

XÁC ĐỊNH DẠNG MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG TRONG TRẦM TÍCH THUỘC LƯU VỰC SÔNG CẦU

Đến tòa soạn 25 - 5 - 2014

Dương Thị Tú Anh

Khoa Hóa học- Trường Đại học sư phạm- Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

DETERMINATION SPECIATION OF HEAVY METALS IN SEDIMENT UNDER THE CAU RIVER BASIN

A five-step sequential extraction procedure was applied for the determination of the distribution four elements (Zn, Cd, Pb, Cu) in sediment samples collected at Cau river. The accuracy evaluated by comparing total trace metal concentrations with the sum of the five individual fractions as well as standard material reference (MESS-3) proved to be satisfactory.

Based on the results determined at Cau river, overall the total metal content as well as speciations content in upper layers higher than the bottom layer. The metal is mainly distributed in the form of durable links, exchangeable fractions and forms to associated with carbonates occupies the smallest amount in extraction forms five. Distribution forms don't major differences between the various positions.

Keywords: Speciation Studies, Extraction, Heavy metals, Sediment, Cau River.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Tốc độ đô thị hóa, công nghiệp hóa, hiện đại hóa rất nhiều kim loại nặng nói chung cũng như Zn, Cd, Pb và Cu nói riêng góp phần không nhỏ trong việc gây ra những bệnh nan y và nguy hại đối với con người.

Zn và Cu là những nguyên tố cần thiết cho cơ thể ở nồng độ thấp, tuy nhiên ở nồng độ cao chúng gây ra các vấn đề về

tim mạch, tiêu hóa, thận... và có thể dẫn đến tử vong; Cd và Pb là các kim loại có tính độc cao với con người và động vật, chúng là mầm mống có thể gây ra các bệnh ung thư, bệnh về xương... Tuy nhiên độc tính của chúng còn tùy thuộc vào các dạng tồn tại cụ thể của chúng. Chính vì vậy, việc xác định và kiểm soát được hàm lượng dạng các kim loại nặng nói chung, Zn, Cd, Pb và Cu nói riêng là

việc làm rất cần thiết và cấp bách. Hiện nay, đã có nhiều công trình nghiên cứu tách chiết chọn lọc các dạng liên kết của kim loại trong trầm tích [1, 3], [4-12], [14-17], các quy trình này chủ yếu dựa vào quy trình của Tessier [13] và đã được cải tiến để tiết kiệm thời gian và phù hợp với các đối tượng mẫu khác nhau. Theo quy trình này, kim loại trong trầm tích được chia thành 5 dạng chính: dạng trao đổi, dạng liên kết với cacbonat, dạng hấp phụ trên bề mặt Sắt-Mangan ở dạng oxy-hydroxit, dạng liên kết với các hợp chất hữu cơ và dạng bền nằm trong cấu trúc của trầm tích [1, 3-17]. Trong nghiên cứu này chúng tôi áp dụng quy trình chiết liên tục bao gồm 5 bước để xác định các dạng liên kết của một số kim loại nặng (Zn, Cd, Pb, Cu) trong trầm tích lưu vực sông Cầu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Thiết bị và dụng cụ

Thiết bị phân tích cực phổ VA 797 do hãng Metrohm (Switzerland) sản xuất,

có hệ thống sục khí tự động với hệ 3 điện cực: Điện cực làm việc là điện cực giọt thủy ngân; điện cực so sánh: Ag/AgCl, KCl (3M) và điện cực phụ trợ: điện cực Platin.

Máy đo pH Metter Toledo MP220 (Anh) được dùng để kiểm tra giá trị pH của các dung dịch.

Các loại dụng cụ thủy tinh đều được ngâm rửa bằng HNO₃, sau đó rửa lại và tráng sạch bằng nước cất siêu sạch trước khi sử dụng.

2.2. Hóa chất

Do yêu cầu nghiêm ngặt của phép đo, các loại hóa chất được sử dụng đều là hóa chất tinh khiết phân tích của hãng Merck. Các loại dung dịch chuẩn được chuẩn bị và pha hàng ngày từ dung dịch chuẩn gốc 1000±2 ppm của Merck.

2.3. Khu vực lấy mẫu nghiên cứu

Mẫu trầm tích được lấy tại 4 điểm dọc theo lưu vực sông Cầu thuộc khu vực thành phố Thái nguyên, thể hiện trên bảng 1.

Bảng 1. Mô tả vị trí lấy mẫu và kí hiệu mẫu

Kí hiệu mẫu	Vị trí lấy mẫu	Kí hiệu mẫu	Vị trí lấy mẫu
TTSC-1T	Phía trên cống xả nhà máy giấy Hoàng Văn Thụ 100m	TTSC-3T	Dưới chân cầu Gia bầy
TTSC-1D		TTSC-3D	
TTSC-2T	Phía dưới cống xả nhà máy giấy Hoàng Văn Thụ 100m	TTSC-4T	Khu vực Bến oánh

(Các kí hiệu TTSC-1T; TTSC-2T; TTSC-3T; TTSC-4T là kí hiệu các mẫu ở lớp trầm tích phía trên tính từ bề mặt tới độ sâu 10cm;

Các kí hiệu TTSC-1D; TTSC-2D; TTSC-3D; TTSC-4D là kí hiệu các mẫu ở lớp trầm tích phía dưới tính từ độ sâu 10cm tới 20cm).

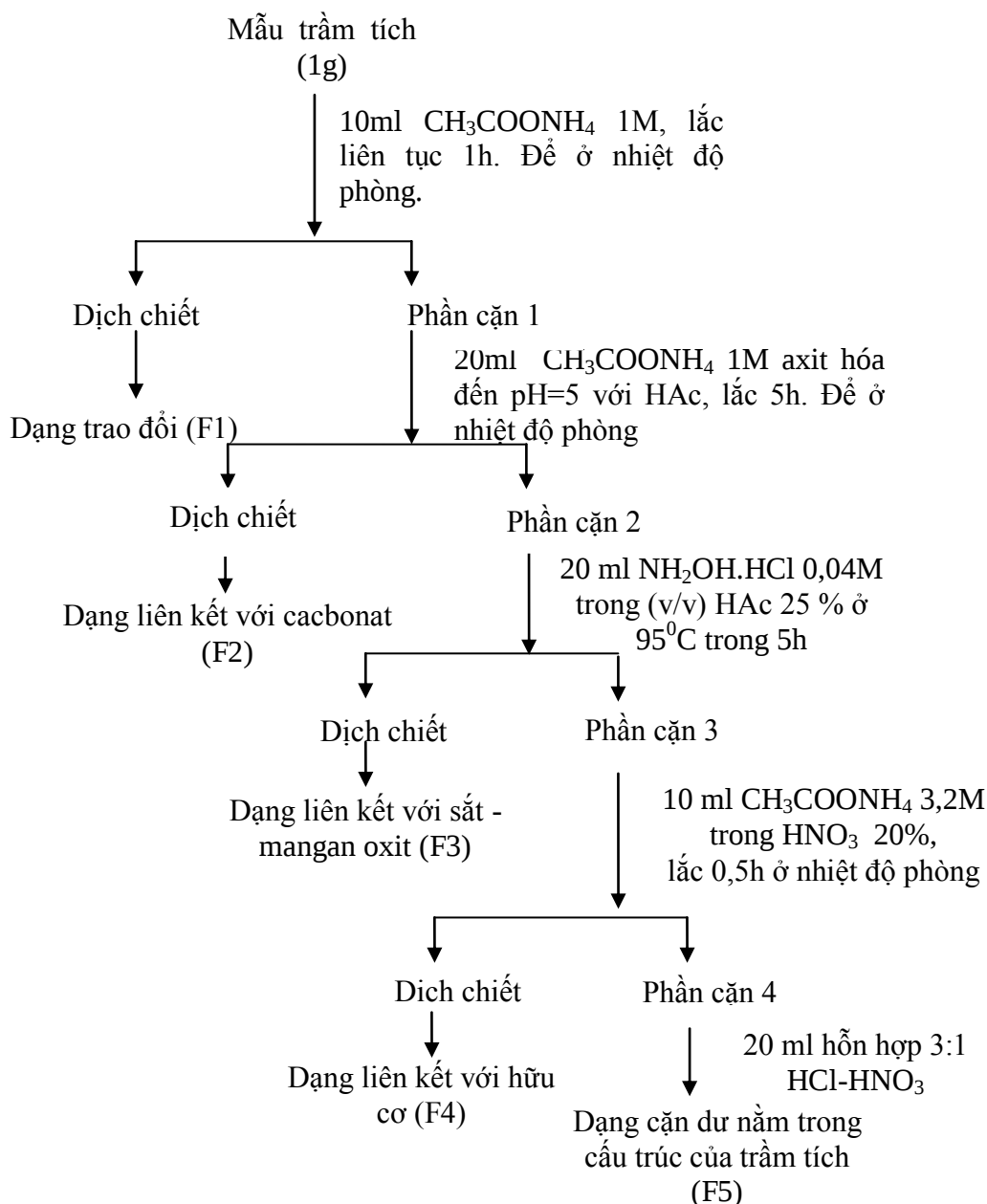
2.4 Lấy mẫu, xử lí mẫu và phân tích mẫu

Mẫu trầm tích được lấy bằng dụng cụ chuyên dụng Eckman với độ sâu 20 cm từ bề mặt của trầm tích. Mẫu sau khi lấy

tại hiện trường được chuyển về phòng thí nghiệm và làm khô đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ phòng. Sau khi làm khô, mẫu được nghiền thô và sàng qua

rây có đường kính lỗ 2 mm để loại bỏ đá, sạn, rễ cây... sau đó nghiền mịn đến cỡ hạt nhỏ hơn 0,16 mm.

Quy trình chiết các dạng liên kết của kim loại trong trầm tích được mô tả và thực hiện theo hình 1 [1, 14, 15]:



Hình 1. Quy trình chiết các dạng kim loại trong trầm tích

Các kim loại được chiết liên tục và xác định theo 5 dạng F1-F5 [1, 3, 4-17]. Quy trình chiết liên tục được lặp lại ba lần. Để xác định hàm lượng tổng số và hàm

lượng các dạng của các nguyên tố, dùng phương pháp Von-Ampe hòa tan anot xung vi phân [2].

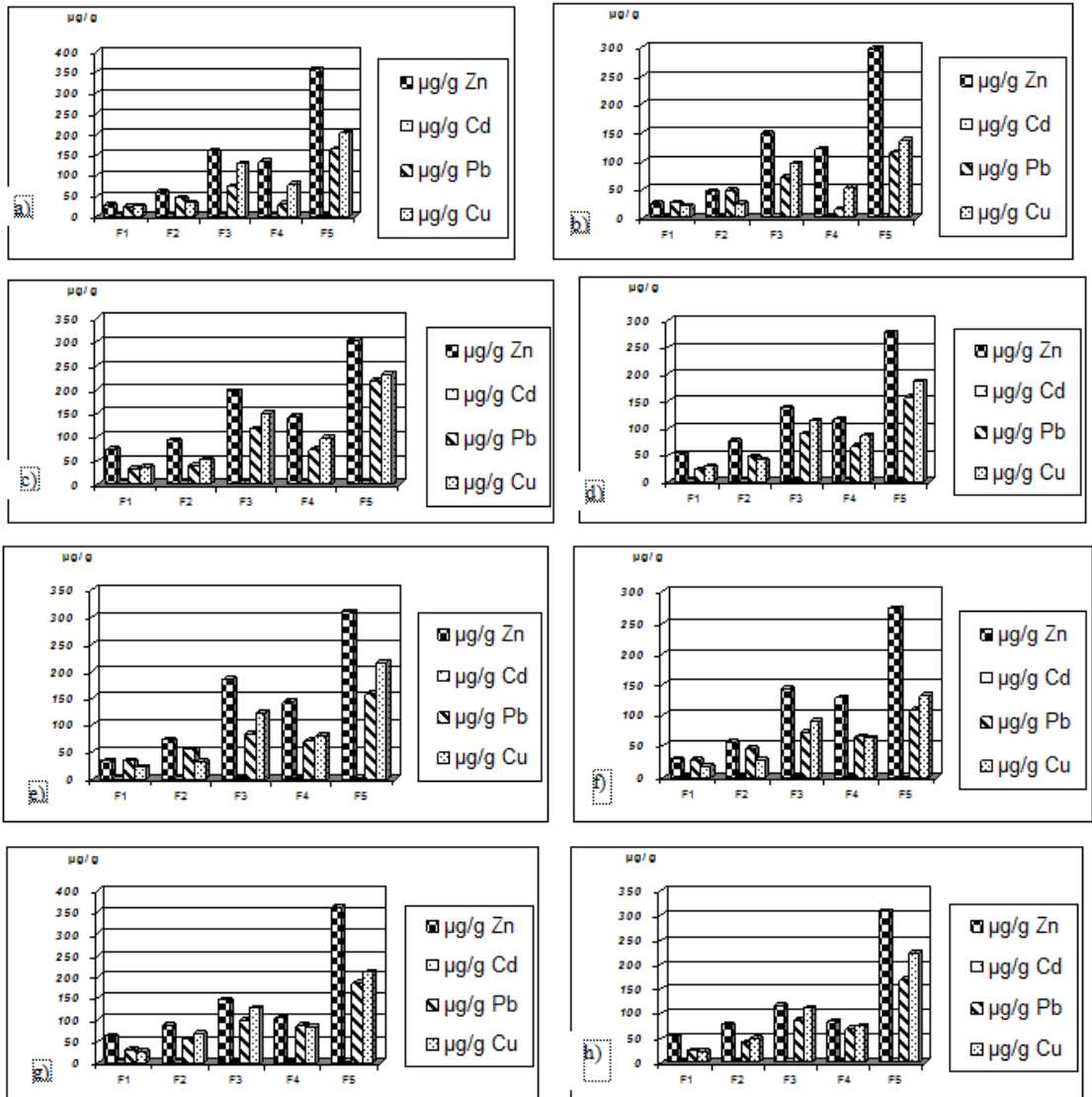
Độ chính xác của phương pháp được đánh giá qua việc phân tích mẫu trầm tích chuẩn MESS-3. Sự sai khác giữa hàm lượng tổng của 5 dạng khi phân tích mẫu chuẩn MESS-3 so với giá trị chứng chỉ nhỏ hơn 10%.

Hàm lượng tổng của các nguyên tố trong trầm tích cũng được kiểm tra và so sánh với 5 dạng chiết liên tục, sai số giữa

hàm lượng tổng và 5 dạng nhỏ hơn 10%. Các kết quả phân tích được thể hiện ở dạng khối lượng khô.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Kết quả phân tích hàm lượng kim loại tổng số và các dạng kim loại được thể hiện trên hình 2.



Hình 2. Kết quả phân tích hàm lượng các dạng các im loại trong trầm tích
a) mẫu TTSC-1T; b) mẫu TTSC-1D; c) mẫu TTSC-2T; d) mẫu TTSC-2D; e) mẫu TTSC-3T;
f) mẫu TTSC-3D; g) mẫu TTSC-4T; h) mẫu TTSC-4D;

Kết quả phân tích cho thấy:

Tại mỗi điểm lấy mẫu, nhìn chung Zn chiếm tỷ lệ cao nhất với hàm lượng từ $620,22 \div 812,30 \mu\text{g/g}$ (chiếm $33,54 \div 49,18 \%$) ; sau đó đến Cu và Pb lần lượt là $304,65 \div 554,66 \mu\text{g/g}$ (chiếm $21,79 \div 40,47 \%$) và $236,96 \div 478,82 \mu\text{g/g}$ (chiếm $20,09 \div 34,08\%$); thấp nhất là Cd chiếm $0,58 \div 1,13 \%$ với hàm lượng từ $4,46 \div 8,35 \mu\text{g/g}$. Ở các điểm lấy mẫu khác nhau hàm lượng tổng số của các kim loại cũng có sự khác nhau. Dọc theo lưu vực sông Cầu, từ điểm lấy mẫu thứ nhất (TTSC-1) đến điểm lấy mẫu thứ hai (TTSC-2) nhìn chung hàm lượng tổng số mỗi kim loại tăng lên rõ rệt, điều này cũng phù hợp với thực tiễn vì đây là nơi tiếp nhận trực tiếp nguồn nước thải công nghiệp từ nhà máy giấy có chứa nhiều chất ô nhiễm vô cơ và hữu cơ. Ở điểm lấy mẫu thứ ba (TTSC-3), hàm lượng tổng số các kim loại có xu hướng giảm và lại tăng nhẹ trở lại ở điểm thứ tư (TTSC-4), sở dĩ như vậy có thể là do ở điểm thứ ba tiếp nhận các nguồn thải từ sinh hoạt của cư dân, còn điểm thứ tư (TTSC-4) tiếp nhận nguồn thải trực tiếp từ các hoạt động tưới tiêu của các khu vực trồng rau màu ven sông. Tuy nhiên sự khác biệt của Cd ở điểm thứ ba và điểm thứ tư là không đáng kể.

Khi so sánh các lớp khác nhau trong cùng một vị trí lấy mẫu, nhận thấy: tại cùng một vị trí lấy mẫu nhưng ở các lớp trầm tích khác nhau thì hàm lượng các dạng tồn tại, cũng như hàm lượng kim loại tổng số của các kim loại cũng khác nhau. Nhìn chung hàm lượng các dạng và hàm lượng kim loại tổng số của các kim loại ở lớp trầm tích phía trên cao hơn so với lớp trầm tích phía dưới. Điều

này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của các tác giả [3, 4, 14, 15]. Kết quả này có thể giải thích là do mẫu trầm tích mới có thành phần mùn lớn, kích thước hạt nhỏ nên khả năng hấp phụ kim loại sẽ tốt hơn so với mẫu trầm tích cũ của sông có thành phần mùn thấp và kích thước hạt lớn. Kết quả này cũng cho thấy sự gia tăng mức độ tích lũy kim loại nặng trong trầm tích sông Cầu hiện nay so với trước đây.

Về hàm lượng các dạng tồn tại của các kim loại ở các điểm lấy mẫu khác nhau nhận thấy: Sự phân bố các dạng với bốn kim loại khá tương đồng tại các điểm: dạng trao đổi < dạng liên kết với cacbonat < dạng liên kết với hữu cơ < dạng liên kết với Fe-Mn oxit < dạng cặn dư. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu của các tác giả khác [3], [4], [14], [15]... Dạng liên kết với hữu cơ lớn hơn dạng liên kết với cacbonat cho thấy khả năng tạo phức tốt của bốn kim loại với các phối tử hữu cơ.

Dạng có thành phần lớn nhất là dạng cặn dư, dạng này chiếm $34,82 \div 50,03\%$. Kim loại tồn tại trong dạng này liên kết chặt chẽ với vật chất rắn, nằm trong cấu trúc tinh thể của trầm tích nên không thể hòa tan vào nước dưới những điều kiện của môi trường tự nhiên, và kim loại ở dạng này chủ yếu là do các nguồn tự nhiên. Thành phần dạng này lớn thì tiềm năng lan truyền ô nhiễm và tích lũy sinh học của mẫu là thấp [5-8], [10-17]. Thành phần dạng cặn dư trong mẫu trầm tích lớp trên lớn hơn trong mẫu trầm tích lớp dưới của sông đối với cả bốn kim loại cho thấy mẫu trầm tích lớp dưới của sông có tiềm năng tích lũy sinh học thấp hơn mẫu trầm tích lớp trên.

Dạng có thành phần lớn sau dạng cặn dư là dạng liên kết với Fe-Mn oxit, dạng này chiếm 25,92% - 29,58%. Dạng liên kết với hữu cơ chiếm thành phần 19,49% - 25,75%. Thành phần dạng này có sự khác nhau rõ rệt trong hai loại mẫu trầm tích. Kết quả này phù hợp với quy luật phân bố thành phần mùn trong mẫu trầm tích, mẫu trầm tích mới thường có thành phần mùn lớn hơn mẫu cũ. Do đó, các kim loại tồn tại trong dạng liên kết với hữu cơ ở mẫu trầm tích mới lớn hơn mẫu trầm tích cũ của sông.

Trong năm dạng chiết, dạng trao đổi và dạng liên kết với cacbonat là hai dạng có tiềm năng tích lũy sinh học cao hơn cả. Kim loại tồn tại trong hai dạng này dễ được giải phóng vào nước, tích lũy trong các cá thể sống trong nước và đi vào chuỗi thức ăn.

Nhìn chung, trong các dạng chiết Zn thường chiếm tỷ lệ lớn nhất và nhỏ nhất là Cd.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu và áp dụng quy trình chiết liên tục để xác định 5 dạng tồn tại của các nguyên tố Zn, Cd, Pb và Cu trong trầm tích lưu vực sông Cầu, khu vực thành phố Thái Nguyên.

Các kết quả phân tích cho thấy các nguyên tố phân bố chủ yếu ở dạng liên kết bền và sự phân bố của các nguyên tố trên trong trầm tích không có sự khác nhau nhiều giữa các điểm lấy mẫu. Hàm lượng tổng số và hàm lượng các dạng tồn tại của các kim loại Zn, Cd, Pb, Cu ở lớp trầm tích phía trên thường lớn hơn so với lớp trầm tích phía dưới.

Dạng trao đổi là dạng có thành phần nhỏ nhất trong năm dạng chiết, sau đó là dạng liên kết với cacbonat, dạng liên

kết với hữu cơ. Sự tồn tại của các kim loại trong các dạng không bền của trầm tích đã cảnh báo nguy cơ lan truyền ô nhiễm của chúng trong lưu vực sông, do vậy cần phải có biện pháp hợp lý để quản lý và quy vùng ô nhiễm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dương Thị Tú Anh, *Nghiên cứu xác định một số dạng tồn tại chủ yếu vết chì (Pb), crom (Cr) trong nước và trầm tích tự nhiên bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan*, Luận án Tiến sĩ Hóa học, Viện Hóa học - Viện Khoa học & Công nghệ Việt Nam (2012).
2. Dương Thị Tú Anh, Cao Văn Hoàng “Nghiên cứu điều kiện tối ưu xác định đồng thời hàm lượng vết Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II) bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan anot”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Đại học Thái Nguyên*, Tập 100, số 12, trang 117-122 (2012).
3. Nguyễn Thị Vân, “ *Nghiên cứu và đánh giá sự tích lũy một số kim loại nặng trong trầm tích hồ Trị An*”, Luận văn Thạc sĩ Hóa học, Viện Hóa học - Viện Khoa học & Công nghệ Việt Nam (2012).
4. A.O. Ogunfowokan, J.A.O. Oyekunle, G.O. Olutona, A.O. Atoyebi, A. Lawal, “Speciation Study of Heavy Metals in Water and Sediments from Asunle River of the Obafemi Awolowo University, Ile-Ife, Nigeria”, *International Journal of Environmental Protection* Vol. 3, Iss. 3, PP. 6-16 (2013).
5. Abolfazl Naji, Ahmad Ismail, Abdul Rahim Ismail, “Chemical speciation and contamination assessment of Zn and Cd by sequential extraction in surface

sediment of Klang River, Malaysia”, *Microchemical Journal* N^o 95, pages 285–292 (2010).

6. Chun-gang Yuan, Jian-bo Shi, Bin He, Jing-fu Liu, Li-na Liang, Gui-bin Jiang, “Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction”, *Environment International* N^o 95, pages 769–783 (2004).

7. I. Riba, T.A. DelValls, J.M. Forja, A. Gomez-Parra, “Influence of the Aznalcollar mining spill on the vertical distribution of heavy metals in sediments from the Guadalquivir estuary (SW Spain)”, *Marine Pollution Bulletin* N^o 44, pages 39–47 (2002).

8. K. Fytianos, A. Laurantou (2004), “Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece”, *Environment International* N^o 30, pages 11 – 17 (2004).

9. Li-Siok Ngiam, Poh-Eng Lim (2001), “Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes”, *The Science of the Total Environment* N^o 275, pages 53-61 (2001).

10. Luo Mingbiao, Li Jianqiang, Cao Weipeng, Wang Maolan, “Study of heavy metal speciation in branch sediments of Poyang Lake”, *Journal of Environmental Sciences* N^o 20, pages 161–166 (2008).

11. P. Álvarez-Iglesias, B. Rubio, F. Vilas, “Pollution in intertidal sediments of San Sim on Bay (Inner Ria de Vigo,

NW of Spain): total heavy metal concentrations and speciation”, *Marine Pollution Bulletin* N^o 46, pages 491–521 (2003).

12. Santos A., Alonso E., Callejon M., Jimenez J.C. “Heavy metal content and speciation in groundwater of the Guadiamar river basin”, *Chemosphere*, 48, pp. 279-285 (2002).

13. Tessier et al. “Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals”, *Analytical Chemistry*, N^o 51, pp. 844 – 850 (1979).

14. Vu Duc Loi, Le Lan Anh et al., “Initial estimation of heavy metal pollution in river water and sediment in Hanoi, Vietnam”, *Journal of Chemistry*, 41 (special), pp. 143 – 148 (2003).

15. Vu Duc Loi, Le Lan Anh et al. “Speciation of heavy metals un sediment of Nhue and Tolich rivers”, *Journal of Chemistry*, 44(5), pp. 600 – 604 (2005).

16. Yap C.K., Ismail A., Tan S.G., Omar H. “Correlations between speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in sediment and their concentrations in total soft tissue of green-lipped mussel *Perna viridis* from the west coast of Peninsular Malaysia”, *Environment International*, 28, pp. 117-126 (2002).

17. Zhifeng Yang, YingWang, Zhenyao Shen, Junfeng Niu, Zhenwu Tang, “Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream,tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China”, *Journal of Hazardous Materials* N^o 166, pages 1186–1194 (2009).