

## Cadmium concentration in seawater, sediment and soft tissues of bivalves in the harvesting area in Van Don, Quang Ninh province

Luu Ngoc Thien<sup>1,\*</sup>, Nguyen Cong Thanh<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Research Institute for Marine Fisheries, Ministry of Agriculture and Rural Development, Vietnam

<sup>2</sup>Graduate University of Science and Technology, VAST, Vietnam

\*E-mail: [lnthien@rimf.org.vn](mailto:lnthien@rimf.org.vn)

Received: 6 January 2018; Accepted: 24 April 2018

©2019 Vietnam Academy of Science and Technology (VAST)

### Abstract

Cd concentrations were determined in coastal water, sediments and soft tissues of molluscs (halk-crenate ark (*Anadara subcrenata*), noble scallop (*Mimachlamys nobilis*) and undulating venus (*Paphia undulata*)), which were collected from two stations in the harvesting area in Van Don, Quang Ninh province in 2014. In this study, cadmium concentration in seawater ranged from 0.22  $\mu\text{g.l}^{-1}$  to 1  $\mu\text{g.l}^{-1}$  while the concentration in sediment was from 0.59  $\text{mg.kg}^{-1}$  to 1.55  $\text{mg.kg}^{-1}$ . Cd accumulated in halk-crenate ark (*Anadara subcrenata*), noble scallop (*Mimachlamys nobilis*) and undulating venus (*Paphia undulata*) ranged from 0.81  $\text{mg.kg}^{-1}$  to 1.48  $\text{mg.kg}^{-1}$ ; from 0.35  $\text{mg.kg}^{-1}$  to 2.23  $\text{mg.kg}^{-1}$ ; from 0.25  $\text{mg.kg}^{-1}$  to 0.81  $\text{mg.kg}^{-1}$ , respectively. Research result also showed that cadmium concentration in seawater in rainy season was higher than that in dry season while a contrary trend occurred in sediment. There was a weak correlation between Cd concentration in seawater and concentration of Cd in sediment in this area ( $r = 0.24$ ). The cadmium fraction in sediment in this area was contributed as follows: residual component (F5) > Mn, Fe oxyhydroxide (F3) > organic matter-bound (F4) > acid soluble (F2) > ion-changeable (F1). Cadmium levels in tissues were in the order of stomach > mantle > gill > foot. Beside, cadmium components in adductor muscle of noble scallop were lowest. Therefore, the risk level for customer when consuming undulating venus (*Paphia undulata*), halk-crenate ark (*Anadara subcrenata*) and adductor muscle was not high.

**Keywords:** Cadmium, seawater, sediment, *Anadara subcrenata*, *Paphia undulata*, *Mimachlamys nobilis*.

## Hàm lượng cadimi trong nước biển, trầm tích và mô mềm thân mềm hai mảnh vỏ trong vùng thu hoạch ở Vân Đồn, Quảng Ninh

Lưu Ngọc Thiện<sup>1\*</sup>, Nguyễn Công Thành<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Viện Nghiên cứu Hải sản, Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn, Việt Nam

<sup>2</sup>Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam

\*E-mail: [lnthien@rimf.org.vn](mailto:lnthien@rimf.org.vn)

Nhận bài: 6-1-2018; Chấp nhận đăng: 24-4-2018

### Tóm tắt

Hàm lượng Cd được xác định trong nước biển, trầm tích và mô mềm thân mềm hai mảnh vỏ (điệp quạt, nghêu lùa, sò lông) thu thập tại hai trạm quan trắc trong vùng thu hoạch thân mềm hai mảnh vỏ ở Vân Đồn, tỉnh Quảng Ninh trong năm 2014. Kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng Cd tương đối thấp ghi nhận trong nước biển, trầm tích dao động từ 0,22 µg/l đến 1 µg/l đối với nước biển trong khi hàm lượng Cd tổng chứa trong trầm tích dao động từ 0,59 mg/kg đến 1,55 mg/kg. Hàm lượng Cd tích tụ trong nghêu lùa, sò lông, và điệp quạt lần lượt dao động từ 0,25 mg/kg đến 0,81 mg/kg; từ 0,81 mg/kg đến 1,48 mg/kg; từ 0,35 mg/kg đến 2,23 mg/kg ướt. Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra, hàm lượng Cd trong nước biển vào mùa mưa cao hơn so với mùa khô trong khi hàm lượng Cd trong trầm tích có xu hướng ngược lại. Hàm lượng Cd trong nước biển và trầm tích sự tương quan yếu ( $r = 0,24$ ). Có sự biến đổi trong các dạng tồn tại của Cd trong trầm tích. Nhìn chung, phân bố theo F5 (Dạng cặn dư) > F3 (Dạng liên kết oxit sắt-mangan) > F4 (Dạng liên kết với hợp chất hữu cơ) > F2 (Dạng cacbonat) > F1 (Dạng trao đổi). Phân bố hàm lượng Cd theo tầng cơ quan theo xu hướng dạ dày > màng áo > mang > chân. Ngoài ra đối với điệp bộ, phan còi chứa hàm lượng Cd rất thấp và không có sự khác biệt giữa hai mùa. Do vậy, rủi ro về sức khỏe cho người tiêu thụ ở loài nghêu lùa và còi điệp không lớn.

**Từ khóa:** Cadimi, nước biển, trầm tích, điệp quạt, nghêu lùa, sò lông, Vân Đồn.

### MỞ ĐẦU

Ô nhiễm kim loại nặng đang là vấn đề lớn trong môi trường biển và cần được nghiên cứu bởi độc tính của chúng, sự tích tụ và mức độ rủi ro cho con người và hệ sinh thái. Các hoạt động, sản xuất của con người ở xung quanh khu vực ven bờ và gần bờ đang góp phần làm tăng mức độ ô nhiễm và làm đa dạng các tác nhân ô nhiễm trong hệ sinh thái biển. Để đánh giá mức độ ô nhiễm hệ sinh thái biển gây ra bởi kim loại nặng có thể được ước tính bằng việc phân tích chúng trong các môi trường nước, trầm tích và sinh vật biển. So sánh với trầm tích biển, các loài sinh vật thể hiện mức độ nhạy

cao hơn, do đó là một công cụ đáng tin cậy cho việc xác định nguồn của sự ô nhiễm kim loại nặng [1]. Nhiều nghiên cứu đã cho thấy, thân mềm hai mảnh vỏ được sử dụng trong các chương trình quan trắc sinh học do khả năng tích tụ kim loại nặng và các chất ô nhiễm khác. Do đó, chúng được sử dụng như là chỉ thị sinh học về ô nhiễm. Một trong những thành công trong việc quan trắc sinh học được áp dụng để xác định khu vực ô nhiễm là chương trình “Mussel Watch Program” do Goldberg et al., thực hiện [2]. Chương trình này dựa trên quá trình phân tích kim loại nặng trên mô mềm của hai mảnh vỏ. Ngoài khả năng tập trung nhiều

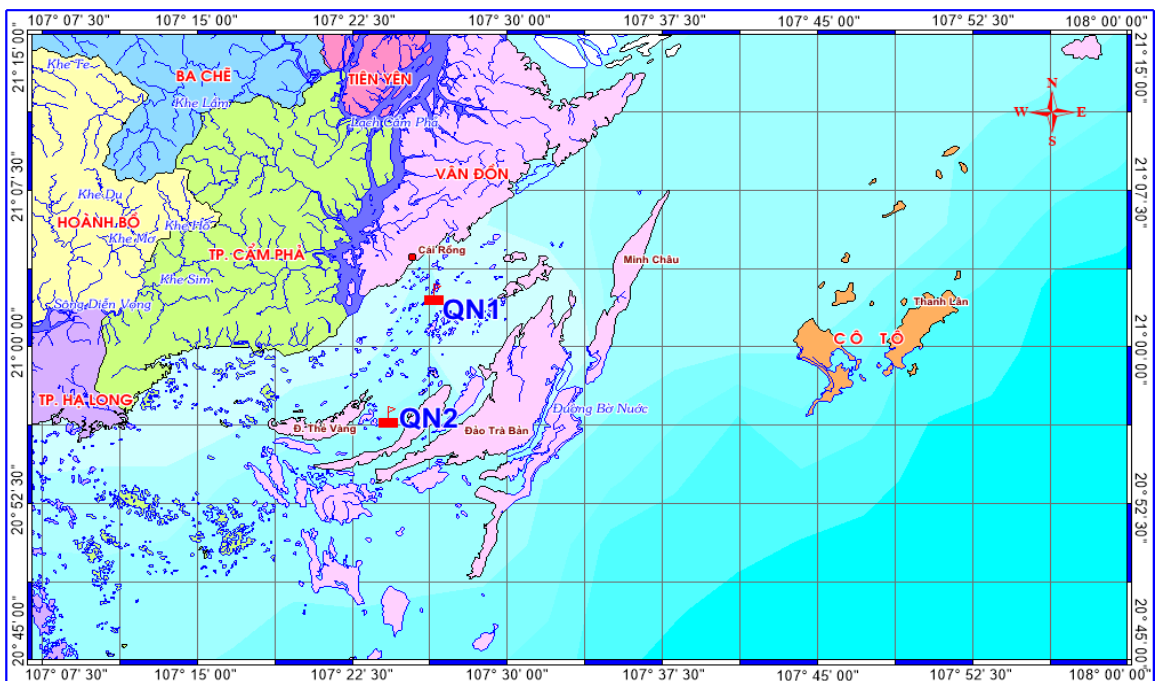
kim loại nặng trên cơ thể thân mềm hai mảnh vỏ, sự tích tụ sinh học các chất ô nhiễm từ môi trường xung quanh và thức ăn trên cơ thể của chúng có thể dẫn đến các phản ứng tiềm ẩn với các sinh vật bị ảnh hưởng ở mức độ cao và có thể là mối đe dọa với sức khỏe con người khi sử dụng chúng làm thức ăn [3]. Vì vậy, việc xác định nồng độ kim loại trong sinh vật nên là một phần của bất kỳ chương trình đánh giá và giám sát ở vùng ven biển.

Vùng biển Vân Đồn thuộc vịnh Bái Tử Long. Hiện nay, Vân Đồn là trung tâm kinh tế lớn của tỉnh Quảng Ninh. Khu vực này cũng là nơi tập trung nhiều loại thủy sản có giá trị kinh tế cao như hàu, sá sùng, nghêu lùa, sò lông, điệp quạt, móng tay, ốc, tôm, mực, trai ngọc,... [4, 5]. Tuy nhiên, sự phát triển kinh tế của vùng với các hoạt động như xuất nhập khẩu, công nghiệp, nạo vét lán biển, xây dựng công trình phục vụ du lịch, đường sá, sự cải tiến giao thông đường thủy và các hoạt động khác của con người góp phần làm ô nhiễm môi trường ở khu vực này gia tăng, ảnh hưởng xấu đến các loài sinh vật trong môi trường thủy vực, tăng nguy cơ tích tụ kim loại nặng của sinh vật dưới tầng đáy. Do vậy, việc giám sát kim loại nặng trong môi trường nước biển, trầm tích và sinh

vật là việc làm cần thiết để đánh giá được hiện trạng môi trường thủy sinh của khu vực này, đặc biệt các vùng thu hoạch nhuyễn thể cần được chú trọng. Mặt khác, các dữ liệu về hàm lượng Cd trong nước biển, trầm tích và sinh vật hai mảnh vỏ tại khu vực này khá khan hiếm và không đồng bộ. Các nghiên cứu trước của tác giả Lưu Văn Diệu (1995) mới chỉ đề cập đến hàm lượng Cd hòa tan trong nước biển khu vực này với giá trị dao động từ 0,2  $\mu\text{g/l}$  đến 0,3  $\mu\text{g/l}$  [6]. Bài báo này dựa trên cơ sở dữ liệu của đề tài “Nghiên cứu nguyên nhân nhiễm Cd trên sò lông (*Anadarasubcrenata*), điệp quạt (*Mimachlamysnobilis*) và nghêu lùa (*Paphiaundulata*) trong các vùng thu hoạch trọng điểm và giải pháp phòng ngừa”. Mục đích của nghiên cứu nhằm bổ sung hàm lượng Cd trong trầm tích và sự thay đổi nồng độ Cd trong nước biển đồng thời bước đầu khảo sát hàm lượng Cd trong một số loài thân mềm hai mảnh vỏ phân bố chủ lực trong vùng thu hoạch ở khu vực này.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### Địa điểm, thời gian và đối tượng nghiên cứu



Hình 1. Vị trí khu vực lấy mẫu vùng thu hoạch thân mềm hai mảnh vỏ ở Vân Đồn, Quảng Ninh

**Bảng 1.** Phương pháp bảo quản mẫu nước biển, trầm tích và thân mềm hai mảnh vỏ (nghêu lùa, sò lông, điệp quạt) dùng để phân tích Cd

Loại mẫu	Phương pháp bảo quản
Nước biển	Axit hóa bằng HNO <sub>3</sub> đến pH < 2, bảo quản trong chai thủy tinh hoặc chai nhựa polyetylen
Trầm tích	Mẫu được bảo quản trong tủ đông ở nhiệt độ -20°C
Nghêu lùa, sò lông, điệp quạt	Mẫu được bảo quản trong tủ đông ở nhiệt độ -20°C

Trong năm 2014, đã tiến hành các đợt quan trắc từ tháng 3 đến tháng 12 với tần suất 1 tháng/1 lần trong đó mùa khô từ tháng 3 đến 4; tháng 11 đến tháng 12 và mùa mưa từ tháng 5 đến tháng 10 tại vùng biển Vân Đồn, Quảng Ninh. Khu vực nghiên cứu được tiến hành tại hai trạm thuộc vùng thu hoạch thân mềm hai mảnh vỏ, cách cảng Cái Rồng 5–15 km về phía Đông Nam bao gồm trạm gần bờ QN1 (Kinh độ: 107°25'8,67"E; Vĩ độ: 21°01'6,6"N) khu vực này cách bờ 3 km, gần với cửa sông xung quanh là các ô lồng nuôi thân mềm hai mảnh vỏ và trạm xa bờ QN2 (Kinh độ: 107°23'18,8"E; Vĩ độ: 20°53'6,6"N), khu vực này cách cảng Cái Rồng 15–17 km, xung quanh trạm thu mẫu là các lồng đánh bắt nhuyễn thể hai mảnh vỏ tự nhiên, địa hình bao bọc bởi các đảo nhỏ. Vị trí các trạm thu mẫu được thể hiện ở hình 1. Mẫu nước biển được thu ở tầng mặt (độ sâu 0,5 m từ bề mặt nước biển) và tầng đáy (0,5 m kể từ lớp nước ở bề mặt trầm tích) bằng thiết bị batomet chuyên dụng sau đó mẫu được lọc qua giấy lọc 10 µm để loại bỏ chất rắn lơ lửng có trong mẫu nước biển sau đó cho vào chai đựng mẫu và bảo quản. Mẫu trầm tích bề mặt (0–5 cm) được thu bằng cuốc tại 2 điểm gần các trạm quan trắc, sau đó trộn đều đồng nhất mẫu và mang bảo quản. Mẫu nghêu lùa, sò lông và điệp quạt được thu từ các lồng đánh bắt xung quanh khu vực. Trong mỗi loài, ít nhất 20 cá thể được thu thập trong mỗi đợt thu mẫu. Phương pháp bảo quản mẫu nước biển, trầm tích và thân mềm hai mảnh vỏ được thể hiện ở bảng 1.

## PHƯƠNG PHÁP

### Phương pháp phân tích

#### Phương pháp phân tích mẫu nước biển

Mẫu nước biển sau khi bảo quản, vận chuyển về phòng thí nghiệm, phân tích trực tiếp trên máy cực phổ hòa tan anot Computrace-

VA797. Chi tiết cách tiến hành được thể hiện ở phần sau.

#### Phương pháp xử lý mẫu trầm tích tổng

Mẫu trầm tích được phá trong bình Teflon chịu nhiệt độ và áp suất cao. Cân 0,5 g mẫu trầm tích khô đã sàng qua rây 0,15 mm cho vào bình Teflon. Dung dịch phá mẫu là hỗn hợp axit HNO<sub>3</sub> và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> theo tỷ lệ 8:1. Mẫu được phá ở khoảng nhiệt độ từ 90–100°C trong lò vi sóng trong khoảng thời gian 2 giờ. Sau đó, mẫu được để nguội, lọc bỏ cặn và phân tích trên thiết bị cực phổ 797 VA Computrace. Mẫu được phân tích lặp lại ba lần và kết quả sử dụng là giá trị trung bình của các phép đo.

#### Phương pháp xử lý mẫu nghêu lùa, điệp quạt, sò lông

Phương pháp phân tích hàm lượng Cd chứa trong nghêu lùa, điệp quạt cơ bản dựa trên tiêu chuẩn UNEP/FAO/IAEA/IOC (1984) [7]. Mẫu sau khi bảo quản được rã đông ở nhiệt độ phòng sau đó tách phần mô mềm bằng thiết bị thép không gỉ. Mẫu nghêu lùa, sò lông, điệp quạt lấy ra khỏi vỏ, thấm cho khô bằng giấy thấm, sau đó mẫu được xay nhuyễn trộn đều, cân mẫu cho vào bình Teflon, thêm HNO<sub>3</sub> và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đặc theo tỷ lệ 8:1, vặn chặt nắp bình và cho vào tủ phá mẫu ở 90–100°C trong 2 h. Ngoài ra từng bộ phận của nhuyễn thể cũng được tách và xử lý tương tự. Sau đó lấy bình Teflon chứa mẫu, để nguội và lọc qua giấy lọc, định mức đến thể tích cần thiết. Các mẫu sau khi xử lý được đem phân tích trên thiết bị cực phổ Von-ampe hòa tan anot điện cực giọt thủy ngân.

#### Phương pháp tách chiết dạng tồn tại của Cd trong trầm tích

Khối lượng trầm tích sử dụng cho phân tích dạng tồn tại của Cd là 1 g mẫu đã được sấy khô, đồng nhất và sàng qua rây 0,15 mm. Mẫu được tách chiết dựa trên phương pháp của Tessier (1979) [8] bao gồm năm phân đoạn:

Kim loại ở dạng trao đổi - Fraction1 (F1), kim loại liên kết với cacbonat (F2), kim loại liên kết với oxit Fe-Mn (F3), kim loại liên kết với chất hữu cơ (F4), và dạng cặn dư (F5) (bảng 2).

**Bảng 2.** Phương pháp tách chiết kim loại Cd trong trầm tích tuần tự năm phân đoạn dựa trên phương pháp của Tessier (1979)

Dạng	Chất phản ứng	Điều kiện
F1: Dạng trao đổi	20 ml CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> 1 M	Khấy liên tục 1 h ở nhiệt độ phòng
F2: Dạng liên kết với cacbonat	40 ml CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> 1 M (Được điều chỉnh đến pH 5 bằng dung dịch CH <sub>3</sub> COOH)	Khuấy liên tục trong 5 h ở nhiệt độ phòng
F3: Dạng liên kết với oxit Fe-Mn	40 ml NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,02 M chứa trong CH <sub>3</sub> COOH 25%	Khuấy liên tục trong 5 h ở nhiệt độ 95–100°C
F4: Dạng liên kết với chất hữu cơ	20 ml CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> 3,2 M pha trong HNO <sub>3</sub> 20%	Khuấy liên tục 0,5 h ở nhiệt độ phòng
F5: Dạng cặn dư	40 ml HNO <sub>3</sub> 10 M và H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% theo tỷ lệ 5:1	Đề đứng 1 h ở nhiệt độ 100°C

Sau mỗi dạng, mẫu được ly tâm để tách dung dịch tách chiết. Dung dịch tách chiết sau đó được lọc qua giấy lọc trước khi phân tích hàm lượng kim loại Cd bằng thiết bị cực phổ 797 VA Computrace. Giữa các phân đoạn, cặn được rửa bằng nước cất để loại bỏ các huyền phù và các hóa chất dư thừa của phân đoạn trước đó. Mẫu được phân tích lặp lại ba lần và kết quả sử dụng là giá trị trung bình của các phép đo.

**Phương pháp định lượng kim loại trên máy cực phổ xung vi phân hòa tan anot (theo SMEWW 3130; 3-39-3-42, 19<sup>th</sup> ed, 1995) [9]**

Các mẫu kim loại tổng trong ngẫu nhiên, số lông, đập quạt và dạng tồn tại sau khi xử lý cùng mẫu nước biển được phân tích trên máy cực phổ hòa tan anot Computrace-VA797 ở nhiệt độ phòng (20–25°C). Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu (hoặc dung dịch phân tích) chứa nền đệm axetat (pH = 4,6), rồi cho vào bình điện phân ba điện cực (điện cực HMDE, điện cực so sánh Ag-AgCl/KCl 3 M, điện cực phụ trợ Pt), đầu oxy hòa tan (DO) bằng nitơ sạch trong 180s áp suất 1,2–1,5 atm. Tiến hành điện phân ở thế làm giàu 1,0 V để định lượng Cd trong thời gian điện phân 60 s, tốc độ khuấy 2.000 rpm. Kết thúc giai đoạn điện phân làm giàu, ngừng khuấy dung dịch, phân tích 15 s, tiếp tục quét thế anot ở -0,58 V để định lượng Cd. Cuối cùng, xác định Ip từ các đường von-ampe hòa tan thu được. Đường von-ampe hòa tan của mẫu trắng được ghi tương tự. Các đường von-ampe hòa tan được ghi theo phương pháp von-ampe xung vi phân. Quá trình ghi và xác định theo một chương trình trên máy tính.

**Phân tích dữ liệu**

Số liệu nghiên cứu được xử lý theo phương pháp thống kê và vẽ biểu đồ bằng phần mềm MS Excel. Sử dụng hệ số tương quan Pearson (r) để đánh giá mức độ tương quan giữa hàm lượng Cd trong nước biển với hàm lượng Cd tổng trong trầm tích.

**KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN**

**Hàm lượng Cd<sup>2+</sup> trong nước biển**

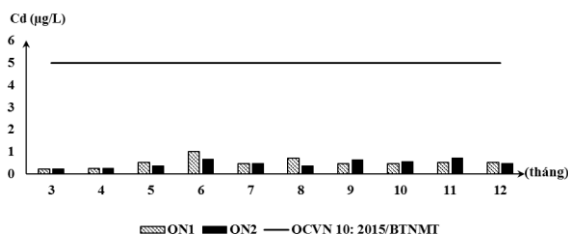
Giá trị hàm lượng Cd<sup>2+</sup> hòa tan trong nước biển vùng thu hoạch nhuyễn thể hai mảnh vỏ tại hai điểm ở Vân Đồn, Quảng Ninh được thể hiện ở bảng 3. Theo đó, hàm lượng Cd<sup>2+</sup> tương đối thấp được ghi nhận tại các trạm quan trắc, dao động từ 0,22 đến 1 µg/l, trung bình cả năm có giá trị là 0,51 µg/l; mùa mưa (hàm lượng Cd trung bình 0,57 ± 0,19) có xu hướng cao hơn so với mùa khô (hàm lượng Cd trung bình 0,43 ± 0,17). Nguyên nhân do vào mùa mưa xáo trộn lực địa mạnh, lượng chất thải từ các con sông đổ ra biển nhiều trong đó có thành phần cadimi từ các nguồn thải này đổ ra biển ở mức cao hơn dẫn đến hàm lượng Cd<sup>2+</sup> vào mùa này cao hơn so với mùa khô. Nguồn gây ô nhiễm cadimi chủ yếu trong nước biển khu vực này phần lớn từ nước thải ở các khu mỏ luyện kim, tuyển quặng có độ axit cao hòa tan các kim loại nặng có trong đất và đổ ra biển khi lũ lụt xảy ra, ngoài ra các hoạt động sản xuất, sinh hoạt ở khu vực (sửa chữa tàu thuyền, sơn mạ) cũng góp phần làm tăng nguy cơ ô nhiễm cadimi. Tại điểm gần với đất liền (QN1) hàm lượng cadimi trong nước biển có xu hướng cao hơn so với

điểm có khoảng cách xa đất liền hơn (QN2), tuy nhiên sự chênh lệch không quá lớn. So sánh với giá trị giới hạn (GTGH)  $Cd^{2+}$  của QCVN

10:2015/BTNMT [10] áp dụng cho vùng nuôi trồng thủy sản và bảo tồn thủy sinh ( $5 \mu g/l$ ), các nồng độ đều thấp hơn (hình 2).

Bảng 3. Hàm lượng  $Cd^{2+}$  hòa tan trung bình ( $\mu g/l$ ) trong nước biển Vân Đồn, Quảng Ninh năm 2014

Điểm thu mẫu \ Tháng	Tháng									
	3	4	6	5	7	8	9	10	11	12
QN1	0,220	0,248	1,008	0,527	0,476	0,710	0,468	0,481	0,532	0,527
QN2	0,251	0,276	0,672	0,384	0,479	0,377	0,650	0,553	0,723	0,496

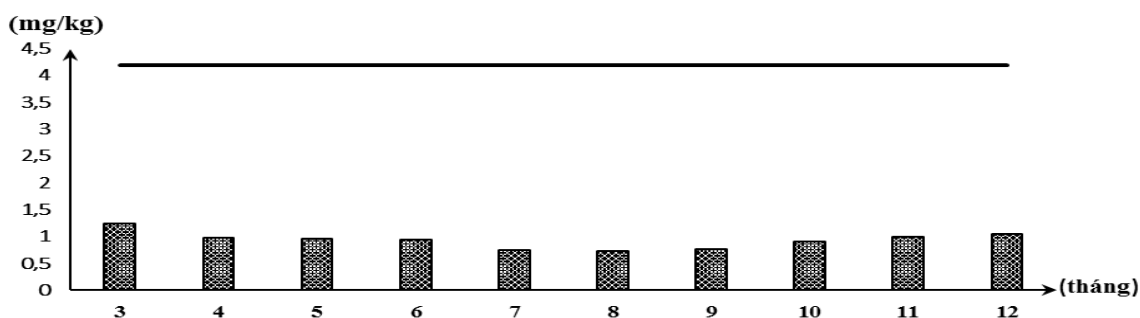


Hình 2. Hàm lượng  $Cd^{2+}$  hòa tan trung bình trong các trạm quan trắc khu vực biển Vân Đồn, Quảng Ninh

### Hàm lượng cadimi trong trầm tích biển

Hình 3 mô tả hàm lượng Cd chứa trong trầm tích biển vùng thu hoạch thân mềm hai mảnh vỏ ở Vân Đồn, Quảng Ninh năm 2014. Theo kết quả phân tích được, hàm lượng Cd trong trầm tích khu vực này dao động từ  $0,59 \text{ mg/kg}$  đến  $1,55 \text{ mg/kg}$ ; trung bình cả năm là  $0,98 \text{ mg/kg}$ . So với QCVN 43:2012/BTNMT [11], các giá trị đo được thấp hơn GTGH ( $4,2 \text{ mg/kg}$ ) áp dụng

cho trầm tích nước mặn. Mùa khô, hàm lượng Cd trong trầm tích ( $1,06 \pm 0,23 \text{ mg/kg}$ ) có xu hướng cao hơn so với mùa mưa ( $0,87 \pm 0,14$ ). Nguyên nhân của sự chênh lệch này, do khu vực Bái Tử Long (bao gồm vùng biển Vân Đồn khảo sát) bao bọc bởi nhiều đảo lớn nhỏ xen kẽ nhau nên chế độ thủy động lực và sự trao đổi với nước ngoài đại dương hạn chế, do vậy nguồn chất thải trong mùa mưa lắng đọng và tích tụ lại một phần dưới đáy biển. Ngoài ra, theo nghiên cứu của Nguyễn Ngọc Anh nghiên cứu về đặc điểm trầm tích tầng mặt khu vực biển ven bờ Hải Phòng - Quảng Ninh [12], trầm tích khu vực Bái Tử Long thuộc dạng bùn cát và cát bùn, đây là những dạng trầm tích có khả năng hấp thụ ion kim loại mạnh hơn so với các dạng trầm tích khác (đá, sỏi, sạn...). Nhìn chung hàm lượng Cd trong trầm tích có xu hướng giảm dần từ vùng ven bờ ra biển (hình 4). Tuy nhiên sự chênh lệch là không nhiều ( $0,2 \text{ mg/kg}$ ).



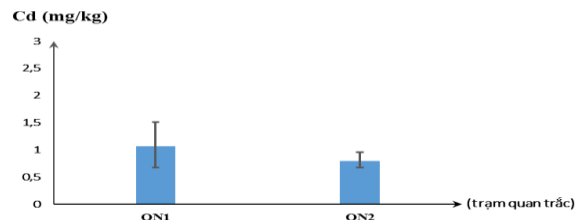
Hình 3. Hàm lượng Cd trung bình trong trầm tích khu vực biển Vân Đồn, Quảng Ninh, năm 2014

Trong trầm tích, kim loại dạng vết có thể có mặt trong một số dạng hóa học và nói chung đó là sự thể hiện về quá trình tương tác hóa học, khả năng di động, khả dụng sinh học và độc tính tiềm tàng của kim loại. Như đã trình bày trong phân phương pháp, cơ chế của quá trình

tích lũy kim loại dạng vết được thể hiện qua năm dạng tồn tại [13]. Các dạng này liên quan đến quá trình di động trong điều kiện môi trường thay đổi. Theo kết quả phân tích các dạng tồn tại của Cd, nhìn chung phân bố Cd trong trầm tích khu vực Vân Đồn - Quảng Ninh

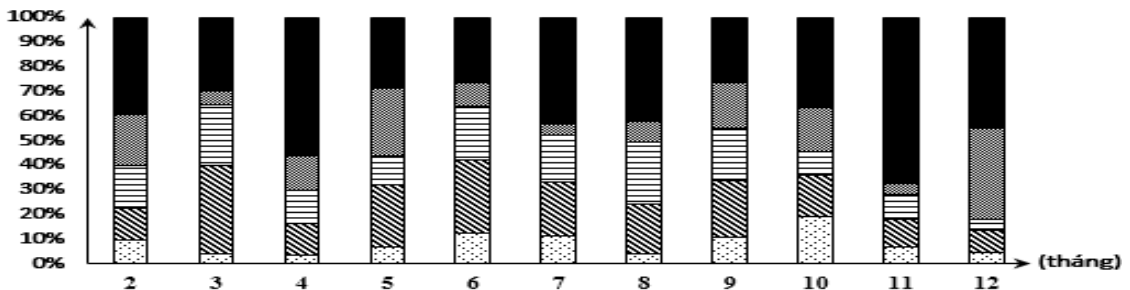
có dạng F1 và F2 chiếm tỷ lệ nhỏ nhất, lần lượt dao động trong khoảng 4–19% và 8–35%, dạng F3 dao động trong khoảng 10–26%, dạng F4 dao động trong khoảng 4–31% và dạng F5 dao động trong khoảng từ 27–65% chiếm tỷ lệ cao nhất (hình 5). Như vậy, thứ tự phân bố tỷ lệ các dạng kim loại Cd tồn tại trong trầm tích tại khu vực này theo thứ tự như sau:  $F5 > F3 > F4 > F2 > F1$ . Kết quả phân tích ở trên tương đồng với các nghiên cứu [14, 15]. Với đặc điểm phân bố phần lớn ở dạng còn lại F5 - dạng liên kết bền vững và chiếm tỷ lệ nhỏ dạng trao đổi và cacbonat-dạng gây tích lũy sinh học, Cd trong trầm tích khu vực này ít có khả năng xâm nhập vào môi trường nước, mức độ nguy hại ảnh hưởng xấu đến môi trường là không lớn. So

sánh với chỉ số rủi ro về kim loại nặng trong trầm tích (RAC) [16] đối với các dạng kim loại hòa tan trao đổi, khu vực này có mức độ rủi ro trung bình (11–30%).



Hình 4. Hàm lượng Cd trong trầm tích các trạm quan trắc vùng biển Vân Đồn, Quảng Ninh, năm 2014

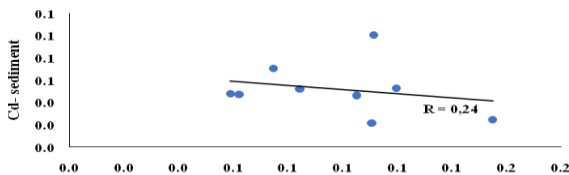
**% Cd**



Hình 5. Phân bố các dạng tồn tại của Cd trong trầm tích biển Vân Đồn - Quảng Ninh, năm 2014

**Mối tương quan hàm lượng Cd trong nước biển, trầm tích**

Hình 6 thể hiện mối tương quan (r) giữa nồng độ Cd trong nước biển và hàm lượng Cd có trong trong trầm tích. Qua phân tích ANOVA ( $\alpha = 0,05$ ) kiểm định z-Test: Two Sample for Means cho thấy hàm lượng Cd nước biển và Cd-trầm tích có sự sai khác ( $z < -z_\alpha$ ). Điều này chứng tỏ khi hàm lượng Cd trong nước biển thay đổi thì cũng có sự thay đổi. Tuy nhiên mối tương quan này thể hệ sự tương tác yếu ( $r = 0,24$ ).



Hình 6. Tương quan Cd trong nước biển, trầm tích vùng biển Vân Đồn - Quảng Ninh

**Hàm lượng cadimi trong mô mềm nghêu lùa, sò lông, điệp quạt**

Bảng 4 mô tả hàm lượng Cd trong mô mềm tổng thể của nghêu lùa, sò lông và điệp quạt tại vùng thu hoạch thân mềm hai mảnh vỏ trong mùa mưa và mùa khô năm 2014. Kết quả phân tích cho thấy, hàm lượng Cd trên mô thịt tổng thể của điệp quạt ở mức cao nhất, dao động từ 0,35 mg/kg đến 2,23 mg/kg; hàm lượng Cd trên sò lông và nghêu lùa ở mức thấp hơn, dao động từ 0,81 mg/kg đến 1,48 mg/kg; từ 0,25 mg/kg đến 0,81 mg/kg, tương ứng. Nguyên nhân gây ra sự khác biệt này do đặc điểm cấu tạo khác nhau về thành phần trong các hệ tiêu hóa, mang, thận, mô mềm và đặc tính sinh học của ba loài này.

Kết quả phân tích từng bộ phận mang, màng áo, cơ quan tiêu hóa (dạ dày), chân đực thể hiện chi tiết ở bảng 5. Nhìn vào bảng trên, bộ phận tiêu hóa (dạ dày) là cơ quan tích tụ nhiều kim loại Cd nhất trong số các cơ quan

còn lại, tiếp theo đến các bộ phận hô hấp (mang, màng áo) và cuối cùng là chân. Ngoài ra, đối với điệp bộ phận cơ cứng là còi chứa hàm lượng Cd khá thấp.

**Bảng 4.** Hàm lượng Cd trên mô mềm tổng thể nghêu lùa, sò lông, điệp quạt trong khu vực biển Vân Đồn - Quảng Ninh (mg/kg tươi)

Đối tượng	Số lượng mẫu	Mùa mưa		Mùa khô	
		Trung bình	SD (*)	Trung bình	SD (*)
Điệp quạt	60	1,043	0,629	1,435	0,506
Nghêu lùa	60	0,420	0,150	0,697	0,150
Sò lông	60	1,589	0,497	1,082	0,344

Ghi chú: (\*): Độ lệch tiêu chuẩn.

**Bảng 5.** Hàm lượng Cd trên từng bộ phận của nghêu lùa, sò lông, điệp quạt vùng biển Vân Đồn - Quảng Ninh (mg/kg tươi)

	Số lượng	Chân	Dạ dày	Mang	Màng áo	Còi
Nghêu lùa	60	0,28 ± 0,11	1,08 ± 0,51	0,47 ± 0,09	0,62 ± 0,07	
Sò lông	60	0,51 ± 0,22	1,83 ± 0,36	0,96 ± 0,47	0,84 ± 0,31	
Điệp quạt	60	0,54 ± 0,21	3,11 ± 1,49	0,87 ± 0,39	1,09 ± 0,76	0,06 ± 0,02

Theo QCVN 8-2:2011/BYT [17], hàm lượng Cd tối đa chứa trong động vật thân mềm hai mảnh vỏ là 2 mg/kg, nhận thấy, hàm lượng Cd trong một số cá thể điệp quạt có giá trị gần bằng hoặc quá mức giới hạn tối đa cho phép (MGHTĐCP) từ 1,05 đến 1,15 lần trong khi các cá thể nghêu lùa và sò lông, có giá trị thấp hơn. Tuy nhiên, hàm lượng Cd phần lớn tích tụ ở cơ quan tiêu hóa của thân mềm hai mảnh vỏ như gan, ruột và dạ dày. Do vậy, có thể giảm được một lượng kim loại nặng đáng kể khi loại bỏ các cơ quan nói trên ra khỏi cơ thể chúng.

## KẾT LUẬN

Hàm lượng Cd trong nước biển, trầm tích vùng thu hoạch thân mềm hai mảnh vỏ ở Vân Đồn nhìn chung ở mức thấp và thấp hơn các GTGH theo QCVN 10:2015/BTNMT và QCVN 43:2015/BTNMT, tương ứng.

Hàm lượng Cd trong ba loài nghêu lùa, sò lông và điệp quạt thấp hơn mức giới hạn tối đa cho phép theo QCVN 8-2:2011/BYT, tuy nhiên một số cá thể điệp vượt quá MGHTĐCP. Trong ba loài nghiên cứu, loài điệp quạt có mức độ tích tụ cao nhất sau đó đến loài sò lông và cuối cùng là nghêu lùa.

Hàm lượng Cd tích tụ trong từng bộ phận của 3 loài nhìn chung tập trung phần lớn trong bộ phận tiêu hóa (dạ dày) và hô hấp (mang). Do

vậy có thể sử dụng việc phân tích Cd trên các bộ phận này để đánh giá chất lượng môi trường tại các khu vực khảo sát tập trung 3 loài này.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Shulkin, V. M., Presley, B. J., and Kavun, V. I., 2003. Metal concentrations in mussel *Crenomytilus grayanus* and oyster *Crassostrea gigas* in relation to contamination of ambient sediments. *Environment International*, 29(4), 493–502.
- [2] Goldberg, E. D., Bowen, V. T., Farrington, J. W., Harvey, G., Martin, J. H., Parker, P. L., Risebrough, R. W., Robertson, W., Schneider, E., and Gamble, E., 1978. The mussel watch. *Environmental conservation*, 5(2), 101–125.
- [3] Boening, D. W., 1999. An evaluation of bivalves as biomonitors of heavy metals pollution in marine waters. *Environmental Monitoring and Assessment*, 55(3), 459–470.
- [4] Thanh Thuận, 2017. Tìm lại dấu xưa thương cảng Vân Đồn.
- [5] Nguyễn Chính, Nguyễn Hữu Phụng, 1996. Một số loài động vật thân mềm có giá trị



- kinh tế ở vùng biển Việt Nam. *Nxb. Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh*.
- [6] Luu Van Dieu, 1995. Chapter 5. Present status of Ha Long Bay water environment, (Water environmental quality of Ha Long bay, Vietnam). International Development Research Center (IDRC), 68–69.
- [7] UNEP/FAO/IAEA/IOC, 1984. Sampling of Selected Marine Organisms and Sample Preparation for Trace Metal Analysis: Reference Method for Marine Pollution Studies No. 7, Rev. 2: 19 p.
- [8] Tessier, A., Campbell, P. G., and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.
- [9] APHA, 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater, 19thEd. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, 397–404.
- [10] Bộ Tài nguyên và Môi trường, 2015. QCVN 10-MT:2015/BTNMT, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước biển.
- [11] Bộ Tài nguyên và Môi trường, 2012. QCVN 43:2012/BTNMT, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng trầm tích.
- [12] Nguyễn Ngọc Anh, 2014. Đặc điểm và tiến hóa động lực các thành tạo trầm tích mặt vùng biển nông ven bờ Hải Phòng - Quảng Ninh. *Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội*. Tr. 82–85.
- [13] Singh, V. K., Singh, K. P., and Mohan, D., 2005. Status of heavy metals in water and bed sediments of river Gomti–A tributary of the Ganga river, India. *Environmental monitoring and assessment*, 105(1–3), 43–67.
- [14] Głosińska, G., Sobczyński, T., Boszke, L., Bierła, K., and Siepak, J., 2005. Fractionation of Some Heavy Metals in Bottom Sediments from the Middle Odra River (Germany/Poland). *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(3), 305–317.
- [15] Zerbe, J., Sobczynski, T., Elbanowska, H., and Siepak, J., 1999. Speciation of heavy metals in bottom sediments of lakes. *Polish Journal of Environmental Studies*, 8, 331–340.
- [16] Jain, C. K., 2004. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Research*, 38(3), 569–578.
- [17] Bộ Y tế, 2011. QCVN 8:2-2011/BYT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia đối với giới hạn ô nhiễm kim loại nặng trong thực phẩm.