộng R1-R2 khá giống với các mẫu đất bãi thải và đều có chỉ số ICF <1 (mức rủi ro rất thấp, trong khi đó các mẫu đất ruộng còn lại có giá trị ICF của Cr ở mức thấp đến mức trung bình, riêng mẫu đất R7 là có giá trị ICF cao nhất ICF = 5,49, ở mức rủi ro ô nhiễm gần đạt tới mức cao (ICF = 6). Như vậy, theo chỉ số ICF, thì hầu hết các mẫu đất đều có chỉ số ICF của Cr ở mức thấp và rất thấp, riêng có mẫu R7 là có rủi ro ô nhiễm ở mức trung bình. Sự khác biệt của giá trị ICF của mẫu R7 so với các mẫu R1-R6 có thể được giải thích do vị trí lấy mẫu đất ruộng R7 nằm bên cạnh đường vận chuyển của mỏ khai thác đá (xem Hình 1), nên có thể bị ô nhiễm bởi quá trình vận chuyển và khai thác đá ở khu vực gần đó, dẫn đến hàm lượng Cr tồn dư dạng cacbonat và dạng Fe/Mn oxit cao hơn so với các mẫu ruộng còn lại, vì vậy giá trị ICF của mẫu R7 ở mức trung bình, cao hơn nhiều so với các mẫu đất ruộng R1-R6.



Hình 4. Chỉ số ICF của Cr trong đất (M1-M5: đất bãi thải; R1-R7: đất ruộng)

3.3.2. Mã đánh giá rủi ro (RAC)

Ngoài ra đánh giá theo chỉ số ô nhiễm cá nhân, nghiên cứu này cũng tiến hành đánh giá mức độ rủi ro ô nhiễm Cr trong các mẫu đất đánh giá theo mã rủi ro cá nhân (RAC). Kết quả các giá trị RAC của Cr trong các mẫu đất được thể hiện ở Hình 5.



Hình 5. Chỉ số RAC của Ni trong đất và các mức độ rủi ro

Hình 5 cho thấy các mẫu đất bãi thải (M1-M5) và 2 mẫu đất ruộng (R1-R2) có giá trị RAC của Cr nằm ở mức rủi ro thấp, trong khi đó các mẫu đất ruộng còn lại (R3-R7) đều có giá trị RAC

ở mức rủi ro cao (R3-R4) và rủi ro rất cao (R5-R7). Các giá trị RAC cao của các mẫu đất ruộng (R3-R7) được giải thích là do Cr tồn tại nhiều nhất ở dạng cacbonat (F2) nên các giá trị RAC được tính theo công thức (2) sẽ tăng cao hơn so với các mẫu đất bãi thải và đất ruộng (R1-R2), những mẫu đất này có nồng độ của Cr trong các dạng F1 và F2 đều thấp nên giá trị RAC thấp.

4. Kết luận

Sau khi tiến hành phân tích, nghiên cứu đã thu được các kết quả như sau:

Kết quả phân tích nồng độ tổng số trung bình của Cr trong các mẫu đất bãi thải và nông nghiệp lần lượt là $7,495 \pm 0,463$ mg/Kg và $16,694 \pm 0,135$ mg/Kg, trong đó các mẫu đất nông nghiệp có hàm lượng Cr trung bình cao hơn khoảng 2,51 lần so với các mẫu đất bãi thải. Nồng độ tổng số của Cr trong các mẫu đất ruộng và bãi thải đều nhỏ hơn nhiều so với giới hạn cho phép của Cr trong đất nông nghiệp theo quy chuẩn QCVN:3-2015 của Bộ Tài nguyên và Môi trường Việt Nam.

Kết quả phân tích dạng hóa học cho thấy các mẫu đất bãi thải (M1-M5) và 2 mẫu đất ruộng R1-R2 có sự phân bố Cr theo thứ tự $F5 > F2 > F3 > F4 > F1$, trong khi đó các mẫu đất ruộng R3-R7 có sự phân bố của Cr trong các dạng là $F2 > F5 > F3 > F4 > F1$. Trong hầu hết các mẫu đất phân tích, hàm lượng Cr tồn tại chủ yếu ở dạng bền vững với môi trường là dạng cặn dư (F5).

Khi đánh giá theo chỉ số ICF cho thấy hầu hết các mẫu đất đều có nồng độ Cr ở mức rủi ro ô nhiễm thấp, riêng mẫu R7 là ở mức rủi ro ô nhiễm trung bình. Khi đánh giá mức độ rủi ro ô nhiễm theo RAC, các mẫu đất bãi thải và R1, R2 đều ở mức rủi ro thấp, trong khi các mẫu đất ruộng còn lại đều có RAC ở mức rủi ro cao (R3-R4) và rất cao (R5-R7). Như vậy, khi đánh giá mức độ và nguy cơ ô nhiễm của kim loại, cần đánh giá không chỉ dựa trên nồng độ tổng số mà cần dựa trên nồng độ các dạng hóa học của kim loại đó trong đất để đánh giá đầy đủ và tổng quát hơn.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2020-TNA-15.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] J. M. Jacob, C. Karthik, R. G. Saratale, S. S. Kumar, D. Prabakar, K. Kadirvelu, and A. Pugazhendhi, "Biological approaches to tackle heavy metal pollution: A survey of literature," *J. Environ. Manage.*, vol. 217, pp. 56–70, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.03.077.
- [2] Q. Zhang and C. Wang, "Natural and Human Factors Affect the Distribution of Soil Heavy Metal Pollution: a Review," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 231, no. 7, pp. 1–13, 2020, doi: 10.1007/s11270-020-04728-2.
- [3] L. Zhang, G. Zhu, X. Ge, G. Xu, and Y. Guan, "Novel insights into heavy metal pollution of farmland based on reactive heavy metals (RHMs): Pollution characteristics, predictive models, and quantitative source apportionment," *J. Hazard. Mater.*, vol. 360, pp. 32–42, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.07.075.
- [4] Z. Zakaria, N. S. Zulkafflee, N. A. M. Redzuan, J. Selamat, M. R. Ismail, S. M. Praveena, G. Tóth, and A. F. A. Razis, "Understanding potential heavy metal contamination, absorption, translocation and accumulation in rice and human health risks," *Plants*, vol. 10, no. 6, 2021, doi: 10.3390/plants10061070.
- [5] G. Qin, Z. Niu, J. Yu, Z. Li, J. Ma, and P. Xiang, "Soil heavy metal pollution and food safety in China: Effects, sources and removing technology," *Chemosphere*, vol. 267, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129205.
- [6] Ş. Tokaloğlu, "Determination of trace elements in commonly consumed medicinal herbs by ICP-MS and multivariate analysis," *Food Chem.*, vol. 134, no. 4, pp. 2504–2508, 2012, doi: 10.1016/j.foodchem.2012.04.093.
- [7] F. M. G. Tack and M. G. Verloo, "Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: A review," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 59, no. 2–4, pp. 225–238, 1995, doi: 10.1080/03067319508041330.
- [8] V. M. Dang, S. Joseph, H.T. Van, T.L.A. Mai, T.M.H. Duong, S. Weldon, P. Munroe, D. Mitchell, and S. Taherymoosavi, "Immobilization of heavy metals in contaminated soil after mining activity by using biochar and other industrial by-products: the significant role of minerals on the biochar surfaces," *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 40, pp. 3200–3215, 2019, doi:

- 10.1080/09593330.2018.1468487.
- [9] X. T. Vuong, L. D. Vu, A. T. T. Duong, H. T. Duong, T. H. T. Hoang, M. N. T. Luu, T. N. Nguyen, V. D. Nguyen, T. T. T. Nguyen, T. H. Van, and T. B. Minh, "Speciation and environmental risk assessment of heavy metals in soil from a lead/zinc mining site in Vietnam," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 6, pp. 1–16, 2022.
- [10] T. X. Vuong, J. Stephen, T. B. Minh, T. T. T. Nguyen, T. H. Duong, and D. T. N. Pham, "Chemical Fractionations of Lead and Zinc in the Contaminated Soil Amended with the Blended Biochar/Apatite," *Molecules*, vol. 27, no. 22, 2022, doi: 10.3390/molecules27228044.
- [11] T. K. A. Bui, D. K. Dang, V. T. Tran, T. K. Nguyen, and T. A. Do, "Phytoremediation potential of indigenous plants from Thai Nguyen province, Vietnam," *J. Environ. Biol.*, vol. 32, no. 2, pp. 257–262, 2011.
- [12] US Environmental Protection Agency, "Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils," *US EPA Method 30151*, 1998.
- [13] A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson, "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals," *Analytical Chemistry*, vol. 51, no. 7, pp. 844–851, 1979, doi: 10.1021/ac50043a017.
- [14] AOAC - Association of Official Agricultural Chemists, "Appendix F: guidelines for standard method performance requirements," 2016. [Online]. Available: http://www.eoma.aoac.org/app_f.pdf. [Accessed October 21, 2022].
- [15] S. Mngadi, M. Sihlahla, S. Lekoadu, S. Moja, and P. N. Nomngongo, "Evaluation of mobility, fractionation, and potential environmental risk of trace metals present in soils from Struibult gold mine dumps," *J. African Earth Sci.*, vol. 172, September 2020, Art. no. 104008, doi: 10.1016/j.jafrearsci.2020.104008.
- [16] J. M. Matong, L. Nyaba, and P. N. Nomngongo, "Fractionation of trace elements in agricultural soils using ultrasound assisted sequential extraction prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination," *Chemosphere*, vol. 154, pp. 249–257, 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.123.
- [17] N. U. Benson, F. E. Asuquo, A. B. Williams, J. P. Essien, C. I. Ekong, O. Akpabio, and A. A. Olajire, "Source evaluation and trace metal contamination in benthic sediments from equatorial ecosystems using multivariate statistical techniques," *PLoS One*, vol. 11, no. 6, pp. 1–19, 2016, doi: 10.1371/journal.pone.0156485.
- [18] M. Saleem, J. Iqbal, and M. H. Shah, "Geochemical speciation, anthropogenic contamination, risk assessment and source identification of selected metals in freshwater sediments - A case study from Mangla Lake, Pakistan," *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 4, pp. 27–36, 2015, doi: 10.1016/j.enmm.2015.02.002.
- [19] Vietnam Ministry of Natural Resources and Environment, *QCVN 03-MT:2015/BTNMT, National technical regulation on the allowable limits of heavy metals in the soils*, (in Vietnamese), 2015.
- [20] S. Muhammad, M. T. Shah, and S. Khan, "Heavy metal concentrations in soil and wild plants growing around Pb-Zn sulfide terrain in the Kohistan region, northern Pakistan," *Microchem. J.*, vol. 99, no. 1, pp. 67–75, 2011, doi: 10.1016/j.microc.2011.03.012.
- [21] I. V. Haruna, H. A. Ahmed, and B. M. Suleiman, "Geochemistry of termite mounds in the sediment-hosted Lead-Zinc Mining District of Yolo, Gongola Sub-basin: A guide for lead-zinc exploration in the Upper Benue Trough, Nigeria," *J. Geol. Min. Res.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–10, 2021, doi: 10.5897/jgmr2020.0348.
- [22] L. Luo, B. Chu, Y. Liu, X. Wang, T. Xu, and Y. Bo, "Distribution, origin, and transformation of metal and metalloid pollution in vegetable fields, irrigation water, and aerosols near a Pb-Zn mine," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 13, pp. 8242–8260, 2014. doi: 10.1007/s11356-014-2744-8.
- [23] S. Angelovska, T. Stafilov, R. Šajn, and B. Balabanova, "Geogenic and Anthropogenic Moss Responsiveness to Element Distribution Around a Pb-Zn Mine, Toranica, Republic of Macedonia," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 70, no. 3, pp. 487–505, 2016, doi: 10.1007/s00244-015-0251-7.
- [24] S. S. Barjoe, S. Z. M. Abadi, M. R. Elmi, V. T. Varaoon, and M. Nikbakht, "Evaluation of trace elements pollution in deposited dust on residential areas and agricultural lands around Pb/Zn mineral areas using modified pollution indices," *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, vol. 19, no. 1, pp. 753–769, 2021, doi: 10.1007/s40201-021-00643-8.