

Geo-chemical fractionations of arsenic and lead in the surface sediments of Thuy Trieu lagoon, Khanh Hoa province

Le Hung Phu*, Dao Viet Ha, Pham Hong Ngoc, Nguyen Hong Thu, Le Trong Dung, Vo Tran Tuan Linh

Institute of Oceanography, VAST, Vietnam

*E-mail address: hungphu219@gmail.com

Received: 30 July 2019; Accepted: 6 October 2019

©2019 Vietnam Academy of Science and Technology (VAST)

Abstract

The sequential extraction method of Tessier et al. was applied to identify the phase associations of As and Pb in the surface sediment of Thuy Trieu lagoon. The results showed that these two metals were mainly found in the residual fractions. Meanwhile, the carbonate fractions stayed at the lowest portions. Levels of arsenic and lead as Fe-Mn oxide fractions were higher than those as organic fractions and exchangeable fractions. Exchangeable fractions and carbonate fractions of two elements seemed to increase in rainy season. Generally, the mobility of Pb was higher than that of As. In the sediments of Thuy Trieu lagoon, Pb levels cannot currently cause adverse effects on the ecosystems. On the contrary, the risk of As was assessed as moderate level.

Keywords: Arsenic, lead, fractionations, sediment, Thuy Trieu lagoon.

Các dạng tồn tại của asen và chì trong lớp trầm tích bề mặt đầm Thủy Triều, tỉnh Khánh Hòa

Lê Hùng Phú*, Đào Việt Hà, Phạm Hồng Ngọc, Nguyễn Hồng Thu, Lê Trọng Dũng, Võ Trần Tuấn Linh

Viện Hải dương học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam

*E-mail: hungphu219@gmail.com

Nhận bài: 30-7-2019; Chấp nhận đăng: 6-10-2019

Tóm tắt

Quy trình chiết tuần tự của Tessier et al., được áp dụng để xác định tỉ lệ phân bố các dạng liên kết của As và Pb trong lớp trầm tích bề mặt đầm Thủy Triều. Kết quả cho thấy hai kim loại này chủ yếu tồn tại trong cấu trúc khoáng trầm tích. Trong khi đó, dạng liên kết cacbonat có tỉ lệ phân bố thấp nhất. Hàm lượng của asen và chì trong dạng liên kết Fe-Mn oxy-hydroxit cao hơn dạng liên kết hữu cơ và dạng trao đổi. Hàm lượng dạng trao đổi và dạng liên kết cacbonat của As và Pb có xu hướng tăng cao hơn vào mùa mưa. Nhìn chung, Pb có tính linh động hơn As. Trong trầm tích bề mặt đầm Thủy Triều, Pb hiện chưa ở mức độ gây nguy hại cho hệ sinh thái. Mặt khác, As được đánh giá có nguy cơ gây ảnh hưởng đến hệ sinh thái ở mức độ trung bình.

Từ khoá: Asen, chì, dạng tồn tại, trầm tích, đầm Thủy Triều.

GIỚI THIỆU

Trong trầm tích, tích lũy của kim loại nặng (KLN) là kết quả của quá trình sa lắng của các hạt lơ lửng thông qua các quá trình hoá-lý phức tạp (hấp phụ, hấp thụ hay kết tủa) [1]. Kết quả, hàm lượng các KLN trong trầm tích thường rất cao so với trong nước. Mặt khác, các KLN ở dạng tồn tại có tính linh động cao, chúng có thể được giải phóng ngược trở lại môi trường nước. Do đó, trầm tích được xem là “kho” lắng tụ và cũng là nguồn cung cấp các KLN cho thủy vực và quần xã sinh vật đáy [2, 3]. Bên cạnh đó, với độc tính cao, bền vững, khả năng tích lũy sinh học trong hệ sinh thái biển, KLN có thể gây ảnh hưởng xấu tới sức khỏe các sinh vật thủy sinh và thông qua chuỗi thức ăn sẽ gây ảnh hưởng đến an toàn sức khỏe con người [4].

Trầm tích được coi là tập hợp các pha hấp thụ không đồng nhất của các vật chất hữu cơ, các oxit, sunfua, cacbonat; các khoáng nhôm và

silicate [5]. Ở điều kiện môi trường khác nhau, các kim loại tồn tại ở các dạng liên kết khác nhau. Ví dụ: Trong điều kiện oxy hoá, các kim loại trong trầm tích chủ yếu tồn tại trong các liên kết với sắt oxit, mangan oxit và với các vật chất hữu cơ; trong khi ở điều kiện khử, kim loại lại tích lũy vào trầm tích dưới các dạng kết tủa sunfua hoặc sa lắng với sắt sunfua [6]. Đặc biệt, khi có sự thay đổi điều kiện môi trường như: pH, thế oxy hoá-khử, nồng độ các phối tử; kim loại từ trầm tích sẽ bị hoà tan vào môi trường nước, và do đó sẽ gây nhiễm bẩn KLN trong thủy vực [7]. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng kim loại tồn tại ở dạng trao đổi, dạng Fe-Mn oxy-hydroxit và dạng liên kết vật chất hữu cơ có khả năng đáp ứng sinh học cao hơn dạng tồn tại trong cấu trúc tinh thể của các khoáng chất [8]. Do đó, giá trị hàm lượng tổng các KLN sẽ cung cấp thông tin về mức độ ô nhiễm, nhưng không phản ánh được cơ chế tích tụ, độ linh

động, mức độ đáp ứng sinh học và độc tính của kim loại [8, 9]. Thay vào đó, các đặc tính này lại phụ thuộc vào các dạng liên kết của kim loại trong trầm tích. Vì vậy, để đánh giá khả năng phát tán và nguy cơ/mức độ ô nhiễm đối với sức khỏe hệ sinh thái biển và an toàn thực phẩm về mặt KLN, cần phải xác định các dạng liên kết của KLN trong trầm tích.

Theo Tessier et al., 1979 [1], kim loại trong trầm tích tồn tại ở năm dạng liên kết chủ yếu sau:

Dạng trao đổi: Được hấp phụ tại bề mặt các vật chất hạt (như sét, mùn hữu cơ, các dạng oxy hydroxit), đây là dạng rất linh động, dễ dàng giải phóng vào môi trường nước.

Dạng liên kết với cacbonat: Kết tủa của muối cacbonat, kim loại ở dạng này sẽ được giải phóng khi môi trường có tính axit (giá trị pH giảm).

Dạng liên kết với Fe-Mn oxit: Được hấp phụ lên bề mặt các hạt keo của Fe-Mn oxy hydroxit.

Dạng liên kết với hữu cơ: Các kim loại ở dạng liên kết các hợp chất hữu cơ, khi các chất hữu cơ bị oxy hóa, kim loại sẽ giải phóng vào môi trường nước.

Dạng cặn dư: Kim loại trong các cấu trúc khoáng, ở dạng này không thể hòa tan trong môi trường nước.

Đầm Thủy Triều thuộc địa bàn huyện Cam Lâm và TP. Cam Ranh, tỉnh Khánh Hòa. Đây là một vực nước tương đối kín và có diện tích mặt nước khoảng 2.000 ha. Đầm Thủy Triều kéo dài từ phía nam núi Cù Hin đến Mỹ Ca, là nơi tập trung nhiều hoạt động khai thác và nuôi trồng thủy sản của dân cư ven đầm, giữ vai trò quan trọng trong sinh kế của người dân. Đầm cũng là nơi tiếp nhận nước thải từ nhiều nguồn như hoạt động nông nghiệp, tiểu thủ công nghiệp, dân sinh, đô thị hóa, qua đó, làm tăng nguy cơ ô nhiễm KLN môi trường đầm. Tại khu vực này, các nghiên cứu chủ yếu tập trung vào các yếu tố dinh dưỡng, ít đề cập đến khía cạnh các KLN, đặc biệt là KLN trong môi trường trầm tích. Hơn nữa, số liệu về hàm lượng KLN trong trầm tích trong đầm Thủy Triều chỉ được ghi nhận ở dạng tổng, ví dụ As (0,15–14,87 mg/kg) và Pb (2,40–23,40 mg/kg) và chưa có các nghiên cứu về các dạng tồn tại của các kim loại này trong trầm tích. Vì vậy, để

đánh giá cụ thể hơn về độ di động, cơ chế tích tụ và nguy cơ ảnh hưởng tới hệ sinh thái, ảnh hưởng tới sức khỏe con người qua chuỗi thức ăn của kim loại trong trầm tích đầm Thủy Triều, việc tiến hành xác định phân bố hàm lượng của As và Pb của các dạng tồn tại trong trầm tích bề mặt tại đầm Thủy Triều là thực sự cần thiết.

Vì vậy, trong bài báo này, (1) phân bố As và Pb ở các dạng liên kết trong trầm tích bề mặt sẽ được đề cập, qua đó (2) đánh giá mức độ ô nhiễm (ICF, CF) và nguy cơ rủi ro với hệ sinh thái (RAC, ER) của hai nguyên tố này.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Phương pháp thu mẫu

Mẫu trầm tích bề mặt (0–5 cm) được thu bằng cuốc chuyên dụng vào hai đợt tháng 5 (mùa khô) và tháng 10 (mùa mưa) năm 2018, vị trí chính xác các trạm thu mẫu được trình bày trong bảng 1. Mẫu sau khi thu được đựng bằng túi nylon, giữ lạnh, vận chuyển về phòng thí nghiệm. Tại phòng thí nghiệm, mẫu được trộn đều bằng thìa nhựa và cân chính xác thành hai phần, để tiến hành phân tích kim loại, đồng thời xác định độ ẩm của mẫu.

Bảng 1. Vị trí chính xác các trạm thu mẫu

Trạm	Toạ độ	
	Kinh độ	Vĩ độ
CS 01	12°6'2,31"N	109°10'1,84"E
CS 02	12°4'39,03"N	109°10'42,06"E
CS 03	12°2'2,79"N	109°11'46,80"E
CS 04	11°58'45,95"N	109°12'32,28"E
CS 05	11°53'58,71"N	109°11'1,89"E

Phương pháp phân tích mẫu

Chiết As và Pb trong các dạng liên kết

Hàm lượng As và Pb trong trầm tích ở các dạng khác nhau được chiết theo qui trình của Tessier et al., (1979) [1] và có một số hiệu sửa theo Vũ Đức Lợi (2005) [10], tóm tắt như sau:

Dạng trao đổi: Cân chính xác từ 1–2 g mẫu, thêm 10 ml amoni axetic 1 M, lắc đều trong 1 giờ, nhiệt độ phòng, tách và thu dịch chiết F1.

Dạng liên kết với cacbonat: Phần cặn dư còn lại tiếp tục thêm 20 ml amoni axetic 1 M, axit hóa bằng axit axetic đến pH = 5, lắc đều trong 5 h ở nhiệt độ phòng, tách và thu dịch chiết F2.

Dạng liên kết với Fe-Mn oxit: Phần cặn sau khi chiết F2, thêm 20 ml hydroxilamin NH₂OH.HCl 0,04 M trong dung dịch axit axetic 25%, lắc trong 5 h ở nhiệt độ phòng, tách và thu dịch chiết F3.

Dạng liên kết với hữu cơ: Cặn sau chiết F3, thêm 10 ml amoni axetic 3,2 M trong HNO₃ 20%, lắc trong 0,5 h tại nhiệt độ phòng, tách và thu dịch chiết F4.

Cặn dư: Phần cặn dư còn lại được chiết như làm dạng tổng.

Xác định hàm lượng của As và Pb trong các mẫu

Hàm lượng tổng của As và Pb trong trầm tích được chiết bằng hỗn hợp dung dịch axit HNO₃ và HCl theo tỉ lệ 1:3 về thể tích. Hàm lượng các KL xác định bằng phương pháp khối phổ plasma cảm ứng, đo trên thiết bị ICP-MS (Aligent 7700), trong mỗi lần đo, các dịch chiết

sẽ được đo kèm với mẫu blank (các dung dịch chiết tương ứng).

Phân tích và xử lý số liệu

Số liệu về hàm lượng As và Pb trong các dạng liên kết, được thống kê và so sánh sự khác biệt giữa hai đợt thu mẫu bằng hàm Student - 2 tails, bên cạnh đó, mối liên hệ của chúng với hàm lượng tổng được xem xét bằng phép phân tích tương quan Pearson. Các phép phân tích có ý nghĩa thống kê ở mức tin cậy P < 0,05.

Đánh giá mức độ ô nhiễm và nguy cơ với hệ sinh thái

Để đánh giá mức độ ô nhiễm và nguy cơ với hệ sinh thái của As và Pb, bốn chỉ số ICF, RAC (hàm lượng trong các dạng liên kết) và CF, ER (hàm lượng tổng) được áp dụng và phân theo bốn cấp bậc (thấp, trung bình, khá cao và cao), được liệt kê trong bảng 2.

Bảng 2. Phân bậc cho mức độ ô nhiễm và nguy cơ cho hệ sinh thái [11]

Bậc	Mức độ ô nhiễm		Nguy cơ với hệ sinh thái	
	Các dạng tồn tại	Hàm lượng tổng	Các dạng tồn tại	Hàm lượng tổng
	ICF	CF	RAC	ER
Thấp	< 1	< 1	< 10%	< 40
Trung bình	1-3	1-3	10-30%	40-80
Khá cao	3-6	3-6	30-50%	80-160
Cao	> 6	> 6	> 50%	> 160

Trong đó, các chỉ số được thiết lập theo các công thức sau [11]:

$$ICF = \frac{F1 + F2 + F3 + F4}{F5}$$

$$= \frac{\text{Tổng các dạng linh động}}{\text{Dạng cặn dư}}$$

$$RAC = \%F1 + \%F2$$

$$CF = \frac{C_{\text{kim loại}}}{C_{\text{nền}}}$$

Trong đó: C_{kim loại}: Hàm lượng tổng của kim loại trong mẫu trầm tích, C_{nền}: Hàm lượng nền của kim loại trong vỏ Trái đất, giá trị này của As và Pb lần lượt là 1,5 mg/kg và 20 mg/kg.

$$ER = T_r * CF$$

Trong đó: T_r: Hệ số phản ứng với độc tính của nguyên tố, các giá trị này của As và Pb là 10 và 5.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

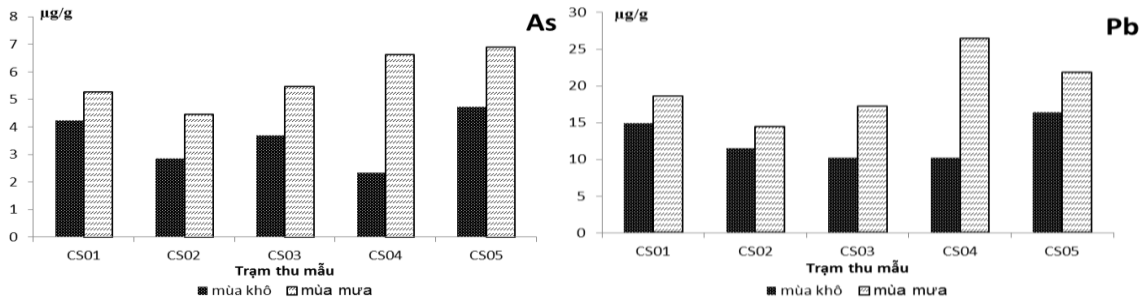
Hàm lượng tổng của As và Pb trong trầm tích

Hàm lượng tổng của As và Pb trong mẫu trầm tích bề mặt tại 5 điểm thu mẫu của 2 đợt khảo sát được thể hiện tại hình 1. Kết quả cho thấy, có sự khác biệt có ý nghĩa về mặt thống kê của hàm lượng As giữa 2 đợt khảo sát (mùa mưa và mùa khô) (P < 0,05). Như vậy, có sự gia tăng hàm lượng của As vào mùa mưa (khoảng dao động 4,46-6,90 µg/g) so với mùa khô (2,33-4,74 µg/g). Tương tự, hàm lượng Pb vào mùa mưa (dao động từ 14,45-26,49 µg/g) cũng cao hơn so với mùa khô (10,25-16,39 µg/g) (P < 0,05).

Về phân bố không gian, hàm lượng As có xu hướng tăng dần từ đỉnh đầm đến vịnh Cam

Ranh, thể hiện ở giá trị cao nhất của As (4,73 µg/g và 6,90 µg/g) được ghi nhận trong cả hai đợt thu mẫu tại trạm CS05. Trong khi đó, các giá trị cao nhất của Pb được ghi nhận tại

khu vực cầu Long Hồ - vịnh Cam Ranh (CS05: 16,39 µg/g vào mùa khô, 26,49 µg/g tại CS04 vào mùa mưa).



Hình 1. Hàm lượng tổng của As và Pb trong trầm tích

Hàm lượng As trong nghiên cứu này thấp hơn so với các kết quả tại sông Dương Tử, Trung Quốc (4,47–12,71 µg/g) [11], hay so với vịnh Moreton, Australia (2,7–18,5 µg/g) [12]. Mặt khác, hàm lượng Pb của nghiên cứu này thấp hơn so với các khu vực nhận nhiều nước thải công nghiệp như sông Nhuệ và sông Đáy, Hà Nội (25,7–91,7 µg/g) [10], sông Mahanadi, Ấn Độ (104,4–214,4 µg/g) [13]. Tuy nhiên, hàm lượng Pb của nghiên cứu này lại tương đương so với một số khu vực nghiên cứu khác như đầm Thị Nại, Bình Định (16,55 µg/g), đầm Nại, Ninh Thuận (10,55 µg/g) [14, 15], hồ Dalinoeur (14–22 µg/g) [16] và sông Vàng (15,5–24,6 µg/g) [8], Trung Quốc. Có thể thấy, hàm lượng As và Pb trong trầm tích đầm Thủy Triều không ghi nhận giá trị bất thường, có giá trị tương đương với các khu vực khác.

Phân bố As và Pb trong các dạng liên kết

Phân bố hàm lượng (%) của As và Pb trong 5 dạng liên kết (dạng trao đổi - F1, dạng liên kết cacbonat - F2, dạng liên kết Fe-Mn oxy-hydroxit - F3, dạng liên kết hữu cơ - F4, dạng cặn dư - F5) thể hiện ở hình 3. Kết quả cho thấy, phân bố của hàm lượng As và Pb trong các dạng tồn tại của trầm tích bề mặt đầm Thủy Triều có thể được sắp xếp theo thứ tự F5 > F3 > F4 > F1 > F2.

Như vậy, hai nguyên tố này chủ yếu phân bố trong dạng cặn dư (F5), cụ thể là As chiếm 25,29–46,65% và Pb chiếm 22,70–49,12%. Trong khi đó, ở dạng trao đổi (dạng F1), hàm lượng As chiếm tỉ lệ 2,62–10,38%, hàm lượng

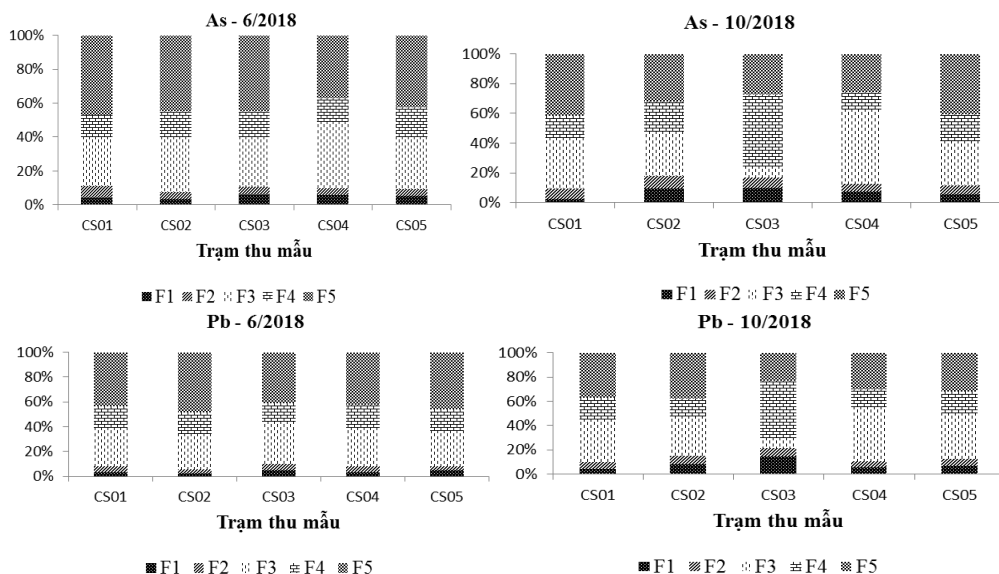
Pb 2,94–14,40%. Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra, phân bố của As và Pb trong dạng liên kết này tăng cao vào mùa mưa ($P < 0,05$), với các giá trị cao bất thường của cả 2 KL này được bắt gặp tại trạm 3 ở cả 2 đợt khảo sát. Ở dạng liên kết cacbonat (F2), hàm lượng As và Pb có tỉ lệ thấp nhất, lần lượt là 4,01–8,69% đối với As, 3,19–7,21% đối với Pb; và tương tự như dạng F1; hàm lượng của chúng trong dạng liên kết F2 có tỉ lệ phân bố cao vào mùa mưa ($P < 0,05$).

Trong các dạng liên kết kém bền bao gồm F1–F4, As và Pb chủ yếu tồn tại trong liên kết với Fe-Mn oxy-hydroxit (F3); tỉ lệ phân bố của As từ 6,43–49,06%, Pb từ 7,04–43,62%. Hiện tượng này có thể do sự chiếm ưu thế của các quá trình hấp phụ, keo tụ và kết tủa của As và Pb với các hạt keo của Fe-Mn oxy-hydroxit [13, 17]. Đối với dạng liên kết với hợp chất hữu cơ (dạng F4), phân bố của hàm lượng As biến động từ 12,53–49,43% và Pb phân bố từ 15,63–48,77%. Hàm lượng As (49,43%) và Pb (48,77%) trong pha liên kết hữu cơ đạt giá trị cao nhất tại trạm 3 vào mùa mưa. Hiện tượng này có thể liên quan tới sự ô nhiễm cục bộ các hợp chất hữu cơ, trạm 3 chịu ảnh hưởng từ nước thải nhà máy đường, khu vực này thường trong điều kiện yếm khí, giảm hiệu suất quá trình khoáng hoá các vật chất hữu cơ [18]. Bên cạnh đó, ái lực mạnh giữa các ion kim loại và chất hữu cơ cũng có thể giải thích cho hiện tượng trên [8].

Dạng trao đổi và liên kết với cacbonat của As và Pb là hai dạng liên kết kém bền nhất trong trầm tích, kim loại trong các dạng liên kết

này dễ dàng giải phóng vào môi trường nước và ảnh hưởng tới sinh vật [19]. Kết quả ghi nhận hàm lượng As và Pb trong hai dạng trao đổi và liên kết với cacbonat tăng cao vào mùa mưa ($P < 0,05$) chỉ ra khả năng giải phóng As và Pb từ trầm tích đầm Thủy Triều vào môi trường nước của có thể tăng cao vào mùa mưa. Ngược lại, hàm lượng As và Pb trong liên kết

với Fe-Mn oxit, với hợp chất hữu cơ có thể không bị ảnh hưởng bởi thay đổi mùa ($P > 0,05$). Trong cả hai mùa, hàm lượng Pb phân bố trong các pha kém bền luôn cao hơn so với hàm lượng của asen ($P < 0,05$) nên KL này có thể linh động hơn, có khả năng đáp ứng sinh học cao hơn As tại khu vực nghiên cứu.



Hình 2. Phân bố (%) của As và Pb trong các pha liên kết

Bảng 3. Môi tương quan giữa hàm lượng tổng asen và các dạng liên kết

	As-F1	As-F2	As-F3	As-F4	As-F5
As-F2	0,677				
As-F3	0,267	0,460			
As-F4	0,757	0,517	-0,237		
As-F5	0,174	0,575	0,441	0,168	
As-tổng	0,020*	0,845*	0,656*	0,514	0,738

Ghi chú: (*): Môi tương quan có ý nghĩa thống kê, $P < 0,05$; $n = 10$.

Bảng 4. Môi tương quan giữa hàm lượng tổng chì và các dạng liên kết

	Pb-F1	Pb-F2	Pb-F3	Pb-F4	Pb-F5
Pb-F2	0,804				
Pb-F3	0,126	0,606			
Pb-F4	0,894	0,608	-0,088		
Pb-F5	-0,098	0,283	0,790	-0,173	
Pb-tổng	0,590	0,844*	0,813*	0,471	0,682

Ghi chú: (*): Môi tương quan có ý nghĩa thống kê, $P < 0,05$; $n = 10$.

Phân bố hàm lượng As ở dạng cặn dư (F5) trong trầm tích đầm Thủy Triều chiếm tỉ lệ cao so với các dạng còn lại, tương tự như mẫu trầm tích thuộc cửa sông Dương Tử, Trung Quốc [11]. Đối với Pb, dạng liên kết F3 (7,04–43,62%) có tỉ lệ tương đương với mẫu trầm tích sông Dương Tử, Trung Quốc 23,7% [11], nhưng thấp hơn so với trầm tích ven biển vịnh Bột Hải, Trung Quốc (35,2–65,3%) [20].

Kết quả phân tích mối liên hệ giữa hàm lượng tổng của As, Pb với hàm lượng của chúng trong các dạng liên kết (bảng 3–4), hàm lượng tổng của As và Pb có mối tương quan thuận với hàm lượng trong liên kết với cacbonat (F2) và Fe-Mn oxy-hydroxit (F3). Dạng F2 có mối tương quan mạnh nhất, với As là $r = 0,845$, với Pb là $r = 0,844$, có thể nói, liên kết kim loại - cacbonat chiếm ưu thế hơn. Kết quả của nghiên cứu này tương đồng với kết quả của Burton (2006) [5] và Lin (2013) [3], cho thấy các kim loại có thể tích tụ vào trầm tích

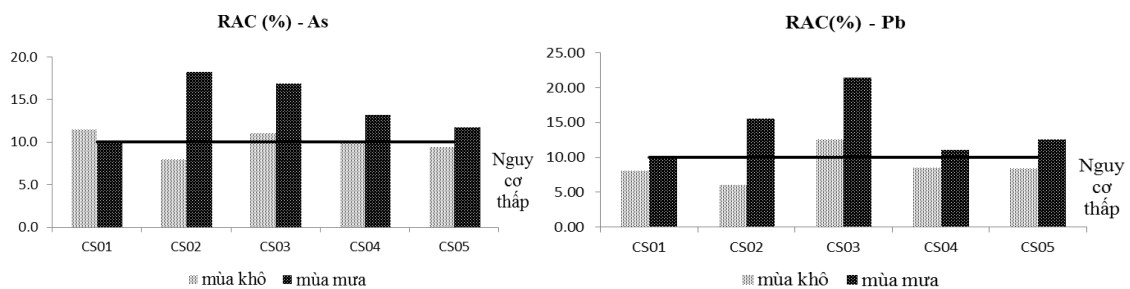
như một dạng khoáng cacbonat. Ghi nhận này gợi ý về vai trò quan trọng của liên kết F2 đối với sự tích lũy các kim loại vào lớp trầm tích bề mặt của đầm Thủy Triều.

Đánh giá mức độ ô nhiễm và nguy cơ đối với hệ sinh thái

Chỉ số đánh giá mức độ ô nhiễm riêng biệt ICF là một trong những chỉ số đánh giá ô nhiễm dựa trên hàm lượng kim loại trong các dạng liên kết. Đối với As, tất cả các vị trí lấy mẫu vào hai mùa khảo sát đều có giá trị ICF > 1, chứng tỏ, mức độ ô nhiễm As trong trầm tích đầm Thủy Triều ở mức độ trung bình. Đối với kim loại chì, tương tự như asen, các giá trị ICF > 1, ngoại trừ, trạm 3 vào mùa mưa đã ghi nhận

giá trị ICF > 3, cho thấy mức độ ô nhiễm chì tại khu vực này ở mức khá cao.

Chỉ số đánh giá mức độ rủi ro RAC là chỉ số đánh giá mức độ rủi ro đối với hệ sinh thái dựa theo tỉ lệ phân bố (%) của dạng trao đổi (F1) và dạng liên kết cacbonat (F2), đây là hai dạng liên kết kim loại yếu, dễ dàng giải phóng vào môi trường nước và có khả năng đáp ứng sinh học cao [21]. Giá trị RAC tại mỗi vị trí thu mẫu được thể hiện trong hình 3. Các giá trị thu được cho thấy vào mùa mưa, asen và chì khả năng gây rủi ro cho hệ sinh thái cao hơn mùa khô, các giá trị cao nhất của As ghi nhận tại trạm 2 là 18,16%, của Pb tại trạm 3 là 21,48%, tuy nhiên các giá trị này vẫn < 30%, do đó, mức độ rủi ro cho hệ sinh thái chỉ ở mức trung bình.



Hình 3. Giá trị RAC tại các vị trí thu mẫu

Dựa trên hàm lượng tổng, các giá trị CF của Pb đều nhỏ hơn 1 (mức độ ô nhiễm thấp), ngoại trừ giá trị mức ô nhiễm cao bất gặp tại trạm 4 (1,32) và 5 (1,09) vào mùa mưa. Trong khi đó, các giá trị CF của As đều lớn hơn 1 ở cả 02 đợt thu mẫu (1,55–3,15 vào mùa khô, 2,97–4,60 vào mùa mưa). Theo kết quả đánh giá chỉ số CF, mức độ ô nhiễm As ở mức trung bình vào mùa khô và đạt mức khá cao vào mùa mưa.

Pb trong trầm tích đầm Thủy Triều hiện chưa ở mức độ gây nguy hại cho hệ sinh thái, với giá trị ER < 40 (dao động từ 3–7). Ngược lại, đối với As, giá trị này dao động từ 16–46, và tăng cao hơn vào mùa mưa, tại các trạm 4 và 5 ghi nhận giá trị > 40, cho thấy, tại các khu vực này hàm lượng As có nguy cơ gây hại cho hệ sinh thái ở mức độ trung bình.

KẾT LUẬN

Tỉ lệ hàm lượng As và Pb phân bố trong các dạng tồn tại của trầm tích bề mặt đầm Thủy Triều theo thứ tự dạng cặn dư > dạng liên kết

Fe-Mn oxi-hydroxit > dạng liên kết hữu cơ > dạng trao đổi > dạng liên kết cacbonat.

Vào mùa mưa, có sự gia tăng tỉ lệ hàm lượng của As và Pb trong hai dạng linh động (F1 và F2) trong trầm tích đầm Thủy Triều, và Pb có độ linh động và có khả năng đáp ứng sinh học cao hơn As.

Dạng liên kết kim loại - cacbonat có thể đóng vai trò quan trọng trong quá trình tích lũy các kim loại vào trầm tích bề mặt đầm Thủy Triều với cơ chế sa lắng xuống bề mặt trầm tích ở dạng khoáng cacbonat.

Trong trầm tích bề mặt đầm Thủy Triều, Pb hiện chưa ở mức độ gây nguy hại cho hệ sinh thái, trong khi As hiện đang có nguy cơ ảnh hưởng tới hệ sinh thái ở mức độ trung bình.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] 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.
- [2] Chapman, P. M., Wang, F., Janssen, C., Persoone, G., and Allen, H. E., 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55(10), 2221–2243.
- [3] Lin, Y. C., Chang-Chien, G. P., Chiang, P. C., Chen, W. H., and Lin, Y. C., 2013. Multivariate analysis of heavy metal contaminations in seawater and sediments from a heavily industrialized harbor in Southern Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 76(1–2), 266–275.
- [4] Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., and Sutton, D. J., 2012. Heavy metal toxicity and the environment. *EXS*, 101, 133–164.
- [5] Burton, E. D., Phillips, I. R., and Hawker, D. W., 2006. Factors controlling the geochemical partitioning of trace metals in estuarine sediments. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 15(3), 253–276.
- [6] Luoma, S. N. (1990). Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments. *Heavy metals in the marine environment*, 124.
- [7] Yuan, C. G., Shi, J. B., He, B., Liu, J. F., Liang, L. N., and Jiang, G. B., 2004. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environment International*, 30(6), 769–783.
- [8] Ma, X., Zuo, H., Tian, M., Zhang, L., Meng, J., Zhou, X., Min, N., Chang, X., and Liu, Y., 2016. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. *Chemosphere*, 144, 264–272.
- [9] Abollino, O., Malandrino, M., Giacomino, A., and Mentasti, E., 2011. The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: a review: part I. Extraction procedures, uni- and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition. *Analytica Chimica Acta*, 688(2), 104–121.
- [10] Vu Duc Loi, Le Lan Anh, Trinh Anh Duc, Tran van Huy, Pham Gia Mon, Nicolas Prieur, Jörg Schäfer, Gilbert Lavaux, Gerard Blanc, 2005. Speciation of heavy metals in sediment of Nhue and To Lich rivers. *Journal of Chemistry*, 43(5), 600–604.
- [11] Zhao, S., Feng, C., Yang, Y., Niu, J., and Shen, Z., 2012. Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: new evidence of the relationships between two typical index methods. *Journal of hazardous materials*, 241, 164–172.
- [12] Morelli, G., and Gasparon, M., 2014. Metal contamination of estuarine intertidal sediments of Moreton Bay, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 89(1–2), 435–443.
- [13] Sundaray, S. K., Nayak, B. B., Lin, S., and Bhatta, D., 2011. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments - a case study: Mahanadi basin, India. *Journal of hazardous materials*, 186(2–3), 1837–1846.
- [14] Lê Thị Vinh, Nguyễn Thị Thanh Thủy, Tống Phước Hoàng Sơn, Dương Trọng Kiểm, Nguyễn Hồng Thu, Phạm Hữu Tâm, Phạm Hồng Ngọc, 2010. Chất lượng trầm tích đầm Thị Nại, tỉnh Bình Định. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ biển*, 10(4), 1–13.
- [15] Lê Thị Vinh, 2014. Chất lượng môi trường trầm tích đầm Nại, tỉnh Ninh Thuận. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ biển*, 14(1), 59–67.
- [16] Hou, D., He, J., Lü, C., Ren, L., Fan, Q., Wang, J., and Xie, Z., 2013. Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 93, 135–144.

- [17] Tessier, A., and Campbell, P. G. C., 1987. Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149(1), 43–52.
- [18] Hansen, L. S., and Blackburn, T. H., 1991. Aerobic and anaerobic mineralization of organic material in marine sediment microcosms. *Marine ecology progress series. Oldendorf*, 75(2), 283–291.
- [19] Benson, N. U., Udosen, E. D., Essien, J. P., Anake, W. U., Adedapo, A. E., Akintokun, O. A., Fred-Ahmadu, O. H., and Olajire, A. A., 2017. Geochemical fractionation and ecological risks assessment of benthic sediment-bound heavy metals from coastal ecosystems off the Equatorial Atlantic Ocean. *International Journal of Sediment Research*, 32(3), 410–420.
- [20] Gao, X., and Chen, C. T. A., 2012. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water research*, 46(6), 1901–1911.
- [21] Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975–1001.