

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ
CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Công Thành

**NGHIÊN CỨU SỰ TÍCH TỤ CADIMI
TRONG NGHÊU LỤA (*PAPHIA UNDULATA* BORN, 1778)
Ở VÙNG VEN BIỂN TỈNH BÌNH THUẬN**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

HÀ NỘI - 2023

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ
CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Nguyễn Công Thành

NGHIÊN CỨU SỰ TÍCH TỤ CADIMI
TRONG NGHÊU LỤA (*PAPHIA UNDULATA* BORN, 1778)
Ở VÙNG VEN BIỂN TỈNH BÌNH THUẬN

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG
Mã số: 9 52 03 20

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ

Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)

GS.TS. Nguyễn Thị Huệ PGS.TS. Nguyễn Quang Hùng

HÀ NỘI - 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án "**Nghiên cứu sự tích tụ Cadimi trong nghêu lùa (*Paphia undulata* Born, 1778) ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận**" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày tháng năm 2023

Tác giả luận án

Nguyễn Công Thành

LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành được luận án, tôi đã nhận được sự quan tâm, tạo điều kiện, giúp đỡ của nhiều đơn vị, cá nhân trong quá trình thực hiện. Trước hết, tôi xin chân thành cảm ơn và được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới GS.TS. Nguyễn Thị Huệ và PGS.TS. Nguyễn Quang Hùng, những người thầy cô đã tận tình và tâm huyết hướng dẫn, định hướng, giúp đỡ, động viên và tạo mọi điều kiện trong suốt quá trình thực hiện, hoàn thành luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ quý báu của Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Công nghệ Môi trường, Viện nghiên cứu Hải sản đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình học tập, thực hiện và bảo vệ luận án.

Tôi xin cảm ơn các cán bộ của Trung tâm Quan trắc Môi trường biển đã đồng hành và hỗ trợ tôi trong quá trình thực hiện đề tài nghiên cứu.

Cuối cùng, tác giả muốn dành lòng biết ơn sâu sắc đến gia đình, các anh chị em đồng nghiệp, bạn bè trong và ngoài cơ quan - những người đã tận tụy giúp đỡ, động viên tôi trong suốt quá trình học tập và thực hiện luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn!

Nghiên cứu sinh

Nguyễn Công Thành

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	I
LỜI CẢM ƠN	II
DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT	V
DANH MỤC BẢNG	VI
DANH MỤC HÌNH VẼ	VIII
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	5
1.1. Giới thiệu về đối tượng nghiên cứu	5
1.2. Khái quát về kim loại Cadimi trong môi trường	7
1.3. Tình hình nghiên cứu trên thế giới về tích tụ kim loại nặng trong động vật thân mềm hai mảnh vỏ	10
1.3.1. Sự tích tụ kim loại nặng trong động vật thân mềm hai mảnh vỏ.....	10
1.3.2. Mối liên hệ giữa tích tụ kim loại nặng trong động vật thân mềm hai mảnh vỏ với hàm lượng kim loại nặng trong các thành phần môi trường.....	14
1.3.3. Nghiên cứu về dạng tồn tại, liên kết của kim loại nặng trong trầm tích.15	
1.3.4. Nguồn và cơ chế gây tích tụ kim loại nặng vào cơ thể động vật thân mềm hai mảnh vỏ.....	18
1.4. Tình hình nghiên cứu ở trong nước về tích tụ kim loại nặng trong động vật thân mềm hai mảnh vỏ	21
1.4.1. Nghiên cứu đánh giá mức độ tích tụ kim loại nặng.....	21
1.4.2. Nghiên cứu về dạng liên kết của kim loại nặng trong trầm tích.....	24
1.5. Khái quát điều kiện tự nhiên và môi trường ở ven biển tỉnh Bình Thuận.26	
1.5.1. Điều kiện tự nhiên, khí tượng thủy văn	26
1.5.2. Chất lượng môi trường ven biển.....	27
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	33
2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu	33
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu	33
2.1.2. Phạm vi nghiên cứu	34
2.2. Phương pháp nghiên cứu	37
2.2.1. Phương pháp thu thập tổng hợp kế thừa thông tin, số liệu	37
2.2.2. Phương pháp khảo sát, thu mẫu tại hiện trường	39
2.2.3. Phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm	39
2.2.4. Bố trí thử nghiệm trong phòng thí nghiệm	42
2.2.5. Phương pháp xử lý, đánh giá và kỹ thuật sử dụng.....	46
2.3. Số lượng mẫu vật, hóa chất và thiết bị phân tích.....	48

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	50
3.1. Nghiên cứu sự biến động và mối liên hệ hàm lượng Cd trong các hợp phần môi trường vùng ven biển tỉnh Bình Thuận.....	50
<i>3.1.1. Hàm lượng Cd trong môi trường nước</i>	<i>50</i>
<i>3.1.2. Hàm lượng Cd trong trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du.....</i>	<i>53</i>
<i>3.1.3. Hàm lượng Cd trong trầm tích</i>	<i>58</i>
3.2. Nghiên cứu dạng liên kết của Cd trong trầm tích	63
<i>3.2.1. Dạng liên kết Cd trong trầm tích sông và vùng cửa sông</i>	<i>64</i>
<i>3.2.2. Dạng liên kết của Cd trong trầm tích ở vùng ven biển.....</i>	<i>65</i>
<i>3.2.3. Mối tương quan giữa các dạng liên kết của Cd trong trầm tích.....</i>	<i>72</i>
<i>3.2.4. Đánh giá rủi ro của các dạng liên kết Cd trong trầm tích.....</i>	<i>75</i>
3.3. Nghiên cứu đánh giá sự tích tụ Cd trong nghêu lựa.....	78
<i>3.3.1. Mức độ tích tụ Cd trong tổng mô của nghêu lựa.....</i>	<i>78</i>
<i>3.3.2. Mức độ tích tụ Cd theo kích thước của nghêu lựa</i>	<i>82</i>
<i>3.3.3. Mức độ Cd tích tụ theo bộ phận nghêu lựa.....</i>	<i>84</i>
<i>3.3.4. Mối liên hệ giữa sự tích tụ Cd trong nghêu lựa và Cd trong môi trường.....</i>	<i>88</i>
3.4. Nghiên cứu khả năng tích tụ Cd trong nghêu lựa ở quy mô thí nghiệm.....	91
<i>3.4.1. Thử nghiệm khả năng tích tụ từ ion Cd trong nước</i>	<i>92</i>
<i>3.4.2. Thử nghiệm khả năng tích tụ ion Cd trong nước và bổ sung thức ăn không bị nhiễm.....</i>	<i>94</i>
<i>3.4.3. Thử nghiệm khả năng tích tụ Cd từ nguồn thức ăn bị nhiễm Cd</i>	<i>98</i>
<i>3.4.4. Nguồn gây tích tụ Cd trong nghêu lựa.....</i>	<i>101</i>
<i>3.4.5. Đề xuất một số giải pháp giảm thiểu tích tụ Cd trong nghêu lựa.....</i>	<i>103</i>
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	105
KẾT LUẬN.....	105
KIẾN NGHỊ.....	106
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ.....	107
TÀI LIỆU THAM KHẢO	108
PHỤ LỤC	122

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt/ký hiệu	Diễn giải chữ viết tắt	Ý nghĩa của chữ viết tắt
ADI	Acceptable Daily Intake	Lượng ăn vào hàng ngày chấp nhận được
AOAC	Association of Official Analytical Chemists	Hiệp hội các nhà hóa học phân tích chính thống
BCF	Bioconcentration Factor	Hệ số tích tụ sinh học
BSAF	Biota - Sediment Accumulation Factor	Hệ số tích tụ sinh học trầm tích
BTNMT	Bộ Tài nguyên và Môi trường	
CF	Contamination Factor	Hệ số ô nhiễm
DO	Dissolved Oxygen	Ôxy hoà tan
ĐVTMHMV	Động vật thân mềm hai mảnh vỏ	
Eh	Thế ôxy hóa khử	
FAO	Food and Agriculture Organization	Tổ chức Nông Lương Liên hợp quốc
GIS	Geographic Information System	Hệ thống thông tin địa lý
GHCP	Giới hạn cho phép	
H	Height	Chiều cao
ICF	Individual contamination factors	Các nhân tố ô nhiễm thành phần
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectroscopy	Hệ thống máy quang phổ phát xạ plasma ghép nối khối phổ
KLN	Kim loại nặng	
NL	Nước lớn	
NR	Nước ròng	
NTTS	Nuôi trồng thuỷ sản	
QCVN	Quy chuẩn Việt Nam	
QLCL	Quản lý chất lượng	
S‰	Salinity	Độ muối tính theo phần nghìn
SVPD	Sinh vật phù du	
SMEWW	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater	Các phương pháp chuẩn xét nghiệm nước và nước thải
TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam	
TEL	Threshold effect level	Mức bắt đầu có ảnh hưởng
TSS	Total Suspended Solids	Tổng chất rắn lơ lửng
TTLL	Trầm tích lơ lửng	
RAC	Risk Assessment Code	Chỉ số đánh giá rủi ro
UBND	Ủy ban nhân dân	
US EPA	United States Environmental Protection Agency	Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ
W	Weight	Trọng lượng
WHO	World Health Organization	Tổ chức Y tế Thế giới

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1. Hệ thống điểm khảo sát, thu mẫu đánh giá Cd ở tỉnh Bình Thuận	35
Bảng 2.2. Hệ thống điểm khảo sát, thu mẫu ở tỉnh Quảng Ninh, Kiên Giang.....	37
Bảng 2.3. Phương pháp tách chiết kim loại Cd trong trầm tích theo năm phân đoạn ...	40
Bảng 2.4. Quá trình và kế hoạch bố trí, theo dõi thí nghiệm	45
Bảng 2.5. Phân bậc mức độ ô nhiễm của Cd	46
Bảng 2.6. Thống kê số lượng mẫu vật/số liệu đã thu thập được ở 3 vùng nghiên cứu..	48
Bảng 3.1. Hàm lượng Cd ($\mu\text{g/l}$) trong nước biển ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, Kiên Giang và tỉnh Quảng Ninh	51
Bảng 3.2. Giá trị các thông số môi trường nước cơ bản ở các sông của Bình Thuận....	53
Bảng 3.3. Giá trị trung bình của hàm lượng TSS (mg/l) ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận	55
Bảng 3.4. Hàm lượng Cd (mg/kg) trong TTLL&SVPD ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, Kiên Giang và tỉnh Quảng Ninh.....	56
Bảng 3.5. Hàm lượng Cd tổng số trong môi trường trầm tích ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, Quảng Ninh và Kiên Giang	59
Bảng 3.6. Giá trị pH trong trầm tích ở khu vực vùng ven biển tỉnh Bình Thuận	62
Bảng 3.7. Giá trị trung bình của các dạng liên kết Cd ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, Kiên Giang và Quảng Ninh	71
Bảng 3.8. Hệ số tương quan giữa các dạng liên kết Cd với hàm lượng Cd tổng ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, Kiên Giang và Quảng Ninh	73
Bảng 3.9. Kết quả phân tích hồi quy giữa hàm lượng Cd tổng với 5 dạng liên kết Cd ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, Kiên Giang và Quảng Ninh ($n=59$)	75
Bảng 3.10. Chỉ số RAC (%) của Cd trong trầm tích ở các vùng ven biển Bình Thuận, Kiên Giang và Quảng Ninh	76
Bảng 3.11. Hàm lượng Cd (mg/kg ướt) trung bình trong tổng mô ĐVTMHMV ở 3 vùng ven biển.....	79
Bảng 3.12. Hàm lượng Cd trong ĐVTMHMV ở một số vùng ven biển Việt Nam và một số khu vực trên thế giới	80
Bảng 3.13. Hệ số tương quan giữa hàm lượng Cd tổng mô với kích thước, trọng lượng nghêu lùa ở vùng biển Bình Thuận	81
Bảng 3.14. Tích tụ kim loại nặng theo kích thước chiều cao vỏ của ĐVTMHMV	83
Bảng 3.15. Tích tụ kim loại Cd theo kích thước của nghêu lùa ở Tuy Phong - Bình Thuận, tháng 11/2015	84
Bảng 3.16. Tích tụ Cd (mg/kg ướt) theo các bộ phận của nghêu lùa ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận	85
Bảng 3.17. Tích tụ Cd (mg/kg ướt) theo các bộ phận cơ thể của ĐVTMHMV	85
Bảng 3.18. Hệ số tương quan hàm lượng Cd giữa các bộ phận nghêu lùa	86
Bảng 3.19. Mô hình hồi quy tuyến tính giữa hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô và Cd tích tụ trong các bộ phận nghêu lùa ở vùng biển Bình Thuận	87
Bảng 3.20. Hệ số tương quan giữa hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô nghêu lùa và Cd trong thành phần môi trường và nguồn thức ăn ở vùng biển Bình Thuận	89

Bảng 3.21. Hệ số tương quan giữa hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô nghêu lùa và các dạng liên kết của Cd trong trầm tích ở vùng biển Bình Thuận.....	89
Bảng 3.22. Hệ số tương quan giữa hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô nghêu lùa và chỉ số ICF, RAC của Cd trong trầm tích ở vùng biển Bình Thuận.....	90
Bảng 3.23. Mô hình hồi quy tuyến tính giữa hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô nghêu lùa và Cd trong TTLL&SVPD, RAC, Cd dạng F3 ở vùng biển Bình Thuận....	91
Bảng 3.24. Hàm lượng Cd tổng (mg/kg) trên nghêu lùa thí nghiệm khảo sát tích tụ Cd thông qua sự trao đổi ion kim loại môi trường nước bị nhiễm.	93
Bảng 3.25. Hàm lượng Cd ²⁺ trong nước biển lô thí nghiệm tích tụ Cd thông qua sự trao đổi ion hòa tan và bổ sung tảo chaetoceros	95
Bảng 3.26. Kết quả phân tích Cd (mg/kg) trên sò lông và nghêu lùa thí nghiệm tích tụ Cd thông qua trao đổi môi trường nước, bổ sung tảo chaetoceros	96
Bảng 3.27. Hàm lượng Cd trong các hợp phần môi trường theo mùa ở 3 vùng thu hoạch ĐVTMHMV	102

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Tương quan giữa khối lượng (W, g) - chiều cao (H, mm) của nghêu lùa ở Bình Thuận.....	6
Hình 1.2. Cấu trúc kích thước đàn khai thác của nghêu lùa ở Bình Thuận.....	6
Hình 1.3. Các dạng liên kết hoá học của kim loại trong trầm tích.....	9
Hình 1.4. Sơ đồ tương tác của kim loại trong môi trường đối với hào (<i>Crassostrea virginica</i>). Nguồn Dennis và cộng sự, 2005b.....	18
Hình 1.5. Phân bố mật độ thực vật phù du ($1000\text{tb}/\text{m}^3$) trung bình nhiều năm ở vùng biển Việt Nam.....	30
Hình 1.6. Khu vực khai thác khoáng sản tại Bình Thuận.....	31
Hình 2.1. Hình thái ngoài của nghêu lùa, sò lông và điệp quạt	33
Hình 2.2. Sơ đồ điểm khảo sát thu mẫu ở tỉnh Bình Thuận.....	35
Hình 2.3. Sơ đồ điểm khảo sát thu mẫu ở tỉnh Quảng Ninh.....	36
Hình 2.4. Sơ đồ điểm khảo sát thu mẫu ở tỉnh Kiên Giang.....	36
Hình 2.5. Khung logic nội dung thực hiện của luận án.....	38
Hình 2.6. Sơ đồ quy trình tách chiết tuần tự dạng liên kết của Cd trong trầm tích.....	41
Hình 3.1. Hàm lượng Cd ($\mu\text{g}/\text{l}$) trong nước sông ở khu vực ven biển tỉnh Bình Thuận....	50
Hình 3.2. Hàm lượng Cd ($\mu\text{g}/\text{l}$) trong nước sông và nước biển theo các khu vực ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận.....	51
Hình 3.3. Phân bố hàm lượng Cd ($\mu\text{g}/\text{l}$) trong nước sông và nước biển tại các trạm khảo sát ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận.....	52
Hình 3.4. Hàm lượng Cd (mg/kg) trong TTLL&SVDP ở các sông theo các huyện ven biển Bình Thuận.....	54
Hình 3.5. Phân bố hàm lượng Cd trong TTLL&SVDP từ trong sông ra vùng ven biển tỉnh Bình Thuận.....	56
Hình 3.6. Phân bố hàm lượng Cd (mg/kg) trong TTLL&SVDP ở các sông theo các huyện ven biển Bình Thuận.....	57
Hình 3.7. Phân bố hàm lượng Cd trong nước ($\mu\text{g}/\text{l}$) và trong TTLL&SVDP (mg/kg) theo mặt cắt từ trong sông ra vùng ven biển tỉnh Bình Thuận.....	57
Hình 3.8. Phân bố hàm lượng Cd (mg/kg) trong trầm tích theo các khu vực ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận.....	58
Hình 3.9. Hàm lượng Cd (mg/kg) trong trầm tích theo các khu vực vùng thu hoạch ở Bình Thuận.....	59
Hình 3.10. Biến động hàm lượng Cd (mg/kg) trong trầm tích ở khu vực vùng ven biển Bình Thuận.....	60
Hình 3.11. Chỉ số CF của Cd trong trầm tích ở các khu vực nghiên cứu.....	61
Hình 3.12. Dạng liên kết Cd (%) trong trầm tích sông và vùng cửa sông ở thời điểm mùa mưa tại các khu vực ven biển của tỉnh Bình Thuận.....	64
Hình 3.13. Dạng liên kết Cd (%) trong trầm tích sông và vùng cửa sông ở thời điểm mùa khô tại các khu vực ven biển của tỉnh Bình Thuận.....	65
Hình 3.14. Biến động hàm lượng Cd ở các dạng liên kết trong trầm tích vùng ven biển tỉnh Bình Thuận.....	66
Hình 3.15. Phân bố các dạng liên kết của Cd trong trầm tích vùng thu hoạch ở vùng Tuy Phong - Bình Thuận.....	67
Hình 3.16. Phân bố dạng liên kết của Cd trong trầm tích vùng thu hoạch ở vùng La Gi - Bình Thuận.....	68

Hình 3.17. Phân bố dạng liên kết của Cd trong trầm tích vùng thu hoạch ở vùng Phan Thiết - Bình Thuận.....	69
Hình 3.18. Phân bố dạng liên kết của Cd trong trầm tích vùng thu hoạch ở khu vực Kiên Lương - Kiên Giang	70
Hình 3.19. Phân bố các dạng liên kết của Cd trong trầm tích vùng thu hoạch thuộc Vân Đồn - Quảng Ninh.....	71
Hình 3.20. Tỷ lệ các dạng liên kết (%) của Cd trong trầm tích vùng ven biển ở Bình Thuận, Kiên Giang và Quảng Ninh	72
Hình 3.21. Tương quan hàm lượng Cd tổng và dạng trao đổi (F1) của Cd.....	73
Hình 3.22. Tương quan hàm lượng Cd tổng và dạng liên kết với cacbonat (F2)	73
Hình 3.23. Tương quan hàm lượng Cd tổng và dạng liên kết với Fe-Mn oxit (F3)	74
Hình 3.24. Tương quan hàm lượng Cd tổng và dạng liên kết chất hữu cơ (F4).....	74
Hình 3.25. Tương quan hàm lượng Cd tổng và dạng cặn dư (F5).....	74
Hình 3.26. Chỉ số ICF của Cd trong trầm tích ở các khu vực nghiên cứu.....	76
Hình 3.27. Hàm lượng Cd (mg/kg ướt) trong tổng mô của nghêu lụa ở các vùng ven biển của tỉnh Bình Thuận.....	78
Hình 3.28. Hàm lượng Cd (mg/kg ướt) trung bình trong tổng mô của nghêu lụa ở các vùng thu hoạch.....	79
Hình 3.29. Tương quan hàm lượng Cd (mg/kg ướt) trong mô và kích thước, trọng lượng của nghêu lụa ở vùng biển Bình Thuận.....	81
Hình 3.30. Chỉ số BCF của Cd trong nghêu lụa ở vùng biển nghiên cứu	82
Hình 3.31. Chỉ số BSAF của Cd trong nghêu lụa ở vùng biển nghiên cứu.....	82
Hình 3.32. Hàm lượng Cd (mg/kg ướt) theo kích thước chiều cao vỏ của nghêu lụa ở vùng biển Bình Thuận	83
Hình 3.33. Hàm lượng Cd (mg/kg ướt) trong một số bộ phận của nghêu lụa ở vùng biển Bình Thuận.....	84
Hình 3.34. Tương quan hàm lượng Cd (mg/kg ướt) trong tổng mô với một số bộ phận của nghêu lụa ở vùng biển Bình Thuận	86
Hình 3.35. Tương quan hàm lượng Cd (mg/kg ướt) tích tụ trong giữa các bộ phận của nghêu lụa ở vùng biển Bình Thuận	87
Hình 3.36. Hàm lượng Cd ²⁺ (µg/l) trong nước biển lô thí nghiệm tích tụ Cd	92
Hình 3.37. Hàm lượng Cd tổng (mg/kg) trên điệp quạt thí nghiệm khảo sát tích tụ Cd thông qua sự trao đổi ion kim loại môi trường nước bị nhiễm	94
Hình 3.38. Hàm lượng Cd ²⁺ trong nước biển thí nghiệm khảo sát tích tụ kim loại nặng trên nghêu lụa, sò lông bổ sung thức ăn (tảo chaetoceros)	95
Hình 3.39. Hàm lượng Cd ²⁺ trong sò lông thí nghiệm khảo sát tích tụ Cd và có bổ sung thức ăn (tảo chaetoceros).....	96
Hình 3.40. Hàm lượng Cd ²⁺ trong nghêu lụa thí nghiệm khảo sát tích tụ kim loại nặng trên nhuyễn thể hai mảnh vỏ, có bổ sung thức ăn (tảo chaetoceros) ..	97
Hình 3.41. Nồng độ ion Cd ²⁺ hòa tan trong nước biển thí nghiệm khảo sát sự tích tụ Cd ²⁺ trên nghêu lụa thông qua hấp thu thức ăn.....	98
Hình 3.42. Hàm lượng Cd trong cơ thể điệp quạt tại lô thí nghiệm tích tụ Cd thông qua hấp thu thức ăn.....	99
Hình 3.43. Hàm lượng Cd trong cơ thể sò lông tại lô thí nghiệm tích tụ Cd thông qua hấp thu thức ăn.....	99
Hình 3.44. Hàm lượng Cd trong cơ thể nghêu lụa tại lô thí nghiệm tích tụ Cd thông qua hấp thu thức ăn.....	100

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Nghêu lụa (*Paphia undulata*, Born 1778) là một trong những loài động vật thân mềm hai mảnh vỏ (ĐVTMHHMV) có giá trị kinh tế xuất khẩu cao. Nhu cầu thị trường về ĐVTMHHMV ngày càng tăng, chất lượng an toàn thực phẩm nhập khẩu ngày càng nghiêm ngặt hơn. Bên cạnh đó, ô nhiễm môi trường ngày càng tăng do sự phát triển của công nghiệp, tạo sức ép lớn đến nuôi trồng thủy sản nói chung và nghề nuôi/khai thác ĐVTMHHMV nói riêng.

Trong các chất ô nhiễm, ô nhiễm kim loại nặng (KLN) là vấn đề đáng quan tâm, đặc biệt ở các khu vực phát triển nhanh về công nghiệp. Vấn đề này được các nhà khoa học quan tâm nhiều hơn bởi độc tính, tính bền vững và sự tích lũy sinh học của chúng trong môi trường và sinh vật. Một số KLN như Pb, Hg, Cd có thể gây độc ngay cho sinh vật ở nồng độ thấp trong môi trường trầm tích và môi trường nước, có thể gây ngộ độc tức thời hoặc ảnh hưởng lâu dài đến thủy sinh vật, sinh vật đáy và sức khỏe con người [1].

Trên thế giới, nhiều nước đã có các vụ ngộ độc do dùng các sản phẩm hải sản tích tụ các chất ô nhiễm, hoặc sản phẩm nuôi không đảm bảo vệ sinh an toàn thực phẩm gây ảnh hưởng đến sức khỏe cộng đồng và gây thiệt hại kinh tế nặng nề, như sự kiện nhiễm độc methyl thủy ngân do ăn cá ở vịnh Minamata - Nhật Bản ghi nhận năm 1956; nhiễm Cd gây liệt hệ thần kinh (bệnh Itai-Itai) ở Toyoma - Nhật Bản; v.v.

Một trong những đặc điểm sinh học đặc trưng của các loài ĐVTMHHMV là ăn lọc thụ động, thức ăn chủ yếu là mùn bã hữu cơ, thực vật phù du và động vật nguyên sinh [2]. Trong khi đó, KLN có khả năng cộng kết, hấp phụ lớn trong trầm tích lơ lửng, mùn bã hữu cơ và là nguồn quan trọng gây tích tụ trong ĐVTMHHMV [6].

Trên cơ sở đó, các nhà nghiên cứu đã sử dụng một số ĐVTMHHMV có khả năng tích tụ cao làm sinh vật chỉ thị để giám sát, đánh giá mức độ ô nhiễm môi trường vùng cửa sông ven biển [7, 8, 9, 10, 11]. Qua nhiều nghiên cứu cho thấy khả năng tích tụ KLN của các loài ĐVTMHHMV cao hơn nhiều so với đối tượng thủy sản khác. Hàm lượng KLN trong cơ thể ĐVTMHHMV cao hơn hàng trăm lần thậm chí cả hàng nghìn lần so với hàm lượng KLN có trong môi trường nước [5, 9, 12, 13].

Thực tiễn sản xuất trong những năm gần đây, một số loài động vật thân mềm hai mảnh vỏ (sò lông, nghêu lụa, điệp quạt) nuôi/khai thác ở một số vùng Việt Nam (tỉnh Bình Thuận và Kiên Giang) đã tích tụ Cd ở mức vượt GHCP về an toàn thực phẩm. Vùng ven biển Bình Thuận có những thuận lợi và bất lợi về điều kiện tự nhiên,

môi trường, kinh tế xã hội với tài nguyên sinh vật trong khu vực. Vùng biển Bình Thuận chịu ảnh hưởng lớn của nước trời hoạt động mạnh trong mùa gió Tây Nam, mật độ thực vật phù du trong cả 2 mùa gió Tây Nam và Đông Bắc cao hơn nhiều vùng ven biển khác, đây có thể là yếu tố ảnh hưởng đến tích tụ KLN vào sinh vật.

Cd là kim loại được đánh giá có độc tính cao, có khả năng tích lũy cao trong sinh vật và tích tụ lâu dài trong cơ thể sinh vật, đặc biệt là tích tụ cao trong ĐVTMHSV. Cd là một trong 3 thông số kim loại (Cd, Hg, Pb) được quan trắc trong chương trình giám sát chất lượng an toàn thực phẩm ĐVTMHSV cả trên thế giới và ở Việt Nam. Bình Thuận là vùng kinh tế hoạt động về nuôi trồng hải sản rất tiềm năng, nên để đánh giá khả năng, dạng liên kết cũng như mức độ tích tụ Cd trong cơ thể nghêu lẹ, mối tương quan giữa sự tích tụ Cd trong nghêu với môi trường (trầm tích lơ lửng, sinh vật phù du) tại vùng biển Bình Thuận là rất cần thiết. Đó cũng là lý do mà nghiên cứu sinh lựa chọn đề tài luận án “**Nghiên cứu sự tích tụ Cadimi trong nghêu lẹ (*Paphia undulata* Born, 1778) ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận**”.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

- Mục tiêu tổng quát:

Xác định được sự tích tụ kim loại Cd trong cơ thể nghêu lẹ phục vụ công tác giám sát môi trường và đảm bảo an toàn thực phẩm.

- Mục tiêu cụ thể:

- + Đánh giá được sự biến động hàm lượng Cd trong nước, trầm tích và nguồn thức ăn (trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du) và mối liên quan giữa các thành phần này;
- + Đưa ra được hàm lượng, tỷ lệ các dạng liên kết của Cd trong trầm tích làm cơ sở đánh giá mức độ rủi ro và mối liên quan đến sự tích tụ Cd trong nghêu lẹ;
- + Đánh giá được mức độ tích tụ Cd trong cơ thể nghêu lẹ theo kích thước, theo các bộ phận (mang, màng áo, chân, hệ tiêu hóa, tổng mô,...) và mối liên quan với hàm lượng Cd trong các hợp phần môi trường và nguồn thức ăn.

3. Nội dung nghiên cứu chính của luận án

- Tổng quan tài liệu, kết quả nghiên cứu có liên quan đến các nội dung nghiên cứu của luận án;
- Nghiên cứu đánh giá sự biến động và mối liên quan giữa hàm lượng Cd trong môi trường nước, nguồn thức ăn (trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du) và môi trường trầm tích;
- Nghiên cứu đánh giá mức độ tích tụ kim loại Cd theo một số bộ phận của nghêu lẹ và mối liên quan với các hợp phần môi trường và nguồn thức ăn;

- Nghiên cứu đánh giá mức độ tích tụ Cd theo kích thước, trọng lượng của nghêu lẹ và mối liên quan với hàm lượng Cd trong các thành phần môi trường và nguồn thức ăn;
- Nghiên cứu thực nghiệm khả năng tích tụ Cd từ môi trường nước và nguồn thức ăn vào cơ thể nghêu lẹ ở quy mô phòng thí nghiệm:
 - Triển khai 3 lô thí nghiệm đánh giá khả năng tích tụ Cd dạng ion trong môi trường nước theo các nồng độ khác nhau vào cơ thể nghêu lẹ trong điều kiện không bổ sung thức ăn (tảo) và có bổ sung thức ăn (tảo).
 - Triển khai 2 lô thí nghiệm đánh giá khả năng tích tụ Cd vào cơ thể nghêu lẹ từ nguồn thức ăn (trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du) đã bị nhiễm Cd.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

- Kết quả nghiên cứu của luận án góp phần làm sáng tỏ nguồn gây tích tụ Cd vào nghêu lẹ ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận; mức độ tích tụ Cd trong các bộ phận và kích thước của nghêu lẹ. Kết quả này đóng góp quan trọng trong lĩnh vực độc học môi trường, cơ sở khoa học trong quản lý môi trường và mối quan hệ tác động qua lại giữa môi trường và sinh vật.
- Kết quả có ý nghĩa trong thực tiễn nuôi/khai thác và thu hoạch ĐVTMHHMV đảm bảo an toàn thực phẩm phục vụ tiêu dùng nội địa và xuất khẩu, cũng như thực tiễn công tác quản lý, cảnh báo môi trường ven biển nói chung và môi trường vùng nuôi/khai thác ĐVTMHHMV nói riêng.

5. Những đóng góp mới của luận án

- Luận án đã xác định được mức độ và biến động hàm lượng Cd trong trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du ở vùng ven biển Bình Thuận. Lần đầu tiên công bố về dạng liên kết của Cd trong trầm tích biển ở vùng nuôi, thu hoạch động vật thân mềm hai mảnh vỏ;
- Đã xác định được mức độ, hệ số tích tụ Cd trong tổng mô, theo kích thước chiều cao vỏ và theo bộ phận (hệ tiêu hóa, màng áo, mang, chân) của nghêu lẹ; mối liên hệ với Cd trong các hợp phần môi trường. Trong thời gian nghiên cứu, mức độ tích tụ Cd trong nghêu lẹ vẫn nằm trong giới hạn an toàn thực phẩm;
- Nghiên cứu đã bước đầu xác định được sự tích tụ Cd trong nghêu lẹ ở vùng ven biển Bình Thuận chủ yếu từ nguồn thức ăn.

6. Bố cục của luận án

- Luận án gồm 131 trang với 33 bảng số liệu, 56 hình và sơ đồ, với 148 tài liệu tham khảo.

- **Bố cục của luận án gồm:**
- + **Mở đầu 4 trang:** Trình bày tính cấp thiết để thực hiện luận án; mục tiêu và nội dung; ý nghĩa khoa học và thực tiễn; những đóng góp mới của luận án
- + **Chương 1. Tổng quan 28 trang:** Khái quát về đối tượng ngẫu lạp, kim loại Cd được nghiên cứu; tình hình nghiên cứu về sự tích tụ, môi liên hệ, dạng tồn tại, liên kết của Cd trong môi trường; cơ chế, nguồn gây tích tụ kim loại nặng vào ĐVTMĐMV của trong và ngoài nước; khái quát điều kiện tự nhiên, môi trường của vùng ven biển tỉnh Bình Thuận.
- + **Chương 2. Tài liệu và phương pháp 17 trang:** Trình bày về thời gian, địa điểm, phương pháp, kỹ thuật và vật liệu nghiên cứu.
- + **Chương 3. Kết quả và thảo luận 55 trang:** Trình bày các kết quả nghiên cứu về: Biến động và môi liên hệ hàm lượng Cd trong các hợp phần môi trường vùng ven biển Bình Thuận; Dạng liên kết của Cd trong trầm tích vùng ven biển Bình Thuận; Đánh giá sự tích tụ Cd trong ngẫu lạp ở điều kiện hiện trường; Đánh giá khả năng tích tụ Cd trên ngẫu lạp ở quy mô thí nghiệm.
- + **Kết luận và kiến nghị 2 trang:** Tóm lược nhất những kết quả chính đạt được và một số kiến nghị;
- + **Danh mục công trình của tác giả 1 trang:** Đã liệt kê 5 công trình của nghiên cứu sinh đã công bố có liên quan đến luận án;
- + **Tài liệu tham khảo 14 trang:** Liệt kê 148 tài liệu tham khảo được trình bày theo quy định của Học viện Khoa học và Công nghệ;
- + **Phụ lục 10 trang:** Minh họa cho một số kết quả trong nội dung của luận án.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

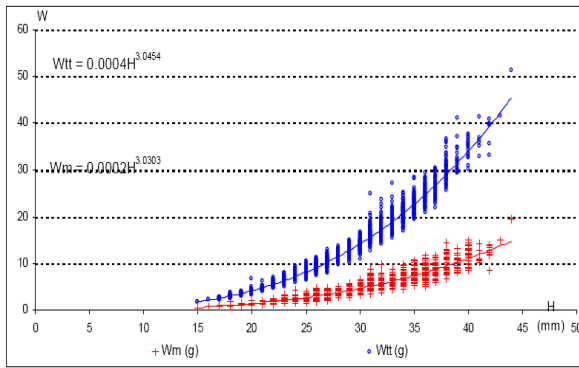
1.1. Giới thiệu về đối tượng nghiên cứu

Nghêu lụa (*Paphia undulata* Born, 1778) là một trong những loài động vật thân mềm hai mảnh vỏ thuộc ngành động vật thân mềm Mollusca, lớp hai mảnh vỏ Bivalvia, bộ Venerida, họ Veneridae, giống *Paphia* Roding, 1798. Nghêu lụa có đặc điểm hình oval dài, mặt ngoài láng có những vân hình chữ chi ở khắp mặt vỏ. Mặt ngoài vàng nhạt, mặt trong trắng. Mùa vụ khai thác chủ yếu từ tháng 12 đến tháng 6 năm sau [14].

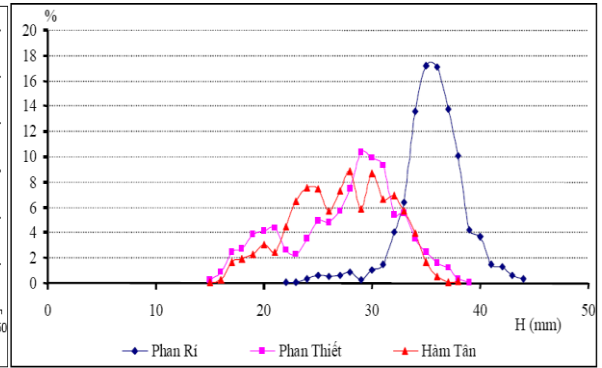
Nghêu lụa phân bố ở các vùng biển trên thế giới chủ yếu từ Biển Đỏ tới Úc và Nhật Bản [15]. Trong khu vực Đông Nam Á, nghêu lụa phân bố phổ biến ở vịnh Thái Lan và trở thành một trong những nguồn lợi ĐVTMHSV quan trọng của Thái Lan [16]. Kết quả điều tra khảo sát ở Việt Nam cho thấy, nghêu lụa phân bố nhiều nhất ở khu vực vùng biển nông ven biển miền Trung đến Nam Bộ và sống vùi trong nền đáy bùn cát. Nghêu lụa phân bố tập trung chủ yếu ở vùng biển Hà Tiên, Rạch Giá, quần đảo Bà Lụa (Kiên Giang) và vùng biển ven bờ Bình Thuận. Ở Bình Thuận, nghêu lụa phân bố từ Phan Rí đến Hàm Tân. Tổng trữ lượng nghêu, sò, điệp khoảng 50.000 tấn, khả năng khai thác hàng năm 25 - 30 nghìn tấn. Nghêu lụa đã và đang được nuôi bằng cách khoanh vùng bãi phân bố tự nhiên để quản lý và thu hoạch; một số tỉnh/thành phố nuôi nghêu lụa trong dàn lồng treo, như ở Quảng Ninh. Nghêu lụa phân bố chủ yếu ở vùng biển có độ sâu từ 5 - 24m sâu. Chất đáy của vùng phân bố sơ bộ được xác định là cát, cát bùn, cát mịn và cả ở những nơi cát có pha vỏ sinh vật cùng mùn bã hữu cơ.

Kết quả nghiên cứu của Hứa Thái Tuyến và cộng sự (2006), cho thấy nghêu lụa ở Bình Thuận là động vật không đồng tăng trưởng và có tốc độ tăng trưởng khối lượng nhanh hơn chiều cao ($W_t = 0,0004H^{3,0454}$, $W_m = 0,0002H^{3,0303}$). Giá trị $b > 3$ cho thấy khối lượng toàn thân và phần mềm đều tăng nhanh hơn so với tốc độ tăng trưởng của chiều cao (Hình 1.1).

Các phương pháp tính toán khác nhau cho phép xác định các thông số tăng trưởng của nghêu lụa trong phương trình sinh trưởng Von Bertalanffy với chiều cao cực đại (H_∞) nằm trong khoảng = 46,09 - 53,89 mm; hệ số sinh trưởng $K = 0,89 - 1,126$. Nghêu lụa sau 1 năm tuổi đạt kích thước trong khoảng 28,5 - 30,6 mm, và đạt kích thước cực đại sau 6+ năm tuổi. Kích thước trung bình của nghêu khai thác hiện nay là 29,04mm, tức đạt 1+ tuổi. Cấu trúc kích thước đàn khai thác của nghêu lụa ở Phan Rí tập trung ở khoảng chiều cao 32 - 40 mm, còn ở Phan Thiết là nhóm 24 - 34 mm và ở Hàm Tân là nhóm 22 - 34 mm (Hình 1.2) [17].



Hình 1.1. Tương quan giữa khối lượng (W, g) - chiều cao (H, mm) của nghêu lụa ở Bình Thuận



Hình 1.2. Cấu trúc kích thước đàn khai thác của nghêu lụa ở Bình Thuận

Nguồn: Hứa Thái Tuyển và ctv, 2006

Độ béo của nghêu ở Hàm Tân cao hơn so với hai vùng còn lại là Phan Thiết và Phan Rí. Nghêu phát triển thuận lợi và có độ béo cao nhất nhất trong thời gian từ tháng 8 đến tháng 12 (trong và sau thời kỳ có hiện tượng nước trời) và bất lợi nhất trong khoảng từ tháng 3 - 5.

Một trong những đặc điểm sinh học đặc trưng của các loài ĐVTMHMV là ăn lọc thụ động, thức ăn chủ yếu tìm thấy trong dạ dày là mùn bã hữu cơ, thực vật phù du và động vật nguyên sinh [2]. Do đó, các loài ĐVTMHMV này được các nhà khoa học đánh giá có vai trò sinh thái rất lớn trong việc làm sạch môi trường nước [18]. Qua nhiều nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới cho thấy, chúng có khả năng tích tụ các chất ô nhiễm trong cơ thể khá cao, cao hơn cả trăm lần thậm chí cả nghìn lần so với kim loại có trong nước. ĐVTMHMV có đặc tính sinh học chung như sau:

1/ Lọc nước: Đặc tính đặc biệt của loài này là lọc nước do cấu tạo có hai siphon: siphon hút nước và siphon thoát nước. Do vậy, các nhà nghiên cứu đã ví mang của chúng giống như một nhà máy lọc nước nhỏ, ví dụ một con nghêu nặng khoảng 20g một ngày có thể lọc được 48 lít nước.

2/ Hô hấp: Với cấu tạo đặc biệt của tấm mang, ĐVTMHMV bắt mồi một cách thụ động và liên tục. Mang đóng vai trò quan trọng với chức năng lọc thức ăn và hô hấp. Sự bắt mồi của nhuyễn thể hai mảnh vỏ thực hiện theo cách lọc nhờ vào hoạt động của tấm mang ĐVTMHMV chỉ lựa chọn kích thước của thức ăn không cần kén chọn loại thức ăn. Tuy nhiên, khi đi qua mang thức ăn sẽ được chọn lọc và đi tiếp vào hệ tiêu hoá, phần còn lại bị đẩy ra ngoài.

3/ Sự tích tụ sinh học: Đây là một trong tính chất đặc biệt của ĐVTMHMV, loài sinh vật không xương sống (Invertebrate) so với các loài khác. ĐVTMHMV là loài có tích tụ sinh học cao hơn hẳn so với các động vật có xương sống (Vertebrate) và động vật sống trên cạn đồng thời chúng bài tiết ra ngoài nhiều hơn. Môi trường để

cho ĐVTMHHMV hấp thu, bài tiết là môi trường nước và môi trường bùn đáy. Sự tích lũy các chất ô nhiễm trong cơ thể của ĐVTMHHMV xảy ra cao nhất và chất ô nhiễm khuếch tán qua mang, hoặc thẩm thấu qua bề mặt của cơ thể. Đây là con đường duy nhất của chúng có thể hấp thu được từ nước, khi các chất ô nhiễm hoà tan trong nước, hoặc liên kết với các chất lơ lửng có kích thước rất nhỏ vài µm phù hợp với kích thước thức ăn của ĐVTMHHMV [2].

Trong thực tiễn, đã ghi nhận ĐVTMHHMV tích tụ KLN ở mức độ vượt GHCP ở nhiều vùng trên thế giới. Nghiên cứu của Soegianto và Supriyanto (2008) ghi nhận một số mẫu sò *Anadara granosa* có hàm lượng Cd (1,234 - 2,404mg/kg) cao hơn nhiều so với GHCP [19]. Hossen và cộng sự (2015) ghi nhận giá trị cao nhất của Cd ghi nhận trên loài sò xanh *Scapharca broughtonii* (8,51 mg/kg) thu thập tại Pantai Remis (Perak) đã vượt quá GHCP theo tiêu chuẩn về mức độ toàn thực phẩm của Malaysia (1 mg/kg) và tiêu chuẩn quốc tế ICES, 1998 (1,8 mg/kg) [20]. Lias và cộng sự (2013) cũng ghi nhận Cd trong loài *Marcia marmorata* dao động từ 1,9 đến 7,1 mg/kg, cao hơn GHCP [21]. Nghiên cứu của Yusof và cộng sự (2004) [22], Edward và cộng sự (2009) cũng ghi nhận Cd tích tụ trong sò lông *Anadara granosa* khá cao, dao động từ 1,49 đến 2,43 mg/kg, như vậy một số mẫu đã ghi nhận hàm lượng Cd trong sò lông ở mức vượt GHCP [23].

Ở Việt Nam, sản phẩm ĐVTMHHMV trong vùng thu hoạch của tỉnh Bình Thuận và Kiên Giang đã từng có hiện tượng bị nhiễm kim loại Cd trên mẫu sò lông nguyên con ở mức vượt giới hạn tối đa cho phép. Theo Công văn số 1224/QLCL-CL1 ngày 15/07/2011 của Cục QLCL Nông Lâm sản và Thủy sản thông báo về kết quả đánh giá mức độ tích tụ Cd trong sò lông ở Bình Thuận và Kiên Giang cho thấy, Cd tích tụ tập trung nhiều nhất ở mang và màng áo; cần phải tách bỏ phần mang và màng áo trước khi tiêu thụ. Sau đó, liên tiếp các thông báo của Cơ quan QLCL Nông Lâm sản và Thủy sản Nam Bộ về chế độ thu hoạch và xử lý sau thu hoạch đối với sò lông ở vùng thu hoạch này phải tách bỏ phần mang và màng áo trước khi tiêu thụ. Theo thông báo số 279/TB-CLNB-CL ngày 31/07/2012 của Cơ quan QLCL Nông Lâm sản và Thủy sản Nam Bộ cho phép thu hoạch sò lông và điệp ở tỉnh Bình Thuận, nhưng phải tách bỏ mang, màng áo và nội tạng đối với sò lông; đối với điệp quạt phải sơ chế, chế biến phù hợp để tách lấy phần cồi trước khi tiêu thụ.

1.2. Khái quát về kim loại Cadimi trong môi trường

Trong nước, các KLN thường tồn tại ở dạng ion kim loại tự do, hoặc ở dạng phức chất kim loại liên kết với các thành phần vô cơ và hữu cơ có trong môi trường nước. Độ pH trong môi trường nước đóng vai trò rất quan trọng, nếu pH thấp thì khả

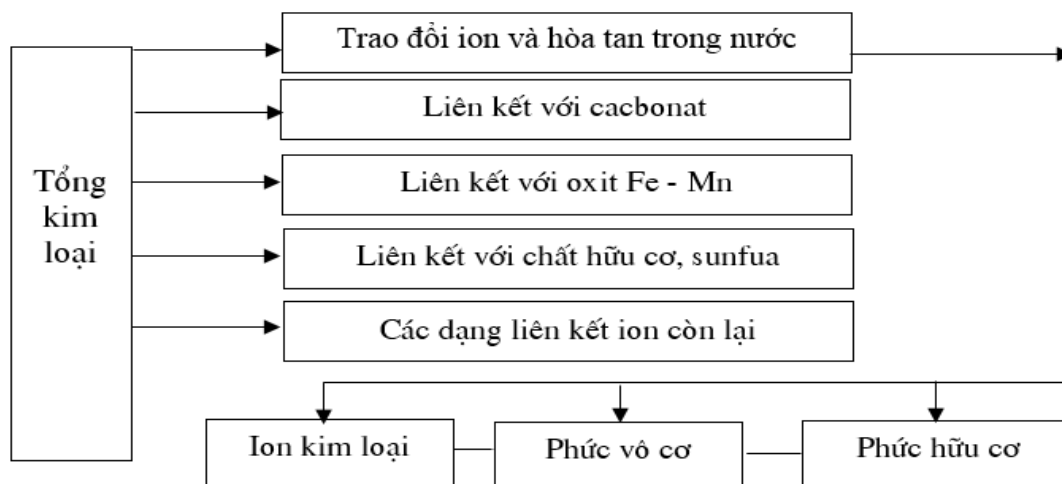
năng hoà tan hoặc trao đổi ion của một số kim loại sẽ xảy ra mạnh hơn thay vì kết tủa và lắng xuống mặt bùn đáy. Độ pH cao sẽ làm tăng khả năng tạo thành các hydroxit kim loại hoặc các cacbonat kim loại và đồng thời cũng làm tăng khả năng liên kết các ion kim loại với các chất hữu cơ có trong môi trường nước, tạo thành các bông cặn lắng xuống và hấp phụ trên bề mặt bùn đáy. Tuy nhiên, không phải tất cả các kim loại đều có phản ứng này ví dụ như ion kim loại cadimi (Cd^{2+}) dễ kết hợp với ion clorua tạo phức Clorua tan trong nước mà không hấp phụ trên bề mặt bùn đáy [24].

Trong môi trường, Cd thường ít linh động hơn các kim loại nặng khác [25]. Cd tạo phức với humic và fulvic trong môi trường nước. Tính chất hoá học của Cd phụ thuộc vào pH. Nếu pH thấp, Cd trong nước tồn tại ở dạng ion Cd^{2+} và ngược lại ở pH cao tồn tại dạng $\text{Cd}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [24]. Trong môi trường nước mặn, ion Cd^{2+} kết hợp với ion clorua tạo thành phức CdCl^+ , CdCl_3^- và muối CdCl_2 và khi độ mặn giảm, muối CdCl_2 có thể phân ly thành ion Cd^{2+} và gây độc cho sinh vật thủy sinh [26, 27]. Trong điều kiện khử, Cd tồn tại dạng Cd^{2+} , Cd^0 , CdS ; dạng CdS ít tan trong nước và tạo thành kết tủa hấp phụ trên mặt trầm tích [28].

Môi trường trầm tích (nền đáy) có cấu tạo rất phức tạp về mặt hoá học môi trường (Hình 1.3). Đó là một hỗn hợp không đồng nhất bao gồm nhiều thành phần như các chất hữu cơ, vô cơ và xen kẽ với đó là các phân tử nước, không khí... Cd được đánh giá là có tương quan tuyến tính cao ($r = 0,748$) với hàm lượng chất hữu cơ trong trầm tích [29]. Các quá trình lý, hoá học của các KLN trong trầm tích có thể xảy ra các giai đoạn như sau:

- (1) Quá trình hấp thụ hoặc quá trình oxy hoá khử phụ thuộc vào tính chất bề mặt của bùn đáy;
- (2) Sự tạo thành phức chất của KLN thường thông qua chất mùn Humic, Fulvic có trong bùn đáy;
- (3) Kim loại nặng liên kết với các oxit Fe - Mn chủ yếu thông qua quá trình kết tủa lắng đọng;
- (4) Sự di động các kim loại nặng trong cấu trúc tinh thể của sét và của các hợp chất oxit kim loại;
- (5) Sự kết tủa và hoà tan.

Trong trầm tích, Cd thường tồn tại ở các dạng liên kết chủ yếu với nhóm oxit Fe - Mn và nhóm hữu cơ sunfua, chiếm từ 20 - 33,7% của tổng số kim loại có trong trầm tích; còn phần Cd không di động chiếm trên 60%, dạng này ít ảnh hưởng đến sinh vật. Tuy nhiên, nhiều vùng có điều kiện địa hóa và thủy hóa cũng như nguồn phát thải có thể những dạng liên kết yếu của Cd lại chiếm tỷ lệ cao.



Hình 1.3. Các dạng liên kết hoá học của kim loại trong trầm tích

Trầm tích cửa sông và ven bờ biển thường được coi như là một nơi chứa nhiều kim loại và á kim [30, 31, 32]. Vấn đề này cũng được cho rằng, hàm lượng kim loại tổng không thể dự đoán được tính khả dụng sinh học cũng như độc tính của kim loại [33]. Kim loại được phân bố khắp trên các thành phần của trầm tích và gắn liền trong các cách khác nhau bao gồm quá trình trao đổi ion, hấp thụ, tạo kết tủa và tạo phức [34, 35, 36, 37]. Tuy nhiên chúng không cố định vĩnh viễn trong trầm tích. Những thay đổi của môi trường, chẳng hạn như sự axit hóa, quá trình oxi hóa khử, liên kết với các cấu tử hữu cơ có thể là nguyên nhân gây ra quá trình di động của kim loại từ pha rắn sang pha lỏng và gây ra ô nhiễm nước xung quanh [37].

Độc tính và mức độ ảnh hưởng về sinh học của kim loại không chỉ phụ thuộc hàm lượng tổng của chúng mà còn phụ thuộc vào các dạng hóa học mà chúng tồn tại, gọi là các dạng của kim loại [44, 38, 44, 39]. Khi kim loại tồn tại ở dạng trao đổi hoặc cacbonat thì khả năng đáp ứng sinh học tốt hơn so với kim loại được lưu giữ trong cấu trúc tinh thể của trầm tích [38, 40, 41, 42, 43, 44]. Trong khi đó, đây là những vùng có tiềm năng trong việc nuôi và khai thác nhuyễn thể hai mảnh vỏ từ tự nhiên.

Cadimi được biết đến là một trong những kim loại có độc tính rất cao. Ô nhiễm cadmium (Cd) là mối quan tâm toàn cầu trong môi trường biển [45]. Chúng có mặt ở hầu hết các nơi trong tự nhiên và không có giá trị dinh dưỡng [46, 47, 48]. Cd nguy hại đến sức khỏe con người bởi sự tích tụ mãn tính của nó trong thận, gây rối loạn chức năng thận khi ở hàm lượng 200mg/kg trọng lượng ướt. Theo FAO và WHO cho rằng lượng Cd có thể chấp được tối đa là 400 - 500 μg /tuần, tương ứng với khoảng 70 μg /ngày [49]. Trên thế giới đã có nhiều báo cáo cho rằng con người hấp thụ kim loại nặng thông qua chuỗi thức ăn [50].

Tại các vùng thu hoạch nhuyễn thể hai mảnh vỏ (ngao, sò, điệp), sự ô nhiễm cadimi trong đất, trầm tích và nước đi vào trong chuỗi thức ăn dẫn đến nhiều tác động

gây hại cho động vật và con người, bởi vì chúng là những chất gây ô nhiễm có tích lũy lâu dài [51, 52, 53]. Việc phát hiện thường xuyên Cd trong các sinh vật biển, đặc biệt là ở các loài ĐVTMHHMV là mối quan tâm lớn, nhiều quốc gia đưa thông số Cd là thông số giám sát an toàn thực phẩm. Cd khi tích tụ vào cơ thể ĐVTMHHMV có thể gây ra những tác động như nhiễm độc thần kinh, rối loạn nội tiết và độc tính sinh sản [54]. Đáng chú ý, sự tích tụ Cd trong ĐVTMHHMV có thể tích tụ vào con người thông qua chuỗi thức ăn, gây ra các mối đe dọa đối với sức khỏe con người. Do vậy, việc nghiên cứu sự phân bố và dạng liên kết của Cd trong trầm tích đã trở lên quan trọng hơn bao giờ hết trong lĩnh vực nghiên cứu môi trường và an toàn vệ sinh thực phẩm. Sự phân bố, hình thành của kim loại trong trầm tích không những chỉ ra chất lượng nước hiện nay mà còn cung cấp những thông tin hữu ích về quá trình chuyển hóa của kim loại ở những vùng ô nhiễm. Đồng thời, đây là cơ sở quan trọng góp phần nuôi/khai thác ĐVTMHHMV đảm bảo an toàn thực phẩm.

1.3. Tình hình nghiên cứu trên thế giới về tích tụ kim loại nặng trong động vật thân mềm hai mảnh vỏ

1.3.1. Sự tích tụ kim loại nặng trong động vật thân mềm hai mảnh vỏ

a) Đánh giá tích tụ KLN và cadimi ở hiện trường

Soto và cộng sự (1995) đã đánh giá được mức độ nhiễm hàm lượng KLN trong vẹm (*Mytilus galloprovincialis*) ở vùng cửa sông Abra (Tây Ban Nha) và biến động có sự khác biệt theo mùa [55]. Nghiên cứu của Astudillo và cộng sự (2005) ở vùng biển của Trinidad và Venezuela về sự tích lũy KLN trong 2 loài *Crassostrea* spp. và *Perna viridis* cho thấy, có sự tích tụ khá cao các kim loại Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Zn trong mô của hai đối tượng ĐVTMHHMV này [13]. El-Moselhy (2006) nghiên cứu ảnh hưởng của ô nhiễm Hg đến ĐVTMHHMV và một số sinh vật khác ở hồ Timsah và Bitter cho thấy rằng, hàm lượng Hg tích tụ trong cơ thể động vật thân mềm hai mảnh vỏ (ĐVTMHHMV) là 5,38 - 69,59ng/g; mức độ nhiễm Hg vào ĐVTMHHMV ở Timsah cao hơn so với ĐVTMHHMV thu được ở hồ Bitter [56]. Nghiên cứu của Sarkar và cộng sự (2008) đã cho thấy, ở mỗi vùng miền cũng có mức độ tích tụ kim loại vào cơ thể cũng khác nhau; nghiên cứu đánh giá đã đưa ra các rủi ro có thể xảy ra đối với con người khi sử dụng sản phẩm ngao nuôi này [10]. Nghiên cứu của Alyahya và cộng sự (2011) ghi nhận được nồng độ trung bình của KLN Cd, Pb, Cu, Zn trong mô nghêu (*M. meretrix*) tương ứng là 0,224 - 0,908; 0,294 - 2,496; 3,528 - 8,196 và 12,864 - 24,560mg/kg khối lượng ướt. Tuy các giá trị của các kim loại này vẫn nằm trong GHCP về vệ sinh an toàn thực phẩm, nhưng tác giả cũng đề xuất cần thường xuyên giám sát ô nhiễm kim loại ở vịnh Arabian nhằm bảo vệ an toàn sức khỏe con người; vì đây là vùng có khả năng ô nhiễm kim loại [57].

Điều đáng quan tâm hơn là một số nghiên cứu đánh giá đã ghi nhận được hàm lượng KLN tích tụ trong ĐVTMHSV vượt GHCP an toàn thực phẩm. Soegianto và Supriyanto (2008) khi nghiên cứu về loài sò *Anadara granosa* được thu từ bờ biển phía đông Java (Indonesia) đã ghi nhận được hàm lượng Cd (1,234 - 2,404mg/kg) trong một số mẫu cao hơn nhiều so với GHCP [19].

Hossen và cộng sự (2015) đã có những báo cáo đánh giá chung về thành phần Cd trong tổng mô mềm trên các loài có vỏ thu thập xung quanh vùng ven biển ở Malaysia [20]. Theo khảo sát, nồng độ Cd dao động từ 0,18 đến 8,51 mg/kg phụ thuộc vào từng loài khác nhau. Giá trị cao nhất của Cd ghi nhận trên loài sò xanh *Scapharca broughtonii* (8,51 mg/kg) thu thập tại Pantai Remis (Perak) trong khi hàm lượng thấp nhất ghi nhận trên loài *Anadara granosa* (0,18 mg/kg) thu thập tại Tumpat (Kelantan). Cũng theo báo cáo này, một số loài đã vượt quá GHCP theo tiêu chuẩn về mức độ toàn thực phẩm của Malaysia (1 mg/kg) và tiêu chuẩn quốc tế ICES,1998 (1,8 mg/kg): Cd trong *Marcia marmorata* dao động từ 1,9 đến 7,1 mg/kg [21]; Cd tích tụ trong sò lông *Anadara granosa* dao động từ 1,49 đến 2,43 mg/kg [22, 23]. Ngoài ra, phụ thuộc vào đặc điểm vị trí phân bố theo từng khu vực, hàm lượng tích tụ Cd trên tổng mô mềm cũng khác nhau ở một số loài (*Anadara granosa*, *Polymesoda erosa*, *Marcia marmorata*, *Trisidos kiyonoi*,...). Các kết quả cho thấy mức độ tích tụ khác nhau của Cd trên ĐVTMHSV theo các yếu tố môi trường tự nhiên mà chúng sinh sống.

Gần đây Qin và cộng sự (2021) đã tiến hành đánh giá mức độ rủi ro đến sức khỏe dựa trên việc phân tích hàm lượng một số nguyên tố kim loại nặng (Zn, Cu, Zn, Cd, Cr, Hg và As) trên 5 loài ĐVTMHSV chính phân bố tại Trung Quốc bao gồm *Ruditapes philippinarum*, *Paphia undulata*, *Meretrix meretrix*, *Sinonovacula constricta* and *Meretrix lyrata*. Kết quả phân tích 2.610 mẫu chỉ ra rằng, hàm lượng kim loại nặng trong các mô mềm của ĐVTMHSV theo thứ tự giảm dần như sau: Zn > Cu > As > Cd > Cr > Pb > Hg. Hàm lượng kim loại Cd tại tất cả các mẫu đều thấp hơn GTGH quy định bởi Trung Quốc và Thế giới. Loài *Paphia undulata* tích tụ Cd cao nhất so với các loài còn lại được nghiên cứu (*Ruditapes philippinarum*, *Paphia undulata*, *Meretrix meretrix*, *Meretrix lyrata*, *Sinonovacula constricta*). Cd tích tụ từ 0,08 đến 0,13 mg/kg; 0,16 đến 0,35 mg/kg; 0,12 đến 0,16 mg/kg; 0,1 đến 0,16 mg/kg; 0,02 đến 0,12 mg/kg). Báo cáo cũng nhấn mạnh, chưa có rủi ro sức khỏe gây ra bởi các yếu tố kim loại nặng [58].

b) Đánh giá tích tụ kim loại nặng và Cd ở quy mô thí nghiệm

Để nghiên cứu sâu hơn về quá trình tích tụ Cd của ĐVTMHSV ở môi trường, một số nghiên cứu thực nghiệm đã được thực hiện. Tùy thuộc vào từng đối tượng

ĐVTMHSV mà mức độ nhiễm hay tích tụ KLN vào cơ thể khác nhau [59, 10]. Mặt khác, mỗi đối tượng ĐVTMHSV cũng có khả năng, mức độ tích tụ mỗi thông số KLN cũng khác nhau [59, 60].

Odzak và cộng sự (1994) đã tiến hành thử nghiệm sự tích tụ của Cd trên loài *Mytilus galloprovincialis* với các ngưỡng nồng độ nhiễm là 5,1 nM; 9,6 nM; và 13,9 nM trong thời gian 7 ngày. Kết quả thí nghiệm này cho thấy tại nồng độ Cd trong nước là 9,6 nM (1,07 µg/L); đã bắt đầu có hiện tượng tích tụ Cd trên mô mềm của loài sau thời gian 7 ngày [61].

Chalkiadaki và cộng sự (2014) đã có những báo cáo về sự tích tụ sinh học của Cd trên ba loài thân mềm hai mảnh vỏ gồm *Mytilus galloprovincialis*, *Callista chione*, and *Venus verrucosa*) khi tiến hành nghiên cứu tích tụ sinh học Cd với nồng độ cố định trong nước biển là 0,5 mg/L (4,4 µmol/L). Mẫu thân mềm hai mảnh vỏ được lấy sau 5, 10, 15, 20 ngày sau khi tiếp xúc với nước nhiễm. Ngoài ra, thí nghiệm này cũng nghiên cứu thêm về mức độ tích tụ nhiễm Cd trên từng bộ phận của 3 loài. Kết quả cho thấy, khả năng tích tụ sinh học cao nhất ghi nhận trên màng áo ở ngày thứ 20 trong khi mức độ tích tụ sinh học ghi nhận trên mang ngày thứ 15 và mức độ tích tụ sinh học cao nhất ở hệ thống tiêu hóa trong ngày thứ 10. Bộ phận tích tụ Cd sinh học cao nhất trên hai loài *M. galloprovincialis* và *C. chione maximum* ghi nhận ở mang, trong khi bộ phận tích tụ sinh học cao nhất trên loài *V. verrucosa* là tại hệ thống cơ quan tiêu hóa [62].

Mặt khác, cũng có nhiều nghiên cứu về khả năng tự đào thải kim loại của ĐVTMHSV [63, 64, 65, 60] làm cơ sở khoa học để xây dựng biện pháp cụ thể sau thu hoạch nhằm đáp ứng được tiêu chuẩn vệ sinh an toàn thực phẩm, đảm bảo chất lượng đối với tiêu dùng và xuất khẩu, giảm thiểu thiệt hại về kinh tế cho người nuôi.

Mức độ nhiễm (hay tích tụ) kim loại nặng từ môi trường sống vào cơ thể ĐVTMHSV còn phụ thuộc nhiều vào các thông số môi trường nước biển, nhất là độ muối của nước biển vùng nuôi [63, 66, 67].

c) Tích tụ KLN trong các bộ phận của động vật thân mềm hai mảnh vỏ

Để tìm hiểu về cơ chế tích tụ cũng như nguồn gây tích tụ Cd từ môi trường vào ĐVTMHSV, hàm lượng Cd tích trong từng cơ quan trên cơ thể của chúng cũng được nghiên cứu trong các báo cáo. Yap và cộng sự (2014) đã có những nghiên cứu về sự tích tụ Cd trên chân, mang, màng áo, cơ và vỏ của 3 loài *Polymesoda erosa*, *Donax faba*, *Gelonia expansa*. Nhìn chung, trong báo cáo này, hàm lượng Cd tích tụ trên lớp vỏ cứng của 3 loài chiếm tỷ lệ cao nhất so với các cơ quan khác (dao động từ 3,67 đến 7,2 mg/kg); hàm lượng Cd thấp nhất ghi nhận trên thành phần chân của

loài *Polymesoda erosa* (dao động từ 0,25 đến 1,47 mg/kg); loài *Gelonia expansa* (0,36 mg/kg) và trên thành phần màng áo của loài *Donax faba* (3,92 mg/kg). Kết quả nghiên cứu này cũng đưa ra sự tương quan thuận về sự tích tụ Cd, Cu, Ni, Pb và Zn trên các bộ phận của 3 loài ĐVTMHHMV với các dạng liên kết của trầm tích (dạng hòa tan, trao đổi; dạng ôxy hóa, dạng khử; dạng cặn dư) ($R= 0,752 - 0,997$ áp dụng cho loài *Polymesoda*; $R= 0,779$ áp dụng cho loài *Donax faba*; $R= 0,599-0,983$ áp dụng cho loài *G. expansa*) [68].

d) Tích tụ KLN theo kích thước của động vật thân mềm hai mảnh vỏ

Tỷ lệ tích lũy sinh học của kim loại trong hai mảnh vỏ phụ thuộc vào các yếu tố sinh học (ví dụ: loài, tuổi, giới tính, thể trọng mềm, hình thành giao tử và tình trạng sinh lý) và các yếu tố phi sinh học (ví dụ: sự sẵn có của các chất gây ô nhiễm trong môi trường, tốc độ lọc của loài, nhiệt độ, độ mặn, pH, sự phân bố và tương tác với các nguyên tố hóa học) [69]. Do vậy, yếu tố về kích thước của ĐVTMHHMV cũng cần được lưu tâm thực hiện trong vấn đề nghiên cứu khả năng tích tụ của kim loại nặng. AbdElGhany (2017) đã có nghiên cứu trong việc khảo sát sự tích tụ của Fe, Zn, Pb, Cu, Cd và Co trên loài *Venerupis decussata* thu thập từ biển Mediterranean với 3 nhóm kích thước 14 - 23 mm, 24 - 33 mm, 34 - 43 mm. Kết quả nghiên cứu cho thấy, ở nhóm kích thước thấp nhất (14 - 23 mm) tích tụ các nguyên tố ở mức cao nhất. Mức độ tích tụ KLN thể hiện tương quan với kích thước của ĐVTMHHMV [70].

Sami và cộng sự (2020) đã nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước vỏ đến quá trình tích tụ sinh học và sự đào thải của các nguyên tố Cu, Fe, Pb, Co và Zn trên ba loài *Ruditapes decussatus*, *Venerupis pullastra* và *Paphia undulata* thu thập tại hồ Timsah. Nghiên cứu được thực hiện dựa trên việc khảo sát sự tích tụ sinh học của loài *Ruditapes decussatus*, *Venerupis pullastra* và với 3 kích thước 15 - 20mm, 20 - 25 mm, 25 - 30 mm, 30 - 35 mm. Kết quả nghiên cứu cho thấy có sự tương quan tỷ lệ nghịch giữa quá trình tích tụ kim loại nặng và kích cỡ loài. Đối với loài *Paphia undulata*, *Ruditapes decussatus* khả năng tích tụ sinh học cao nhất các nguyên tố Cu, Pb, Fe, Co ở kích cỡ 20 - 25 mm. Đồng thời, tốc độ đào thải về các nguyên tố trên cũng diễn ra nhanh đối với các nguyên tố ở kích thước này [71]. Nghiên cứu của Qin và cộng sự (2021) đã đánh giá hàm lượng Cd theo các khoảng kích thước và trọng lượng của 5 loài ĐVTMHHMV ở vùng Beihai, Qinzhou, Fangchenggang của Trung Quốc phục vụ đánh giá rủi ro an toàn thực phẩm đối sức khỏe con người [58].

Năm 2021, nghiên cứu của Qin và cộng sự (2021) đã tổng hợp hàm lượng Cd trên nghêu lụa (*Paphia undulata*) nhưng cũng chỉ ghi nhận hàm lượng Cd trong tổng mô ở 2 vùng của Trung Quốc, Da-Peng - Đài Loan, Ai Cập và vùng Vân Đồn - Quảng Ninh - Việt Nam [58]. Tuy nhiên, chưa có thông tin về tích tụ theo bộ phận và theo

kích thước của nghêu lùa; chưa có đánh giá dạng tồn tại của Cd và mối liên hệ với sự tích tụ Cd vào nghêu lùa.

1.3.2. Mối liên hệ giữa tích tụ kim loại nặng trong động vật thân mềm hai mảnh vỏ với hàm lượng kim loại nặng trong các thành phần môi trường

Cùng với nghiên cứu đánh giá mức độ nhiễm KLN, nhiều tác giả cũng đánh giá mối liên hệ giữa hàm lượng các KLN trong môi trường nước, trầm tích và tích tụ trong cơ thể ĐVTMHMV. Hàm lượng các KLN trong các loài ĐVTMHMV có liên quan chặt chẽ với hàm lượng KLN trong trầm tích [72]. Nghiên cứu của Sadiq và cộng sự (1992) đã xác định ảnh hưởng của niken, vanadi trong trầm tích và trong nước biển tích tụ trong cơ thể của ngao (*M. meretrix*) ở vịnh Arabian; đồng thời, kết quả nghiên cứu cũng cho thấy tích tụ kim loại trong cơ thể ngao có tương quan với hàm lượng kim loại trong trầm tích [67]. Lowe và Day (1994) đã tiến hành nghiên cứu về các kim loại trong trai và trong bùn ở vùng ven sông phía đông hồ Erie, phía nam hồ Ontario và sông Niagara cho thấy, các vị trí mà trai có hàm lượng Al, Cr và V cao hơn thì cũng là các vị trí mà hàm lượng của chúng trong bùn cao hơn [73]. Tuy nhiên, không thể hiện rõ mối quan hệ có ý nghĩa, ngoại trừ Mg. Dennis và cộng sự (2005a) cho biết hàm lượng các kim loại ở pha hạt trong môi trường nước có mối liên quan với kim loại trong mô hầu (*Crassostrea virginica*) rõ hơn so với kim loại trong môi trường trầm tích [74].

Samikkannu và Hammed (1994) đã nghiên cứu hàm lượng KLN trong các mô của ngao (*Meretrix casta*) ở vùng cửa sông Agniar nhận thấy, giai đoạn ghi nhận được hàm lượng của kim loại Cu và Zn trong môi trường nước biển cao thì mức độ tích tụ các kim loại này trong ngao cũng gia tăng [75]. Madkour và cộng sự (2011) nghiên cứu mối quan hệ của 4 thông số Mn, Zn, Fe, Hg trong trầm tích và trong *Galatea paradoxa* theo 3 nhóm kích thước (25 - 40; 41 - 55; trên 55 mm) ở vùng cửa sông Volta, tuy có nhận thấy xu hướng biến động nhưng không thấy rõ mối quan hệ tuyến tính, ngoại trừ Mn có thể hiện mối quan hệ tuyến tính nhưng không mật thiết [76].

Ảnh hưởng của kim loại trong trầm tích đối với ngao cho thấy có sự khác biệt rõ về hàm lượng các KLN giữa các vị trí lấy mẫu trầm tích và tích tụ KLN ở các bộ phận cơ thể ngao. Hàm lượng các KLN có trong các bộ phận và mẫu bùn biểu hiện theo xu hướng với thứ tự sau: Pb, Cu > Cd đối với mang; Cu > Pb, Cd đối với chân và theo thứ tự Cu > Pb > Cd đối với bùn [77].

Để đánh giá mức độ tích tụ KLN từ môi trường nước vào cơ thể ĐVTMHMV, các nhà khoa học đã sử dụng hệ số tích tụ BCF (Bio-concentration Factor) dựa trên hàm lượng chất ô nhiễm trong cơ thể sinh vật (mg/kg) và hàm lượng chất ô nhiễm

trong nước (mg/l) được định nghĩa là tổng nồng độ hòa tan. Mức độ đánh giá được xác định theo 3 mức: $BCF \leq 250$ ở mức độ tích tụ thấp; $250 < BCF < 1000$ ở mức độ tích tụ trung bình; $BCF \geq 1000$ ở mức độ tích tụ cao [78, 79].

Đối với môi trường trầm tích, việc đánh giá mức độ tích tụ KLN từ môi trường trầm tích vào cơ thể ĐVTMHHMV được sử dụng hệ số tích tụ sinh học trầm tích (BSAF: Biota-Sediment Accumulation Factor), hệ số này cũng được Cục Môi trường của Mỹ quy định và sử dụng để đánh giá tích tụ chất ô nhiễm từ trầm tích vào mô sinh vật. Hệ số BSAF được tính toán bằng dữ liệu thực nghiệm (kg/kg) dựa vào hàm lượng của chất ô nhiễm trong mô sinh vật (mg/kg mô) và hàm lượng của chất ô nhiễm trong trầm tích (mg/kg), không tính dạng F5 (dạng cặn dư). Phân mức đánh giá hệ số BSAF đối với sinh vật theo 3 mức: $BSAF \leq 1$ ở mức độ tích tụ thấp; $1 < BSAF < 2$ ở mức độ tích tụ trung bình; $BSAF \geq 2$ ở mức độ tích tụ cao [80, 81].

1.3.3. Nghiên cứu về dạng tồn tại, liên kết của kim loại nặng trong trầm tích

Để hiểu rõ hơn về thành phần và sự phân bố, chuyên hóa của Cd có trong trầm tích vùng thu hoạch ĐVTMHHMV nhằm đưa ra mức độ, nguy cơ gây độc tính do khả năng tích tụ của KLN trong ĐVTMHHMV ở mỗi vùng có thể sử dụng phương pháp phân tích tổng kim loại trong trầm tích và phương pháp chiết theo tuần tự của Tessier và cộng sự (1979) để cung cấp thông tin về sự phân bố các dạng liên kết của kim loại theo pha khác nhau trong trầm tích. Từ đó, có thể đánh giá được mức độ rủi ro của sự tích tụ KLN đến ĐVTMHHMV, khuyến cáo sử dụng phù hợp đối với con người.

Để đánh giá tác động môi trường của ô nhiễm trầm tích, riêng thông tin về tổng tích lũy hàm lượng kim loại nặng là không đủ, trong khi kim loại nặng tồn tại ở các dạng hóa học khác nhau trong trầm tích (ví dụ như: kim loại cacbonat, các oxit, sunfua, các hợp chất hữu cơ, ...) [82, 83]. Chỉ một phần kim loại có thể có khả năng linh động và đáp ứng sinh học. Vì vậy, dạng liên kết của kim loại trong trầm tích là hết sức cần thiết trong việc xác định khả năng đáp ứng sinh học của chúng [84]. Nghiên cứu dạng kim loại nặng trong trầm tích có thể cung cấp không chỉ về thông tin về mức độ ô nhiễm mà còn đưa ra được ước tính thực tế hơn về tác động của chúng đến môi trường [85]. Các chỉ số, hệ số được sử dụng để đánh giá mức độ rủi ro, mức độ ô nhiễm từ hàm lượng tổng và các dạng liên kết của KLN trong trầm tích đối với môi trường và sinh vật đó là: (1) đối với hàm lượng tổng KLN sử dụng hệ số CF (Contamination Factor), I_{geo} (Geoaccumulation Index), E^i_R (Potential Ecological Risk Factor), PLI (Pollution Load Index), PERI (Potential Ecological Risk Index) [87, 86],...; (2) đánh giá mức độ rủi ro của dạng liên kết sử dụng chỉ số ICF (Individual contamination factors); chỉ số rủi ro RAC (Risk Assessment Code) [87, 86],...

Theo nghiên cứu của Turki (2007) về sự phân bố kim loại dạng vết (Cd, Cu, Pb, Zn) trong trầm tích ở Al Shabab Lagoon, Jeddah, Saudi Arabia, Biển Đỏ. Kết quả cho thấy rằng hàm lượng Cd chiếm tỷ lệ thấp nhất so với 3 kim loại vết còn lại (Cd: 0,80-11,80 ug/g, Cu: 52,10-286,30 ug/g, Pb: 32,90-206,10 ug/g, Zn: 99,3-304,7 ug/g). Tuy nhiên, hàm lượng Cd không ở dạng cặn (F1, F2, F3, F4) chiếm tỷ lệ cao (59,4%) so với dạng cặn dư (F5). Hơn nữa, dạng kim loại tồn tại ở dạng F1+F2 chiếm tỷ lệ cao (30 - 45%) trong các dạng tồn tại. Nguy cơ Cd đi vào môi trường xâm nhập vào chuỗi thức ăn ảnh hưởng đến chất lượng an toàn thực phẩm ở vùng này [85].

Horsfaal và Spiff (2001) đã nghiên cứu sự phân bố hàm lượng tổng và dạng của các kim loại Pb, Zn, Cd, Co, Cu, Ni trong mẫu trầm tích sông New Calabar sử dụng quy trình chiết liên tục Tessier (1979) và xác định hàm lượng kim loại bằng phương pháp AAS. Kết quả thu được hàm lượng tổng của các kim loại Pb: 41,6 mg/kg; Zn: 31,6 mg/kg; Cd: 12,8 mg/kg; Cu: 25,5 mg/kg. Ở dạng trao đổi các kim loại có hàm lượng lớn là Co (19,42 %), Ni (12,67 %) và Cd (5 %); ở dạng F2 có hàm lượng lớn là Cd (53 %), Zn (31,08 %), Pb (17,08 %). Từ kết quả này cho thấy nguy cơ lan truyền ô nhiễm của các kim loại nặng trên từ trầm tích vào nước sông và có thể dẫn đến sự tích lũy sinh học cho các động vật thủy sinh và con người [90].

Glosinska và cộng sự (2005) đã phân tích dạng các kim loại Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb và Zn trong mẫu trầm tích bề mặt dọc theo trung lưu sông Odra, sử dụng quy trình chiết cải tiến Tessier. Kết quả phân tích cho thấy, kim loại có phần trăm ở dạng linh động (F1 và F2) cao là Ni (59 %) và Cu (35%). Ngoài ra, còn có sự tương quan tốt giữa hàm lượng các nguyên tố Zn, Mn và Cd ở dạng F1, F2 với dạng F5 [91].

Theo Passos và cộng sự (2010) đã nghiên cứu dạng tồn tại của Cd, Cr, Cu, Ni, Pb và Zn tại vùng cửa sông Poxim khu vực Sergipe. Theo kết quả nghiên cứu này các dạng dễ di động trong môi trường theo thứ tự từ cao nhất đến thấp nhất gồm dạng trao đổi, dạng liên kết với chất khử, dạng oxi hóa và dạng còn lại. Các dạng dễ di chuyển trong môi trường thể hiện liên kết yếu, do đó, chúng không bền nhất và tạo các phản ứng phức tạp. Kết quả cũng cho thấy dạng kim loại dễ di động trong môi trường (F1, F2, F3) của các kim loại theo thứ tự $Pb > Zn > Cd=Ni > Cu > Cr$, Zn và Pb tương quan mạnh trong quá trình thể hiện mối tương quan với thành phần dễ di động trong môi trường. Qua việc thể hiện sự tương quan này có thể tìm ra các nguyên nhân gây ra sự ô nhiễm môi trường khu vực con sông này [92].

Yap và cộng sự (2011) đã nghiên cứu đưa ra nồng độ Zn trong các mô mềm của *Telescopium telescopium* và mối quan hệ với dạng liên kết của Zn bằng cách chiết xuất tuần tự trong trầm tích bề mặt. Nghiên cứu đã sử dụng phương pháp phân tích hồi quy tuyến tính để đánh giá mối liên hệ [93].

Nghiên cứu của Bagheri và cộng sự (2013) về mối liên hệ giữa Cd, Pb với 3 loài ĐVTMHSV *Saccostrea cucullata*, *Solen brevis*, *Callista umbonella* cho thấy: Có mối tương quan ý nghĩa ($p < 0,05$) giữa Cd trong mô mềm của *C. umbonella* và dạng liên kết Cd trong trầm tích. Hàm lượng Pb trong trầm tích và *S. brevis* thể hiện có mối tương quan. Kết quả cho thấy rằng mô mềm của *C. umbonella* và *S. brevis* lần lượt là những công cụ giám sát sinh học đáng tin cậy đối với Cd và Pb [94].

Gần đây, theo báo cáo kết quả nghiên cứu của Yao và cộng sự (2015) về sự phân bố của kim loại nặng chứa trong trầm tích theo kích thước ở trầm tích sông Hoàng Hà, hàm lượng của tất cả các kim loại (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Mn, Fe) chứa trong thành phần đất sét và phù sa mịn (kích thước $< 8\mu\text{m}$) thì cao hơn trong các thành phần có kích thước lớn hơn. Qua đó cho thấy kích cỡ hạt càng lớn thì quá trình tích tụ kim loại nặng thấp hơn [95].

Liang và cộng sự (2018) đã tiến hành thu thập mẫu trầm tích bãi triều xung quanh khu vực vịnh Laizou đoạn cuối của sông Hoàng Hà (Trung Quốc) vào tháng 4 và tháng 9 năm 2014. Kết quả cho thấy tỷ lệ dạng trao đổi và cacbonat (F1+F2) chiếm 49,14% trong tất cả các dạng liên kết của Cd trong trầm tích cho thấy rủi ro ô nhiễm môi trường ở mức cao vào tháng 4. Tuy nhiên, tỷ lệ này bị giảm trong đợt thu mẫu vào tháng 9 (25,44%). Nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng, ô nhiễm Cd từ trầm tích có thể do quá trình ô nhiễm nước ven biển và khai thác dầu khí [96].

Nghiên cứu của Szara-Bak và cộng sự (2021) đã sử dụng các chỉ số địa hóa, hóa học, độc tố sinh thái và sinh học để đánh giá toàn diện các rủi ro sinh thái liên quan đến tính di động, độc tính sinh thái và khả dụng sinh học của các KLN trong trầm tích đáy ở hồ chứa Ro_zno'w. Nghiên cứu cho thấy, Cd được chứng minh là di động và khả dụng tích tụ sinh học cao nhất trong các KLN được đánh giá, mặc dù hàm lượng Cd tổng và các chỉ số địa hóa không ở mức rủi ro đối với sinh vật. Các chỉ tiêu địa hóa cho thấy trầm tích bị nhiễm niken và crom nhưng cả hai nguyên tố này đều có hệ số tích lũy sinh học thấp. Phân tích phân số cũng cho thấy tính linh động của Cr và Ni tương đối thấp và nguy cơ khả dụng sinh học tiềm ẩn cao hơn đối với niken. Hàm lượng As, Cd, Cu ở dạng liên kết F1 có tương quan thuận với hàm lượng các KLN này trong mô vẹm [97].

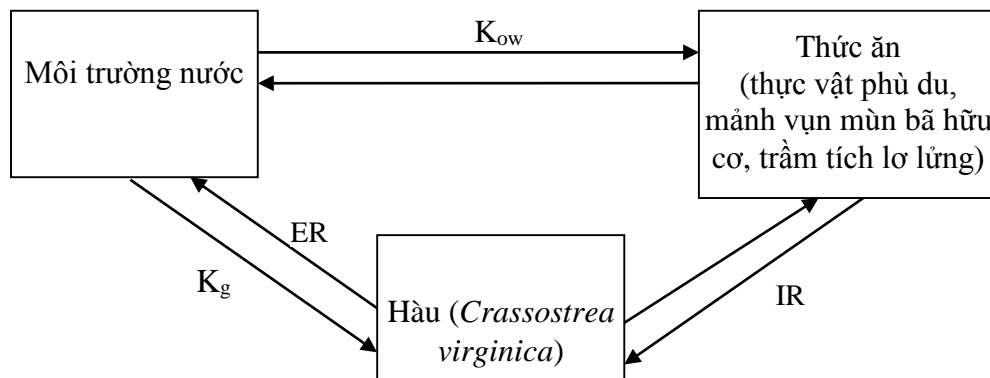
Các ion kim loại Cd^{2+} tự do có trong môi trường nước được đánh giá dễ dàng đi vào cơ thể sinh vật. Cũng giống như các kim loại khác, khi vào đến tế bào, ion Cd^{2+} sẽ liên kết với protein và hình thành ra một protein mới có tên gọi là Metallothionein. Khoảng 80 - 90% Cd tích tụ trong sinh vật sẽ chuyển đổi và hình thành Metallothionein, $\text{Cd}_7\text{-MT}$ và tập trung nhiều ở thận từ 50 - 60%. Với phức hữu cơ mới này bền và đào

thải rất chậm. Thời gian bán phân huỷ của các phức Cd có thể lên tới từ 10 - 35 năm. Cd được đánh giá là một trong những nguyên tố kim loại có tính độc cao nhất đối với sinh vật và con người.

1.3.4. Nguồn và cơ chế gây tích tụ kim loại nặng vào cơ thể động vật thân mềm hai mảnh vỏ

Quá trình và mức độ tích tụ KLN vào các loài ĐVTMHHMV phụ thuộc vào đặc điểm sinh học, sinh thái riêng của từng loài, thành phần và cơ chế lấy thức ăn, dạng tồn tại của KLN trong môi trường, giới tính, kích thước của ĐVTMHHMV [98; 99; 59; 67; 9; 10]. Hàm lượng các kim loại tìm thấy trong ĐVTMHHMV là kết quả của quá trình tương tác phức tạp và thông qua chuỗi thức ăn, tiếp xúc môi trường nước, nguồn từ môi trường trầm tích. Nguồn kim loại tích tụ vào ĐVTMHHMV chủ yếu từ môi trường nước và trầm tích vùng nuôi [101]. Chất ô nhiễm khuếch tán qua mang, hoặc thẩm thấu qua bề mặt của cơ thể ĐVTMHHMV; đây là con đường duy nhất có thể hấp thu được các KLN hoà tan trong môi trường nước vào cơ thể chúng. Nghiên cứu của Huang và cộng sự (2008) về sự tích tụ của các kim loại Ag, Cd và Hg trên loài bào ngư *Halotis diversicolor* cho thấy sự tích tụ các kim loại này có liên quan đến nguồn gây nhiễm từ thức ăn là tảo [102].

Trong các nghiên cứu về mô hình tích lũy kim loại, đáng chú ý có Mô hình toán OBM (Oyster Bioaccumulation Model) do Dennis và cộng sự (2005b) xây dựng và phát triển được mô tả theo sơ đồ thể hiện ở Hình 1.4 cho thấy rõ mối tương tác của kim loại trong môi trường và trong ĐVTMHHMV [105].



Hình 1.4. Sơ đồ tương tác của kim loại trong môi trường đối với hào (*Crassostrea virginica*). Nguồn Dennis và cộng sự, 2005b

Trong đó :

K_{ow} : Hệ số phân bố kim loại giữa nước và thức ăn (nguồn dinh dưỡng).

K_g : Độ dẫn khối lượng kim loại qua mang.

ER : Tốc độ bài tiết.

IR : Tốc độ cấp thức ăn (nguồn dinh dưỡng).

Phương pháp được phát triển để mô phỏng sự tích tụ KLN từ cả hai pha hòa tan (cột nước) và pha thức ăn (dinh dưỡng) của ĐVTMHSV (đối tượng hầu được lựa chọn nghiên cứu). Phương pháp được dựa trên hai thuộc tính cơ bản là: Các đặc trưng sinh học của loài ĐVTMHSV như hình thái học mang, tốc độ sinh trưởng, tần số hô hấp và thành phần lipid; các thuộc tính hóa lý của KLN bao gồm hệ số khuếch tán và phân bố trong nước [105].

Mặt khác, các ion KLN tồn tại trong nước sẽ hấp phụ vào bề mặt, tạo liên kết với các chất rắn lơ lửng, mùn bã hữu cơ có kích thước rất nhỏ (kích thước các hạt liên kết cỡ μm); kích thước hạt này phù hợp với kích thước thức ăn lọc thụ động của ĐVTMHSV. Kích thước các hạt trầm tích lơ lửng trong môi trường càng nhỏ thì lượng KLN hấp phụ càng lớn [3, 4, 106]. Nghiên cứu của Gaw (1997) đã đánh giá được mối liên hệ giữa khoảng kích thước hạt trầm tích lơ lửng với nồng độ kim loại Cu, Pb, Zn; kích thước hạt từ 1 - 10 μm có nồng độ kim loại Cu là 39 $\mu\text{g/g}$, Pb là 78 $\mu\text{g/g}$, Zn là 1067 $\mu\text{g/g}$; đối với khoảng kích thước hạt từ 61 - 150 μm nồng độ các kim loại Cu, Pb, Zn tương ứng là 23 $\mu\text{g/g}$, 27 $\mu\text{g/g}$, 308 $\mu\text{g/g}$ [3]. Nghiên cứu của Shulkin và Presley (2003) đã chỉ ra rằng các hạt trầm tích ở vùng ô nhiễm có hàm lượng kim loại cao hơn những vùng không ô nhiễm [5]. Trong khi đó, thức ăn của các đối tượng này chủ yếu là mùn bã hữu cơ, chiếm khoảng 70 - 90% của tổng lượng thức ăn trong dạ dày (Quayle và Newkirk, 1989), lượng thực vật phù du không đáng kể [2]. Do vậy, lượng kim loại trong các hạt keo sét, mùn bã hữu cơ lơ lửng trong môi trường nước và trong môi trường trầm tích được đánh giá là nguồn chính xâm nhập và tích tụ KLN trong ĐVTMHSV [3, 101].

Cd cũng được đánh giá có khả năng tích tụ cao trong các loài tảo (thực vật phù du), do Cd^{2+} có khả năng liên kết chặt chẽ với các thành phần tế bào là đối tượng góp phần chuyển dẫn Cd từ môi trường tích tụ vào cơ thể ĐVTMHSV [103]. Nghiên cứu của Huang và cộng sự (2008) trong quy mô thí nghiệm cho thấy, thức ăn là thực vật phù du cũng là gây tích tụ Cd trong bào ngư (*Haliotis diversicolor*). Hệ số hấp thụ Cd là 33 - 59% và Hg là 65 - 78%; hệ số đào thải của Cd & Hg khoảng 0,010 - 0,011 mg/kg/ngày. Tốc độ hấp thụ của Cd không có sự khác nhau nhiều khi tăng các mức độ Cd trong tảo cho bào ngư ăn. Tác giả cho rằng, kim loại nặng từ tích tụ trong bào ngư từ thức ăn là tảo có thể là vấn đề vệ sinh an toàn thực phẩm cần được quan tâm. Tuy nhiên, kết quả mới chỉ đánh giá mức độ tích tụ do một loài tảo *Gracilaria* đã bị phơi nhiễm Cd trong quy mô thí nghiệm [102].

Tích tụ chất độc do khuếch tán từ môi trường vào sinh vật thể hiện qua hai đặc điểm là tích tụ đơn bộ phận và tích tụ đa bộ phận, trong đó tích tụ đa bộ phận phổ biến hơn tích tụ đơn bộ phận. Các nghiên cứu đều cho thấy các KLN được tích tụ vào

cơ thể ĐVTMHHMV sẽ được phân bố ở nhiều bộ phận như màng áo, gan, mang, ruột, chân,... Tuy nhiên, mức độ tích tụ KLN vào mỗi bộ phận trong cơ thể là khác nhau [10]. Tinsley (1979) cho rằng ĐVTMHHMV tích tụ kim loại ở mang cao hơn ruột [104]. Jasmine và cộng sự (1987) [99] và Chin và Chen (1993) [100] cho rằng mức độ tích tụ Hg trong mang và nội tạng cao hơn trong màng áo, cơ khép vỏ. El-Moselhy (2006) cũng cho rằng Hg tích tụ cao trong nội tạng, đặc biệt là ở gan [56].

Vùng cửa sông ven biển là khu vực nhạy cảm, nơi diễn ra sự xáo trộn và tương tác mạnh của hai khối nước sông biển, cũng là nơi tập trung cao, lắng đọng tích tụ các chất ô nhiễm có nguồn gốc từ lục địa (công nghiệp, nông nghiệp) nên thường xảy ra những sự cố môi trường. AbdAllah và Moustafa (2002) đã đánh giá mức độ tích tụ Pb và Cd ở vùng biển Prosobranch Nerita Saxtilis [107]. Nghiên cứu của Abdullah và cộng sự (2007) ở vùng 2 cửa sông ven biển Malaysia đã chỉ ra tác động của hoạt động dân sinh, công nghiệp đến môi trường và sinh vật ở vùng cửa sông Likas và Kota Belud; KLN trong các loài ĐVTMHHMV (*M. meretrix*, *Anadara granosa*, *Crassostrea iredalei*), nước và trầm tích ở vùng cửa sông (Likas) gần đô thị có nồng độ cao hơn vùng cửa sông (Kota Belud) ở khu vực nông thôn [108]. El-Moselhy (2006) nghiên cứu ảnh hưởng của ô nhiễm Hg đến sự tích lũy Hg trong ĐVTMHHMV và một số sinh vật khác thu được từ hồ Timsah và Bitter (Hy Lạp) thấy rằng, sự tích tụ Hg trong nhuyễn thể thu được ở hồ Timsah khá cao, nơi tiếp nhận nước thải chứa nhiều chất ô nhiễm từ nhiều nguồn khác nhau [56]. Jon (2003) đã ví sự ô nhiễm KLN giống như một quả bom môi trường khi nghiên cứu hàm lượng KLN trong ngao (*M. meretrix*) ở vịnh Maputo, nơi tiếp nhận nguồn nước từ sông Matola chảy xuyên qua các vùng công nghiệp kéo theo các chất ô nhiễm đưa vào vịnh [8].

Quayle và Newkirk (1989) đã đưa ra những tiêu chí về môi trường để lựa chọn vùng nuôi ngao nhằm nuôi ngao hiệu quả như tốc độ dòng chảy chậm, kín sóng gió và giàu sinh vật phù du, đồng thời đề xuất giải pháp phòng trừ, giảm thiểu ảnh hưởng [2]. Sorokin và cộng sự (1996) nghiên cứu đánh giá tác động của ô nhiễm môi trường đối với nghề nuôi ĐVTMHHMV ở đầm phá Venice và đề xuất hạn chế nuôi đối tượng này ở vùng ven biển bị suy thoái ô nhiễm này [109]. Beal (2006) đã tổng hợp các nghiên cứu về nuôi ngao ở vùng triều (1986 - 2003) ở phía đông vịnh Maine để đánh giá sự ảnh hưởng của yếu tố hữu sinh và vô sinh đến ngao. Trong đó, tác giả cũng đề xuất khu vực không thể nuôi ngao do ngao không đảm bảo chất lượng, cần phải chuyển sang khu vực khác để hạn chế ảnh hưởng của ô nhiễm môi trường [110].

Về cơ chế tích tụ kim loại nặng trong ngao thì một số nghiên cứu đã cho thấy sự tích lũy kim loại nặng đồng thời với sự giải độc kim loại nặng trong ngao được thực hiện thông qua ba cơ chế: (1) Sự tạo phức với những protein, nhất là một protein

đặc hiệu gọi là Metallothionein. Sự tạo phức thể hiện qua liên kết với nhóm SH của Metallothionein. Metallothionein còn tạo phức với các kim loại cần thiết cho sinh vật như Zn, Cu và trong trường hợp này đóng vai trò điều tiết. Cd kích thích mạnh nhất sự tạo thành metallothionein; (2) Sự tập kết trong các hạt không tan loại photphat Ca, Mg; (3) Sự cô lập trong các túi thể tiêu bào (lysosome).

Mặt khác, cũng có nhiều nghiên cứu về khả năng tự đào thải kim loại của ĐVTMHHMV [60, 63, 65] làm cơ sở khoa học để xây dựng biện pháp cụ thể sau thu hoạch nhằm đáp ứng được tiêu chuẩn vệ sinh an toàn thực phẩm, đảm bảo chất lượng đối với tiêu dùng và xuất khẩu, giảm thiểu thiệt hại về kinh tế cho người nuôi. Năm 2008, tổ chức FAO đã ban hành tài liệu hướng dẫn về cơ sở lý thuyết và thực nghiệm của sự đào thải các chất ô nhiễm tích tụ trong ĐVTMHHMV, tuy nhiên, đối với KLN cũng được đánh giá là khó đào thải, đào thải rất chậm.

• *Qua tổng quan tài liệu trên thế giới cho thấy:* Cho đến nay, trên thế giới đã có rất nhiều các nghiên cứu liên quan về tích tụ kim loại trong ĐVTMHHMV, cả nghiên cứu đánh giá ở quy mô hiện trường và quy mô phòng thí nghiệm. Các nghiên cứu tập trung từ đánh giá mức độ tích tụ của các loài, trong các bộ phận, theo kích thước, khả năng đào thải, mối liên quan với môi trường nước, trầm tích và thức ăn, nguồn và nguyên nhân gây tích tụ, cơ chế tích tụ. Những năm gần đây, các nghiên cứu tập trung đánh giá dạng tồn tại, dạng liên kết của kim loại trong trầm tích và mối liên quan đến sự tích tụ KLN trong cơ thể ĐVTMHHMV, sử dụng các chỉ số RAC, PE để đánh giá mức độ rủi ro đối với sinh vật. Chưa có đánh giá nào về Cd trong trầm tích lơ lửng và SVPD trong vùng thu hoạch ĐVTMHHMV, đặc biệt là đánh giá dạng tồn tại của Cd và mối liên quan đến mức độ tích tụ Cd trong cơ thể nghêu lùa. Đây là nguồn thức ăn của ĐVTMHHMV. Con đường gây tích tụ kim loại nặng vào cơ thể ĐVTMHHMV qua hai con đường khuếch tán và thức ăn, nhưng nhiều đánh giá chủ yếu là tích tụ qua con đường thức ăn. Hàm lượng ion KLN trong nước cao mới gây tích tụ. Đối tượng nghêu lùa được đánh giá cũng là đối tượng mới, có giá trị xuất khẩu, thực tiễn đã xảy ra tích tụ Cd ở mức vượt ngưỡng an toàn thực phẩm.

1.4. Tình hình nghiên cứu ở trong nước về tích tụ kim loại nặng trong động vật thân mềm hai mảnh vỏ

1.4.1. Nghiên cứu đánh giá mức độ tích tụ kim loại nặng

Các nghiên cứu về tích tụ kim loại trong ĐVTMHHMV chỉ mới được quan tâm thực hiện trong những năm gần đây và chủ yếu được tiếp cận theo hướng nghiên cứu đánh giá thực nghiệm ở các vùng miền nuôi khác nhau. Nguyễn Xuân Tuyên và cs. (2001) đã nghiên cứu được mức độ nhiễm hàm lượng Zn và Pb trong cơ thể một số

loài ĐVTMHSV (sò, ngán, ngao, ngó) ở vùng biển Hạ Long (Quảng Ninh) luôn vượt giới hạn cho phép đối với vệ sinh an toàn thực phẩm; hàm lượng Hg vượt quá mức cho phép chỉ ghi nhận được ở ngao [111]. Đào Việt Hà (2002) đánh giá hàm lượng KLN Cu, Pb, Cd trong vẹm xanh (*Perma viridis*) tại đầm Nha Phu, tỉnh Khánh Hoà cho thấy mức độ và khả năng tích tụ các kim loại này của vẹm xanh cũng khá cao: từ 0,03 - 0,21 ppm đối với Cd; từ 0,14 - 1,13 ppm đối với Pb; và từ 0,54 - 1,81 ppm đối với Cu [112]. Nghiên cứu của Lê Thị Mùi (2008) đã đánh giá được mức độ tích tụ Pb và Cu ở một số loài ĐVTMHSV vùng ven biển Đà Nẵng làm cơ sở khoa học đưa ra mức độ ảnh hưởng của ô nhiễm môi trường đến các đối tượng sinh vật ở vùng ven biển Đà Nẵng [113]. Cũng ở vùng ven biển Đà Nẵng, Nguyễn Văn Khánh & Phạm Văn Hiệp (2009) đã đánh giá mức độ tích tụ kim loại Pb và Cd trong loài hến (*Corbicula* sp.) tương ứng là 0,37 - 0,51 ppm và từ 1,67 - 2,10 ppm (khối lượng tươi); kim loại Cd trong trầm tích ở cả hai vùng cửa sông Cu Đê và sông Hàn đã vượt giới hạn cho phép từ 2,01 - 3,80 lần [114]. Nghiên cứu của Lê Xuân Sinh và cộng sự (năm 2010 và 2011) về tích tụ kim loại Hg trong mô của một số sinh vật ở vùng ven biển Hải Phòng cũng cho thấy ngao có khả năng tích tụ (trung bình 3,17 µg/g khô) cao hơn cá (trung bình 2,36 µg/g khô) và tôm (trung bình 2,12 µg/g khô) [115, 116].

Phạm Kim Phương và cộng sự (2007) nghiên cứu tích lũy kim loại As, Cd, Pb và Hg từ môi trường lên nghêu Bể Tre thấy rằng: Các kim loại tồn tại trong trầm tích cao nhất, tiếp đến là trong trầm tích lơ lửng, các kim loại tồn tại trong nước thấp nhất; Sự tích lũy kim loại trong nghêu không giống nhau đối với từng kim loại; As được nghêu hấp thu nhiều nhất, tiếp đến là Cd, Pb và cuối cùng là Hg; KLN tích lũy trong con nghêu và sự di chuyển của chúng trong con nghêu phụ thuộc vào từng kim loại. Thông số Cd và Pb tích lũy trong ruột nhiều hơn trong thịt; ngược lại, As và Hg phân bố đồng đều cả trong thịt và ruột nghêu, thể hiện khả năng lan truyền của hai nguyên tố As và Hg mạnh hơn. Cd là nguyên tố nồng độ trong môi trường thấp nhưng có khả năng tích lũy rất rõ trong cơ thể nghêu, cho thấy Cd rất nhạy cảm với nghêu; Trong trầm tích, kim loại ở pha hữu cơ với chất mùn khá lớn (sau pha khoáng), chủ yếu là axit Humic và Fulvic, đây lại là nguồn thức ăn của nghêu, có thể là nguồn đáng kể dẫn đến sự tích tụ kim loại trong nghêu. Việc giám sát chất lượng nước, bùn đáy cần phải đặc biệt chú ý để ngao nuôi đảm bảo tiêu chuẩn an toàn thực phẩm [117].

Kết quả nghiên cứu của Nguyễn Công Thành (2009) [118] trong khuôn khổ nội dung của đề tài cấp cơ sở đã đưa ra sự tích tụ KLN (As, Cd, Cu và Hg) trong ngao (*Meretrix lyrata* Sowerby, 1851) nuôi ở một số vùng ven biển Bắc Bộ; kết quả nghiên cứu cho thấy được mức độ tích tụ KLN của ngao nuôi theo thời gian vụ nuôi và theo kích thước ngao; hàm lượng các kim loại này trong môi trường nước và trong trầm

tích. Đặc biệt, kết quả nghiên cứu cũng cho thấy ngao nuôi ở các vùng nuôi ven biển Bắc Bộ có khả năng tích tụ Cd cao nhất trong số 4 kim loại nghiên cứu; kết quả này tương đồng với nghiên cứu của Phạm Kim Phương (2007) ở vùng nuôi ngao thuộc huyện Cần Giờ - TP. Hồ Chí Minh. Các nghiên cứu này cũng đã bước đầu đánh giá mối liên hệ hàm lượng KLN trong môi trường nước, trầm tích và KLN tích tụ trong ngao, nghêu; đồng thời nghiên cứu cũng đưa ra một số giải pháp và biện pháp phục vụ sản xuất ngao đạt hiệu quả. Tuy nhiên, nghiên cứu này chưa đề cập đến đánh giá nguồn, nguyên nhân gây tích tụ các KLN vào cơ thể và các bộ phận cơ thể ngao; chưa đánh giá đến hàm lượng KLN trong TTLL&SVPD (nguồn thức ăn), cũng như chưa đánh giá dạng liên kết của Cd trong trầm tích và mối liên hệ với sự tích tụ KLN trong cơ thể nghêu [118].

Nguyễn Phúc Cẩm Tú và cộng sự (2010) đã tiến hành điều tra sự tích lũy KLN trong ngao (*Meretrix spp*) dọc dải ven bờ phía Nam Việt Nam. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng, sự tích lũy cao các KLN trong ngao liên quan mật thiết đến các hoạt động sản xuất của các khu công nghiệp ở vùng cửa sông ven biển. Đồng thời cũng cảnh báo hàm lượng tích lũy các KLN trong ngao có thể ảnh hưởng đến sức khỏe con người nếu không có biện pháp kịp thời. Tuy nhiên, nghiên cứu này không đề cập đến nguồn tích tụ KLN từ thức ăn, mức độ tích tụ trong các bộ phận cơ thể ngao [119].

Kết quả nghiên cứu của Nguyễn Công Thành (2012) trong khuôn khổ đề tài nghiên cứu cấp TP. Hải Phòng “*Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của môi trường đến ngao nuôi ven biển và đề xuất giải pháp phòng tránh giảm thiểu*”, từ tháng 11/2010 - 10/2012 cũng đánh giá về tích tụ KLN (Cu, Pb, Cd, Hg, As) trong ngao là một trong những nội dung nghiên cứu chính của đề tài. Kết quả nghiên cứu chủ yếu tập trung đánh giá mức độ tích tụ trong tổng cơ thể ngao và bước đầu mối liên hệ với KLN trong môi trường theo mùa. Nghiên cứu này cũng không đề cập đến kim loại nặng nguồn thức ăn, sự phân bố kim loại trong các bộ phận cơ thể [120].

Năm 2013, Viện Nghiên cứu Hải sản được Bộ Nông nghiệp và PTNT giao thực hiện đề tài “*Nghiên cứu nguyên nhân nhiễm Cd và Hg trên sò lông (Anadara subcrenata), điệp quạt (Mimachlamys nobilis) và nghêu lụa (Paphia undulata) trong vùng thu hoạch trọng điểm và giải pháp phòng ngừa*”, thời gian từ năm 2013 - 2016. Cùng với nguồn số liệu của luận án, kế thừa nguồn dữ liệu này làm cơ sở để thực hiện một số nội dung nghiên cứu chuyên sâu của luận án [121].

Nghiên cứu của Lê Xuân Sinh (2014) cũng cho thấy khả năng tích tụ Hg trong cơ thể nghêu Bến Tre, cơ chế tích tụ Hg, biến động Hg trong môi trường nước, trầm tích, hệ số tích tụ,... Kết quả nghiên cứu đã xác định được các thành phần của thủy

ngân tồn tại trong nước dạng hòa tan, trong trầm tích, đánh giá Hg ở dạng tổng số và dạng metyl thủy ngân; đánh giá cơ chế tích tụ, hệ số tích tụ thủy ngân của nghêu theo vòng đời sinh trưởng. Nghiên cứu cũng đã chỉ ra mối tương quan giữa hàm lượng thủy ngân tích tụ ở mô thịt nghêu với kích thước, độ béo và thủy ngân trong môi trường (nước và trầm tích). Tuy nhiên, nghiên cứu này không đánh giá KLN trong nguồn thức ăn và cũng không đề cập đến mức độ tích tụ các bộ phận cơ thể nghêu. Kết quả chỉ đánh giá tích tụ ở tổng mô và dạ dày nghêu [122].

1.4.2. Nghiên cứu về dạng liên kết của kim loại nặng trong trầm tích

Tại Việt Nam việc nghiên cứu sự phân bố dạng liên kết của các kim loại nặng nói chung và cadimi nói riêng trong trầm tích biển còn hạn chế, hầu như chỉ đánh giá ở hàm lượng tổng của các kim loại. Một vài nguyên tố được nghiên cứu sơ bộ trong các Chương trình biển như: Chương trình biển 48.06.14, Chương trình biển 48-06-02 hoặc được lồng ghép trong các công trình thành lập bản đồ địa chất môi trường biển [123]. Vấn đề này đã được chú trọng trong thời gian gần đây trong các đề tài cấp nhà nước như: Đề tài KC.09.22; Đề tài KC.09.05/06-10; Đề tài KC.09-22 nhằm hướng tới việc sử dụng bền vững tài nguyên thiên nhiên. Các nghiên cứu cho thấy có mối liên hệ giữa sự gia tăng hàm lượng nguyên tố vi lượng trong trầm tích biển với sự gia tăng phát triển kinh tế trên đới bờ, gây suy thoái môi trường, suy giảm đa dạng sinh học và gia tăng sự tích lũy trong sinh vật.

Tác giả Vũ Đức Lợi và cộng sự (2010) đã phân tích dạng của một số KLN trong trầm tích lưu vực sông Nhuệ, sông Đáy trên cơ sở sử dụng quy trình chiết mẫu liên tục cải tiến Tessier và dùng phương pháp AAS để xác định hàm lượng kim loại trong dịch chiết. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng tổng của các kim loại là: hàm lượng Zn từ 88,2 - 559,2 mg/kg; Cu: 25 - 95 mg/kg; Pb: 25,7 - 91,7 mg/kg; Ni: 34,69 - 81 mg/kg; Cd: 0,406 - 9,071 mg/kg. Các nguyên tố Cu, Ni, Pb chủ yếu tồn tại ở các dạng liên kết bền F4, F5. Riêng Cd và Zn chủ yếu liên kết ở các pha F1, F2 thể hiện nguy cơ lan truyền ô nhiễm và khả năng tích lũy sinh học của hai nguyên tố này [124].

Tác giả Vũ Đức Lợi và cộng sự (2011) đã phân tích dạng các kim loại Cu, Pb, Zn trong một số cột trầm tích hồ Trị An cũng sử dụng quy trình chiết liên tục cải tiến Tessier và phân tích định lượng bằng phương pháp AAS. Kết quả thu được cụ thể như sau: Với kim loại Cu dạng F1: 0,01 - 0,98 mg/kg; F2: 0,140 - 1,940 mg/kg; F3: 0,78 - 8,9 mg/kg; F4: 0,47 - 3,58 mg/kg; F5: 13,025 - 42,7 mg/kg. Với kim loại Pb dạng F1: 0,023 - 0,35 mg/kg; F2: 1,3 - 7,8 mg/kg; F3: 2,4 - 14 mg/kg; F5: 10,75 - 32,75 mg/kg. Với kim loại Zn dạng F1: 0,33 - 4,15 mg/kg; F2: 0,98 - 4,62 mg/kg; F3: 4,84 - 18,74 mg/kg; F4: 1,84 - 12,96; F5: 39,75 - 100,75 mg/kg. Qua kết quả tính toán

cho thấy các kim loại Cu, Pb, Zn chủ yếu tồn tại ở các dạng bền F3, F4 và F5. Đồng thời trên cơ sở so sánh với một số tiêu chuẩn về đánh giá mức độ ô nhiễm của trầm tích các tác giả đã kết luận mức độ ô nhiễm trầm tích trong lòng hồ Trị An mới chỉ ở mức độ nhẹ đến trung bình [125].

Phạm Thị Thu Hà (2016) nghiên cứu, đánh giá dạng của một số KLN trong cột trầm tích thuộc lưu vực sông Cầu trên địa bàn tỉnh Thái Nguyên cho thấy: Cadmi tồn tại chủ yếu ở 2 dạng, đó là dạng liên kết với cacbonat và dạng cặn dư. Hàm lượng tổng Cd trong trầm tích dao động từ 0,16 - 6,52 mg/kg. Hàm lượng tổng và dạng liên kết ở độ sâu từ 0 - 50 cm cao hơn so với trầm tích có độ sâu trên 50 cm. Mức độ ô nhiễm cadimi ở mức nhẹ đến trung bình, nhưng mức độ rủi ro đối với hệ sinh thái của Cd từ trung bình đến rất cao [126].

Hoàng Thị Quỳnh Diệu (2018) cũng phân tích dạng tồn tại trong trầm tích và đánh giá khả năng tích lũy Cu, Pb trong nghêu (*Meretrix lyrata*) nuôi ở vùng cửa sông Tiền. Kết quả nghiên cứu cho thấy: Phần lớn nhất của KLN là tồn tại ở dạng cặn dư (dạng F5) với thứ tự % so với hàm lượng tổng: Cr (94%) > As (85%) > Cu (84%) > Ni (83%) > Zn (60%) > Pb (53%) > Cd (43%). Trừ Cd và Cu, phần KLN lớn thứ hai là dạng Fe-Mn oxit (F3) với thứ tự tăng dần: Cr (5%) < As (11%) < Ni (16) % < Zn (34%) < Pb (35%); dạng này đối với Cd và Cu tương ứng là 12% và 5%. Do hàm lượng đáng kể của Fe và Mn trong trầm tích (tương ứng là 2,1% - 2,6% và 0,55% - 0,74%) đã liên kết mạnh với các KLN Pb, Zn, Ni và As nhờ các quá trình hấp phụ, keo tụ, cộng kết với các dạng Fe-Mn oxy-hydroxit. Phần KLN tồn tại ở dạng sunfua và hữu cơ (F4) khá thấp với thứ tự tăng dần: Cr (0,6%) < As (1,0%) < Zn (2,1%) < Ni (2,9%) < Cd (3,3%) < Pb (6,5%) < Cu (9,2%). Dạng kim loại linh động - là tổng dạng dễ trao đổi và dạng liên kết cacbonat (F1 + F2) của Cd khá cao (37%), cao hơn nhiều so với các kim loại khác với thứ tự tăng dần: Cr (0,4%) < Ni (1,3%) < Cu (2,2%) < As (2,8%) < Zn (4,2%) < Pb (5,8%) [127].

Lê Hùng Phú và cộng sự (2019) đã phân tích dạng liên kết của As, Pb trong trầm tích hồ Thủy Triều, Khánh Hòa cho thấy: dạng liên kết cacbonat có tỉ lệ phân bố thấp nhất. Hàm lượng của As và Pb 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 [128].

Bên cạnh những công trình nghiên cứu về mức độ tích tụ KLN trong ĐVTMĐMV, các nhà khoa học trong nước cũng nghiên cứu đánh giá sự suy thoái, ô nhiễm, khả năng tích tụ và phát tán chất ô nhiễm ở vùng cửa sông ven biển. Trần Đức Thạnh và cộng sự (2008) đã đánh giá khả năng tích tụ và phân tán các chất ô nhiễm

ở một số vùng cửa sông ven biển Việt Nam, cùng với đó đánh giá mức độ suy thoái ô nhiễm môi trường ở các khu vực cửa sông ven biển này. Trong đó, nhóm tác giả cũng đề cập đến ảnh hưởng của ô nhiễm môi trường đến sinh vật qua mức độ tích tụ KLN trong ngao ở vùng ven biển [129]. Nguyễn Công Thành và Lê Xuân Sinh (2009) đánh giá được mức độ và biến động hàm lượng Hg trong môi trường nước và trầm tích ở bãi nuôi ngao thuộc vùng sông Bạch Đằng (Hải Phòng) [130]. Cũng ở vùng ven biển Hải Phòng, Dương Thanh Nghị (2010) đã đánh giá được mức độ tích tụ các KLN (Cu, Pb, Zn, Cd, Hg, As) trong môi trường nước, trầm tích và sinh vật ở 5 vùng nghiên cứu (cửa sông Bạch Đằng, Lạch Tray, Văn Úc, Thái Bình, ven biển Đồ Sơn và đảo Cát Bà) [131].

- **Qua tổng quan tài liệu trong nước cho thấy:** Ở Việt Nam, nghiên cứu về tích tụ kim loại nặng trong ĐVTMHHMV mới được thực hiện trong những năm gần đây. Các nghiên cứu chủ yếu đánh giá mức độ tích tụ và một số đánh giá về khả năng đào thải kim loại trong ĐVTMHHMV (nghêu Bến Tre, sò lông, vẹm,... chủ yếu là những loài sống ở bãi triều, cửa sông), kết quả chỉ dừng lại ở ghi nhận hàm lượng kim loại trong cơ thể (theo tổng mô và hệ tiêu hóa), theo kích thước. Một số nghiên cứu cũng đề cập đến mối liên quan giữa kim loại nặng tích tụ trong cơ thể với môi trường nước, môi trường trầm tích, nhưng chưa có nghiên cứu nào đề cập đến kim loại Cd trong nguồn thức ăn, dạng tồn tại của chúng, khả năng gây tích tụ từ nguồn này vào nghêu lựa như thế nào. Cho đến nay, chưa có nghiên cứu đồng bộ nào về sự tích tụ kim loại Cd trong nghêu lựa. Thực tiễn sản xuất trong những năm gần đây, sò lông, nghêu lựa, điệp quạt nuôi/khai thác ở một số vùng Việt Nam (Bình Thuận, Kiên Giang) đã tích tụ Cd ở mức vượt GHCP về an toàn thực phẩm. Thông số Cd là một trong 3 thông số kim loại (Cd, Hg, Pb) được quan trắc trong chương trình giám sát an toàn thực phẩm ĐVTMHHMV cả trên thế giới và ở Việt Nam. Do vậy, việc nghiên cứu sự tích tụ Cd trong nghêu lựa có ý nghĩa khoa học và thực tiễn nuôi/khai thác, thu hoạch và tiêu dùng sản phẩm ĐVTMHHMV đảm bảo an toàn thực phẩm.

1.5. Khái quát điều kiện tự nhiên và môi trường ở ven biển tỉnh Bình Thuận

1.5.1. Điều kiện tự nhiên, khí tượng thủy văn

Bình Thuận là tỉnh duyên hải cực Nam Trung Bộ, nằm trong khu vực chịu ảnh hưởng của địa bàn kinh tế trọng điểm phía Nam. Địa hình Bình Thuận chủ yếu là đồi núi thấp, đồng bằng ven biển nhỏ hẹp, địa hình hẹp ngang kéo theo hướng đông bắc - tây nam. Có nhiều con sông, suối chảy qua Bình Thuận, đều được bắt nguồn từ cao nguyên Di Linh, Lâm Đồng với tổng chiều dài khoảng 663km. Bình Thuận có 8 lưu vực chính, gồm: lưu vực sông La Ngà, lưu vực sông Dinh, lưu vực sông Phan, lưu

vực sông Mương Mán, lưu vực Phan Thiết, lưu vực các suối nhỏ ven biển Mũi Né, lưu vực sông Lũy, lưu vực sông Lòng Sông. Sông hầu như chỉ hoạt động vào mùa mưa, lượng nước trên các sông còn lại không đáng kể trong mùa khô [132]. Nhiều sông suối bắt nguồn từ cao nguyên Di Linh thuộc Lâm Đồng đã chảy qua Bình Thuận để ra biển. Các đoạn sông qua Bình Thuận có tổng chiều dài 663 km, trong đó có sông Cà Ty (76 km), sông La Ngà (74 km), sông Quao (63 km), sông Lòng Sông (43 km), sông Phan (40 km), sông Mao (29 km) và sông Lũy (25 km) [132].

Bình Thuận nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới gió mùa cận xích đạo, nhiều nắng, nhiều gió, không có mùa đông và là một trong những tỉnh có khô hạn nhất cả nước. Khí hậu được phân hóa thành 2 mùa rõ rệt là mùa mưa và mùa khô. Nhiệt độ trung bình trong năm là 26 - 27 °C. Lượng mưa trung bình hàng năm 1.657 mm, tập trung cao vào tháng 5 - 10 [132].

Bình Thuận có vùng lãnh hải rộng 52.000 km², là một trong ba ngư trường lớn của Việt Nam, trữ lượng khai thác đánh bắt hải sản đạt 240.000 tấn hải sản các loại. Sò điệp là đặc sản của biển Bình Thuận, tập trung ở 4 bãi chính là: La Khế, Hòn Rom, Hòn Cau và Phan Rí, cho phép đánh bắt 25 - 30 ngàn tấn/năm [132].

Vùng biển Bình Thuận là khu vực chịu ảnh hưởng mạnh mẽ của hoạt động hải dương học đặc thù là hoạt động nước trời, đây là một trong những đặc trưng thủy động lực học cơ bản của toàn biển Đông. Tác động có lợi của nước trời đến nghề cá thông qua quá trình cung cấp dinh dưỡng làm tăng năng suất của thủy vực, tuy nhiên việc phát triển quá mức của thực vật phù du cũng có thể tàn phá nghiêm trọng hệ động vật vùng bãi triều và các sinh vật nuôi trồng trong vùng biển này. Nghiên cứu của Võ Sĩ Tuấn (1997) cho thấy một số dẫn liệu về tác động sinh thái của dòng trời mạnh đối với sự sinh trưởng và phát triển của nguồn lợi động vật thân mềm hai mảnh vỏ ở tỉnh Bình Thuận [133]. Kết quả phân tích cũng cho thấy hoạt động nước trời ảnh hưởng rất rõ rệt đến đặc điểm muối dinh dưỡng của vùng nghiên cứu, hàm lượng cao của các muối dinh dưỡng thường xuất hiện vào các tháng 7, 8 trong năm, đây là thời gian hoạt động nước trời có cường độ mạnh nhất [134].

1.5.2. Chất lượng môi trường ven biển

Kết quả thống kê cho thấy, nhiệt độ nước biển dao động từ 27,0 đến 30,0 °C. Theo chiều thẳng đứng, dễ dàng nhận thấy các khối nước có nhiệt độ thấp ở tầng sâu dâng nên thay thế dần khối nước ấm ở tầng sát mặt biển với cường độ tăng dần từ tháng 6 - 7. Có thể nói, hiện tượng nước trời ở vùng biển Nam Trung Bộ (Ninh Thuận, Bình Thuận) là một hiệu ứng sinh thái đặc trưng tạo nên điều kiện môi trường sống thuận lợi, cơ sở thức ăn phong phú hơn, góp phần tạo nên hải sản tăng cao.

Hoàn lưu dòng chảy ở ven biển Bình Thuận có tính chất 2 mùa rõ rệt (Phụ lục 1); 2 trường dòng chảy đặc trưng cho 2 mùa gần như đối nghịch nhau về hướng: Mùa đông bắc, dòng chảy tiếp nối từ khu vực biển Nam Trung Bộ đi xuống theo hướng Bắc - Nam, tại đây vận tốc khá lớn, trung bình khoảng 20 - 30 cm/s. Mùa tây nam, hướng dòng chảy trên toàn vùng chiếm ưu thế chủ yếu là hướng đông bắc và hướng đông, tốc độ trung bình dòng chảy mùa này khoảng 50 - 60 cm/s [135].

Khu vực nghiên cứu cũng là vùng chịu ảnh hưởng của hiện tượng nước trời và nước chìm. Mùa gió Tây Nam (mùa mưa), xuất hiện bốn vùng nước trời và 2 vùng nước chìm. Đáng chú ý là vùng nước trời nằm ngoài khơi biển nam Trung Bộ với phạm vi hoạt động rộng lớn và tồn tại ở độ sâu khá lớn. Mùa gió Đông Bắc (mùa khô), hai khu vực nước trời và một khu vực nước chìm ở vùng biển miền Trung hầu như được tồn tại quanh năm, nhưng phạm vi và vị trí đã có sự thay đổi [135]. Đây cũng là đặc điểm đặc trưng của vùng biển biển nghiên cứu.

Giá trị pH ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận đều dao động trong giới hạn quy chuẩn quy định. Hàm lượng TSS của nước biển ven bờ nhìn chung đa số các điểm lấy mẫu với hàm lượng TSS đều vượt GHCP theo QCVN. Trong đó, hàm lượng TSS cao nhất tại biển Hàm Tiến vượt GHCP 2 lần [135, 137].

Phạm vi dao động của muối nitrate rất hẹp từ 28 - 47 $\mu\text{g/l}$, hàm lượng cao chủ yếu tập trung ở vùng ven bờ; phân bố thẳng đứng của muối nitrate chủ yếu tập trung từ tầng nước 10 - 20 m. Muối N-NH_4^+ tập trung phân bố cao ở tầng mặt, theo phương thẳng đứng chủ yếu tập trung từ tầng nước 10 - 20 m; phạm vi dao động của muối N-NH_4^+ cũng rất rộng từ 0 - 51 $\mu\text{g/l}$; ở vùng nuôi cá lồng bè của Vĩnh Tân ghi nhận có hàm lượng vượt GHCP. Phân bố thẳng đứng của muối P-PO_4^{3-} chủ yếu tập trung từ tầng nước 10 - 20 m; phạm vi dao động của muối P-PO_4^{3-} tương đối rộng từ 1,4 - 31,6 $\mu\text{g/l}$. Hàm lượng muối Si-SiO_3^{2-} ở vùng gần bờ là nơi tập trung phân bố chủ yếu, phạm vi dao động khá rộng từ 75 - 809 $\mu\text{g/l}$ [135, 136].

Tại khu vực biển Nam Trung Bộ, trong đó bao gồm cả vùng biển tỉnh Bình Thuận, nhìn chung ở cả 2 thời kỳ gió mùa (Đông Bắc và Tây Nam) nồng độ các muối dinh dưỡng N-NO_3^- , P-PO_4^{3-} , Si-SiO_3^{2-} thường phân bố tập trung dọc theo các trạm ven bờ, muối nitrat tập trung phân bố chủ yếu ở các tầng 5 m và 10 m. Các muối N-NH_4^+ , P-PO_4^{3-} ít thay đổi theo chiều sâu cột nước, nhưng muối Si-SiO_3^{2-} có xu thế giảm dần theo độ sâu của vùng biển. Tỷ lệ muối dinh dưỡng gốc N/P vào thời kỳ gió mùa Đông Bắc thường thấp hơn so thời kỳ gió mùa Tây Nam, với các khoảng dao động tương ứng là 9,14 - 9,81 và 12,53 - 14,03. Như vậy, tại khu vực này, nitơ luôn đóng vai trò yếu tố dinh dưỡng giới hạn (limiting nutrient). Tỷ lệ muối dinh dưỡng

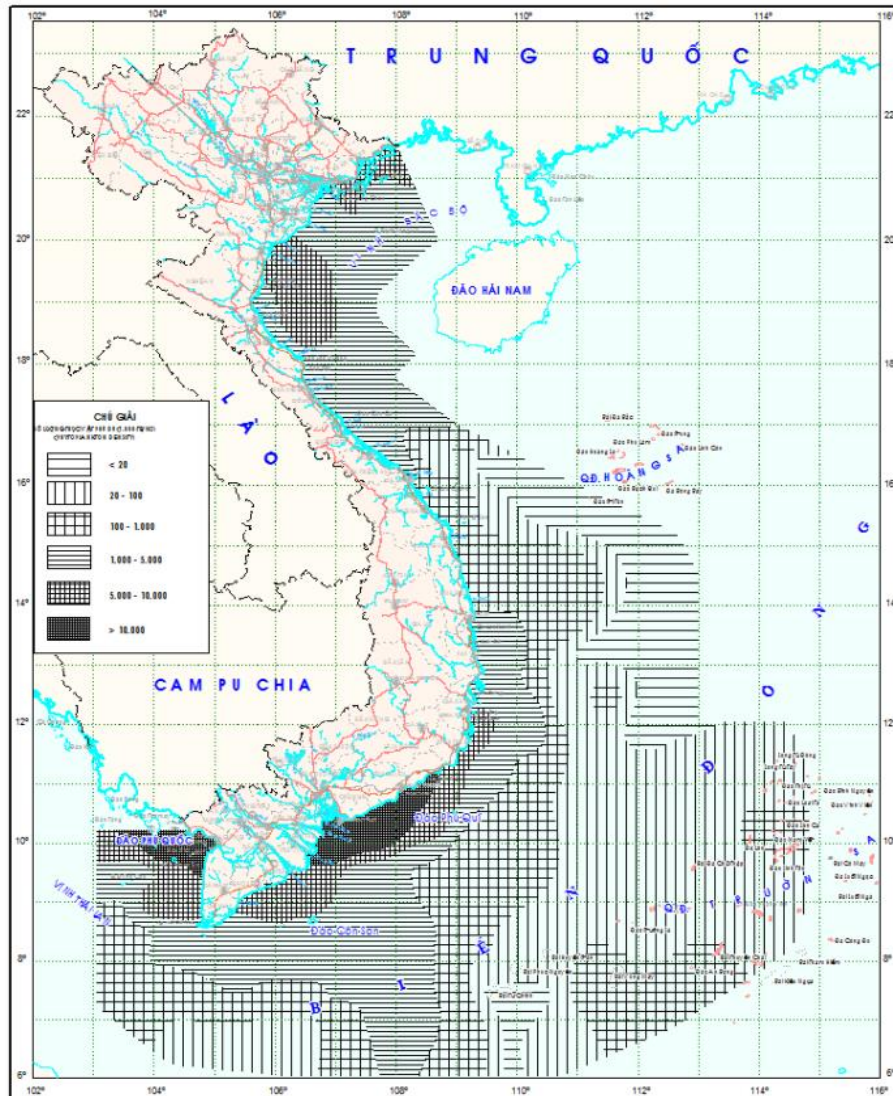
gốc N/Si đều rất nhỏ, dao động trong khoảng từ 0,18 - 0,39 ở cả 2 thời kỳ gió mùa, điều đó chứng tỏ không có sự thiếu hụt của muối silic so với nitơ [136].

Hàm lượng các kim loại As (3,81 $\mu\text{g/l}$), Cu (1,7 $\mu\text{g/l}$), Pb (3,2 $\mu\text{g/l}$), Hg (0,20 $\mu\text{g/l}$), Zn (4,4 $\mu\text{g/l}$) trong nước biển ở Bình Thuận đều thấp hơn GHCP theo QCVN 10-MT:2015/BTNMT [135]. Hàm lượng dầu mỡ trong nước khu vực nuôi cá lồng bè vào mùa khô (0,211 - 0,459 mg/l) cao hơn so với mùa mưa (0,108 - 0,435 mg/l). Hàm lượng COD trung bình trong nước khu vực Vĩnh Tân vào mùa mưa (3,40 - 4,20 mg/l) cao hơn so với mùa khô (3,62 - 4,00 mg/l). Hàm lượng BOD₅ trong nước khu vực nuôi dao động trong khoảng 0,80 - 3,80 mg/l, vào mùa mưa hàm lượng BOD₅ trung bình (2,56 mg/l) cao hơn so với mùa khô (2,03 mg/l); ghi nhận hàm lượng BOD₅ trong lúc NR cao hơn lúc NL [137].

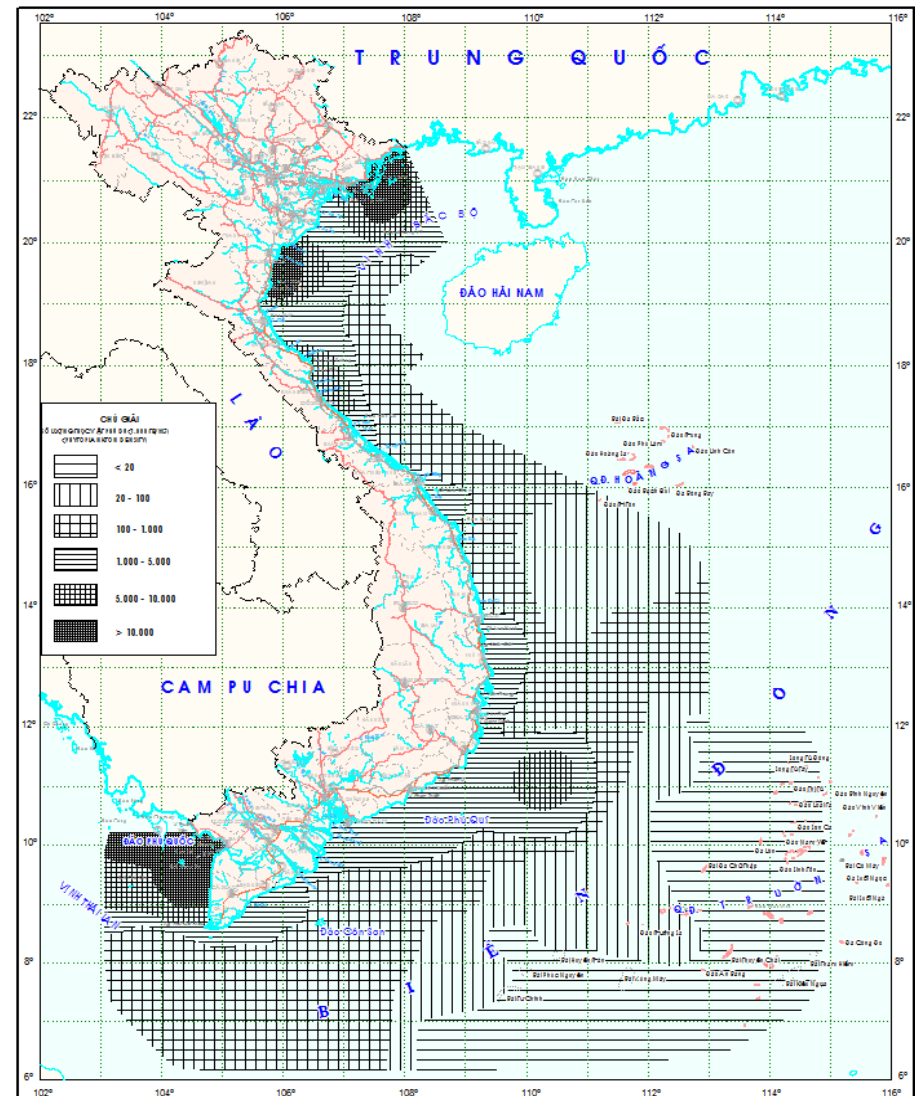
Kết quả tính chỉ số tai biến môi trường tổng thể (RQtt) môi trường nước khu vực nuôi cá biển bằng lồng bè tại Vĩnh Tân có giá trị thấp hơn ngưỡng an toàn (0,75) và ở mức an toàn cho hoạt động nuôi hải sản. Trong mùa khô, lúc nước ròng ghi nhận ô nhiễm cục bộ thông số N-NH₄⁺ tại điểm VT1, giá trị RQN-NH₄⁺ vượt ngưỡng an toàn 1,2 lần. Môi trường ở mức nguy cơ tai biến môi trường đối với hoạt động nuôi hải sản. Kết quả quan trắc trầm tích ở khu Vĩnh Tân - Bình Thuận có giá trị pH dao động trong khoảng 7,18 - 8,96; hàm lượng Nts từ 35 - 61 mg/kg; hàm lượng Pts từ 43 - 187 mg/kg; hàm lượng COD dao động từ 46 - 83 mg/kg [137].

Các nghiên cứu trước đây đã thực hiện trong vùng biển Bình Thuận cho thấy những tác nhân sau đây có ảnh hưởng quan trọng đến các đặc điểm hóa môi trường nói chung và muối dinh dưỡng nói riêng của thủy vực nghiên cứu: Hoạt động khoáng hóa trong trầm tích đáy; Hoạt động nước trời với cường độ mạnh nhất vào thời kỳ tháng 7, 8 hàng năm; Vật chất từ sông ngòi [133, 134].

Kết quả phân tích của Phạm Văn Thơm (2009) cho thấy, hoạt động khoáng hóa trong trầm tích đáy tại vùng biển nghiên cứu có những ảnh hưởng nhất định đến sự gia tăng hàm lượng của các muối dinh dưỡng, ảnh hưởng này thể hiện rõ nhất vào các năm 2007 và 2009, hàm lượng muối dinh dưỡng cao nhất thường xuất hiện ở tầng đáy [136]. Ảnh hưởng của vật chất từ sông thể hiện rõ nhất ở các trạm ven bờ, hàm lượng muối Si-SiO₃²⁻ thường tập trung cao ở tầng mặt. Ảnh hưởng rõ nhất qua sự tích lũy hàm lượng cao của muối dinh dưỡng P-PO₄³⁻ (tỷ số phân tử N-NO₃⁻/ P-PO₄³⁻ rất thấp) [136]. Với đặc trưng về điều kiện tự nhiên, môi trường của vùng biển Bình Thuận có nhiều thuận lợi cho sự phát triển của thủy sinh vật và sinh vật đáy. Kết quả nghiên cứu của Viện nghiên cứu Hải sản cho thấy, phân bố mật độ thực vật phù du nhiều năm ở vùng biển Bình Thuận ở mức cao so với với toàn vùng ven biển Việt Nam, đều cao trong cả hai mùa gió Đông Bắc và Tây Nam (Hình 1.5).



a. Mùa gió Đông Bắc



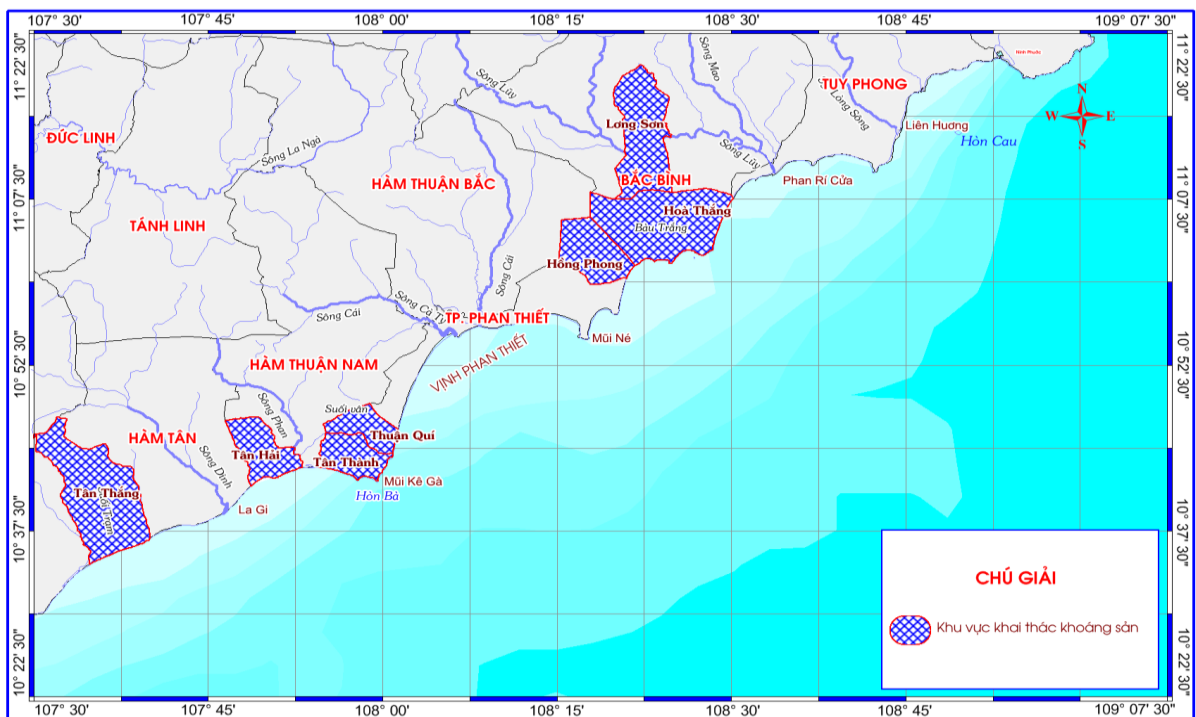
b. Mùa gió Tây Nam

Hình 1.5. Phân bố mật độ thực vật phù du ($1000t/m^3$) trung bình nhiều năm ở vùng biển Việt Nam

Nguồn: Viện Nghiên cứu Hải sản

Bình Thuận có nhiều loại khoáng sản với trữ lượng lớn như nước khoáng thiên nhiên bicacbonat, cát thủy tinh, đá granít, sét bentonit, quặng sa khoáng nặng, zircon và dầu khí. Theo ước tính, Bình Thuận có gần 600 triệu tấn titan (tập trung ở các huyện Bắc Bình, Hàm Thuận Nam và Hàm Tân), chiếm 92% trữ lượng cả nước, phân bố trong tầng cát xám và cát đỏ trên diện tích 800 km² ven biển. Phạm vi không gian của hoạt động khai thác khoáng sản được thể hiện ở Hình 1.6.

Ngành công nghiệp khai thác khoáng sản của Bình Thuận trong những năm qua đã đóng góp không nhỏ cho ngân sách, góp phần tăng trưởng kinh tế, giải quyết công ăn việc làm cho người lao động. Bên cạnh đó, hoạt động khai thác khoáng sản cũng gây ra nhiều tác động tiêu cực đến môi trường đất, nước, không khí, sinh vật và cộng đồng dân cư xung quanh, đặc biệt là nhiều khu vực sau khai thác đã để lại các hầm hố, không cải tạo phục hồi môi trường hoặc tái tạo sử dụng cho các mục đích khác (Phụ lục 2 - Hình 3.2). Đặc điểm chung là tạo ra khối lượng rất lớn các chất thải (bao gồm chất thải rắn, nước thải và khí-bụi thải), đặc biệt khối lượng chất thải rắn có thể gấp hàng chục lần khối lượng khoáng sản thu hồi được. Phần lớn các chất thải rắn chứa hàm lượng cao các nguyên tố KLN như Fe, Pb, Zn, Ni, As, Cu và Cd. Nước thải có hàm lượng các KLN và chất rắn lơ lửng rất cao. Các loại chất thải này nếu không được quản lý thích hợp sẽ là nguồn gây ô nhiễm môi trường tiềm tàng [121]. Kết quả đánh giá và khu trú phân bố hàm lượng Cd trong môi trường nước và trầm tích lơ lửng được thể hiện ở Phụ lục 3 [121].



Hình 1.6. Khu vực khai thác khoáng sản tại Bình Thuận

Nguồn: Nguyễn Công Thành (2016)

- Qua tổng quan tài liệu cho thấy còn một số tồn tại, hạn chế chưa được nghiên cứu, đánh giá đồng bộ về nghiên cứu sự tích tụ Cd trong trong nghêu lùa, đây là một trong những cơ sở để định hướng nội dung nghiên cứu của luận án:

Các nghiên cứu chủ yếu đánh giá mức độ tích tụ và một số đánh giá về khả năng đào thải kim loại trong ĐVTMHHMV (nghêu Bến Tre, sò lông, vẹm,... chủ yếu là những loài sống ở bãi triều, cửa sông), kết quả chỉ dừng lại ở ghi nhận hàm lượng kim loại trong cơ thể (theo tổng mô và hệ tiêu hóa), theo kích thước. Chưa có đánh giá nào về mức độ và hệ số tích tụ Cd trong nghêu lùa theo kích thước, theo bộ phận (hệ tiêu hóa, chân, mang, màng áo,...);

Một số nghiên cứu cũng đề cập đến mối liên quan giữa kim loại nặng tích tụ trong cơ thể với môi trường nước, môi trường trầm tích, nhưng chưa có nghiên cứu nào đề cập đến kim loại Cd trong nguồn thức ăn, dạng liên kết của chúng và mối liên hệ đến sự tích tụ Cd trong nghêu lùa;

Những năm gần đây, cũng có các nghiên cứu tập trung đánh giá dạng tồn tại, dạng liên kết của kim loại trong trầm tích và mối liên quan đến sự tích tụ KLN trong cơ thể ĐVTMHHMV nhưng chủ yếu là trầm tích vùng trong sông và vùng cửa sông, chưa có đánh giá nào trong trầm tích ven biển;

Chưa có đánh giá nào về Cd trong trầm tích lơ lửng và SVPD trong vùng thu hoạch ĐVTMHHMV, đặc biệt đây là nguồn thức ăn thụ động của nghêu lùa, có thể là nguồn chính gây nhiễm Cd vào cơ thể;

Thực tiễn sản xuất trong những năm gần đây, sò lông, nghêu lùa, điệp quạt nuôi/khai thác ở một số vùng Việt Nam (Bình Thuận, Kiên Giang) đã tích tụ Cd ở mức vượt GHCP về an toàn thực phẩm;

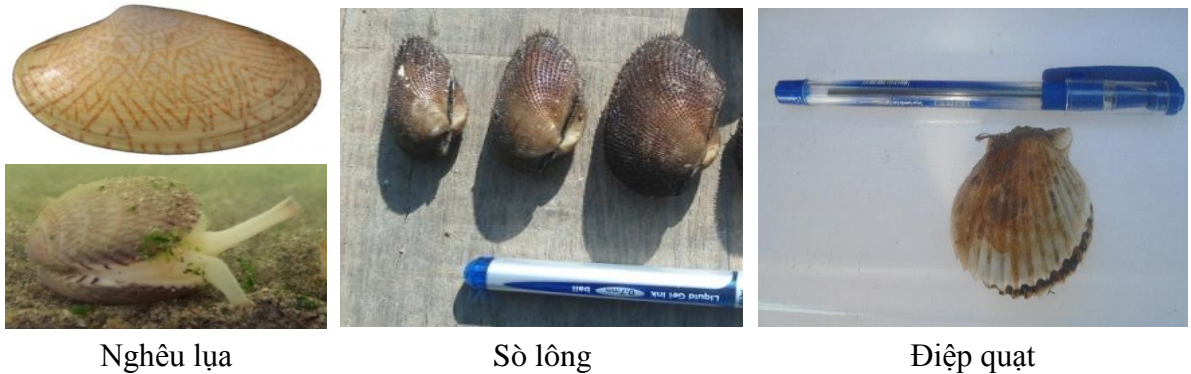
Thông số Cd là một trong 3 thông số kim loại (Cd, Hg, Pb) được quan trắc trong chương trình giám sát an toàn thực phẩm ĐVTMHHMV cả trên thế giới và ở Việt Nam. Do vậy, việc nghiên cứu sự tích tụ Cd trong nghêu lùa có ý nghĩa khoa học và thực tiễn nuôi/khai thác, thu hoạch và tiêu dùng sản phẩm ĐVTMHHMV đảm bảo an toàn thực phẩm.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

- Sự tích tụ Cd trong đối tượng sinh vật nghiên cứu là nghêu lụa (*Paphia undulata* Born, 1778) ở quy mô hiện trường và phòng thử nghiệm. Đây là đối tượng ĐVTMHSV xuất khẩu có giá trị kinh tế cao, trong thực tế đã từng xảy ra tích tụ Cd ở mức vượt GHCP an toàn thực phẩm ở Bình Thuận và Kiên Giang. Cùng với đối tượng nghêu lụa, trong khuôn khổ nội dung của luận án cũng thu thập thêm đối tượng sò lông (*Anadara subcrenata*, Lischke, 1896), điệp quạt (*Mimachlamys nobilis*, Reeve, 1852) sống trong cùng vùng sinh thái với nghêu lụa ở Bình Thuận, Kiên Giang và Quảng Ninh để đánh giá so sánh mức độ tích tụ Cd.
- Sự biến động hàm lượng Cd trong môi trường nước, trầm tích (đặc biệt là 5 dạng liên kết của Cd trong trầm tích), nguồn thức ăn (trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du) và mối liên quan giữa hàm lượng Cd tích tụ trong nghêu lụa với hàm lượng Cd trong các hợp phần môi trường.



Hình 2.1. Hình thái ngoài của nghêu lụa, sò lông và điệp quạt

Đặc trưng chung của ĐVTMHSV là: (1) ăn lọc thụ động; (2) thức ăn chủ yếu là mùn bã hữu cơ, trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du; (3) sống bám đáy ở vùng biển ven bờ; (4) được đánh giá là đối tượng có khả năng tích tụ KLN cao trong cơ thể; (5) khả năng đào thải chậm, thậm chí không đào thải tùy thuộc vào từng KLN; (6) nghêu lụa, sò lông, điệp quạt là đối tượng có sản lượng và giá trị kinh tế cao, giá trị xuất khẩu. Do vậy, trong khuôn khổ đề tài luận án, nghiên cứu sinh lựa chọn đối tượng nghêu lụa là đối tượng nghiên cứu chính, cùng với đó sử dụng đối tượng sò lông và điệp quạt sống cùng vùng sinh thái để so sánh, đánh giá mức độ tích tụ KLN.

Trong khuôn khổ đề tài luận án, nghiên cứu sinh lựa chọn thông số kim loại Cd để đánh giá sự tích tụ trên nghêu lụa bởi vì: (1) Cd là thông số có độc tính cao đối

với sinh vật và con người; (2) Cd được đánh giá là thông số KLN có khả năng tích tụ cao trong thủy sinh vật nói chung và trong ĐVTMHMV nói riêng; (3) khi đã tích tụ Cd trong ĐVTMHMV thì rất khó đào thải; (4) trong thực tế đã từng xảy ra tích tụ Cd ở mức vượt GHCP an toàn thực phẩm ở Bình Thuận và Kiên Giang; (5) thông số Cd là 1 trong 3 thông số KLN được giám sát an toàn thực phẩm đối với sản phẩm thu hoạch ĐVTMHMV của Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn, cũng là thông số KLN được giám sát khi nhập khẩu sản phẩm ĐVTMHMV của khối Liên minh Châu Âu (EC) và các nước khác trên Thế giới.

2.1.2. Phạm vi nghiên cứu

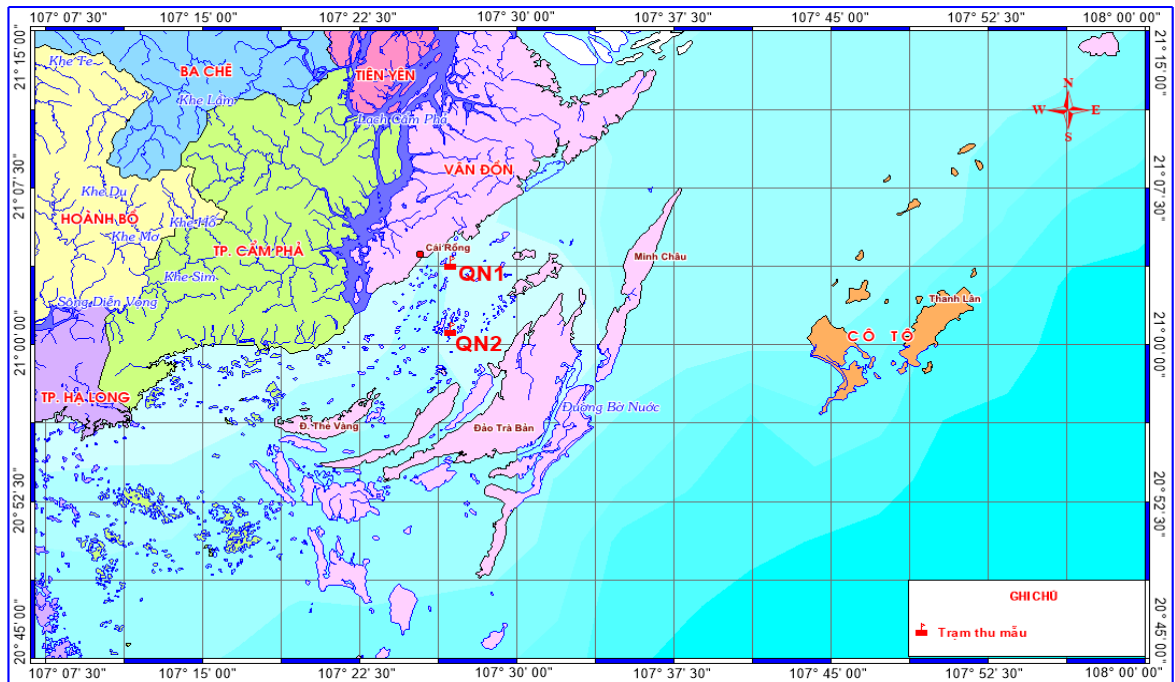
• Phạm vi về không gian nghiên cứu:

Vùng ven biển Bình Thuận được đánh giá là một trong những vùng phân bố và có sản lượng thu hoạch cao các loài ĐVTMHMV (là vùng thu hoạch trọng điểm), trong đó gồm cả đối tượng nghêu lùa, sò lông, điệp quạt. Hoạt động phát triển kinh tế - xã hội của tỉnh Bình Thuận cũng tiềm tàng phát thải kim loại nặng, cùng với hệ thống sông trên địa bàn tỉnh sẽ đưa chất ô nhiễm ra vùng ven biển. Vùng ven biển Bình Thuận cũng có điều kiện tự nhiên, hải văn và môi trường với những đặc trưng riêng, như ảnh hưởng của vùng nước trời, đa dạng sinh học cao, mật độ thực vật phù du và động vật phù du cao. Trong thực tiễn, một số loài ĐVTMHMV ở vùng Bình Thuận đã bị nhiễm Cd ở mức không đảm bảo an toàn thực phẩm cho tiêu dùng và xuất khẩu. Xuất phát từ những điểm trên, trong khuôn khổ đề tài luận án, nghiên cứu sinh lựa chọn vùng ven biển Bình Thuận là địa điểm nghiên cứu chính, cùng với đó, lựa chọn vùng ven biển Quảng Ninh (có nghêu lùa, sò lông, điệp quạt phân bố) và Kiên Giang (có nghêu lùa, sò lông phân bố) để so sánh, đánh giá với kết quả nghiên cứu ở vùng ven biển Bình Thuận.

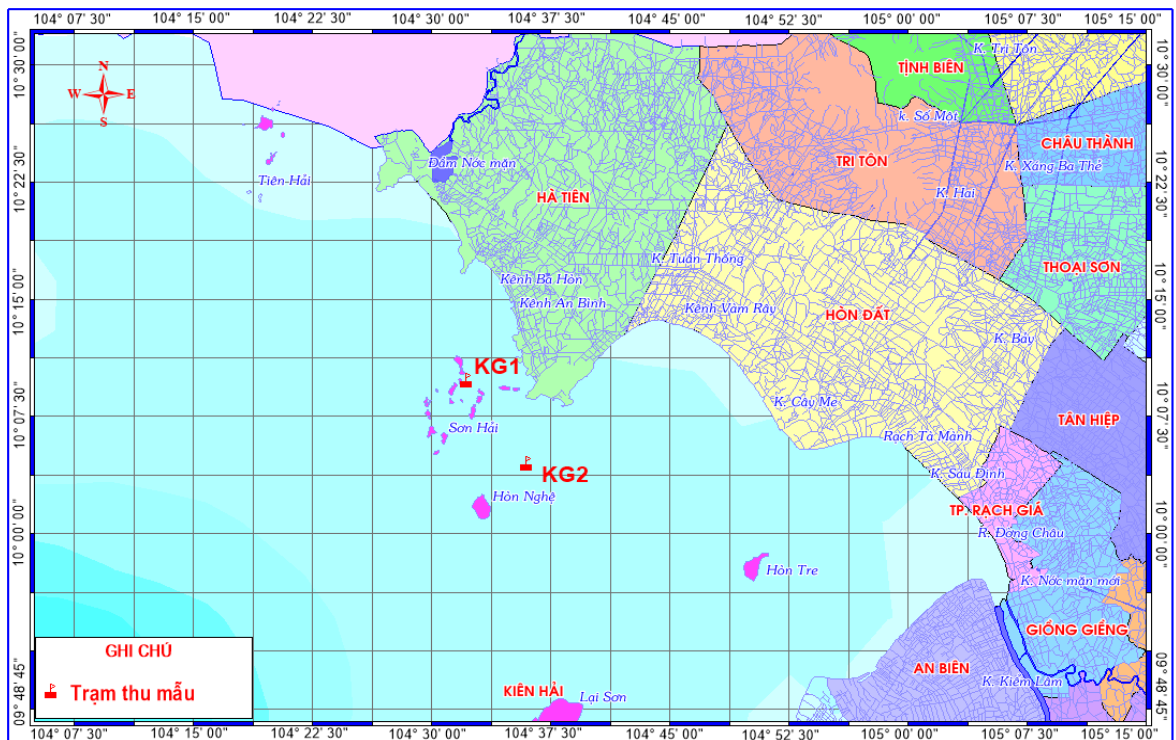
- Đối với hệ thống cửa sông chỉ thực hiện khảo sát, thu mẫu ở vùng ven biển Bình Thuận: Lựa chọn 06 cửa sông chính (sông Dinh, sông Phan, sông Cà Ty, sông Cái, sông Lũy và sông Lòng Sông) với 22 điểm thu mẫu để đánh giá hàm lượng và biến động từ trong sông ra khu vực vùng thu hoạch. Các điểm thu mẫu đại diện ở trong sông, tại vùng cửa sông và phía ngoài cửa sông. Chi tiết các điểm thu mẫu được thể hiện ở Hình 2.2, Bảng 2.1.

- Đối với vùng thu hoạch ven biển: Tiến hành khảo sát và thu mẫu trên hệ 08 trạm khảo sát (BT1 đến BT8) ở vùng thu hoạch ĐVTMHMV trọng điểm: TP. Phan Thiết (02 điểm), TX. La Gi (03 điểm) và huyện Tuy Phong (03 điểm), đảm bảo đại diện cho các khu vực trong vùng thu hoạch (vị trí gần cửa sông, xa cửa sông, vị trí trung tâm vùng phân bố tập trung của ĐVTMHMV) - Hình 2.2.

Cùng với mẫu vật và số liệu thu thập chủ yếu ở Bình Thuận, luận án còn thu thập, kế thừa mẫu và số liệu Cd trong môi trường, trong nghề lùa, sò lông và điệp quạt ở vùng biển Quảng Ninh (2 điểm) và Kiên Giang (2 điểm) để so sánh đánh giá mức độ tích tụ Cd trên nghề lùa ở vùng biển tỉnh Bình Thuận. Sơ đồ điểm/trạm thu mẫu ở vùng biển tỉnh Quảng Ninh được thể hiện ở Hình 2.3 và tỉnh Kiên Giang thể hiện ở Hình 2.4.



Hình 2.3. Sơ đồ điểm khảo sát thu mẫu ở tỉnh Quảng Ninh



Hình 2.4. Sơ đồ điểm khảo sát thu mẫu ở tỉnh Kiên Giang

Tọa độ các điểm thu mẫu ở vùng ven biển tỉnh Quảng Ninh và tỉnh Kiên Giang được thể hiện ở Bảng 2.2 dưới đây:

Bảng 2.2. Hệ thống điểm khảo sát, thu mẫu ở tỉnh Quảng Ninh, Kiên Giang

Điểm thu mẫu	Vùng/địa phương khảo sát thu mẫu	Tọa độ	
		Kinh độ	Vĩ độ
QN1	Vân Đồn - Quảng Ninh	107, 26,042E	21,02,582N
QN2	Vân Đồn - Quảng Ninh	107,26,522E	21,01,350N
KG1	Kiên Lương - Kiên Giang	104 ⁰ 31'816E	10 ⁰ 08'615N
KG2	Kiên Lương - Kiên Giang	104 ⁰ 35'134E	10 ⁰ 03'221N

• **Thời gian khảo sát thu mẫu:**

- Trên cơ sở hệ thống điểm thu mẫu ở Bình Thuận, Quảng Ninh và Kiên Giang, thực hiện 10 đợt thu mẫu trong năm 2015: tháng 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11 và tháng 12/2015); Năm 2016, trong điều kiện khuôn khổ của đề tài luận án chỉ thực hiện 03 đợt thu mẫu: tháng 02, tháng 4 và tháng 6/2016 để có tính đại diện cho giai đoạn tháng 01-02 và có độ lặp lại của tháng 4 và tháng 6 so với năm 2015.

- Kế thừa mẫu vật và số liệu của 04 đợt đánh giá ở trạm trong sông, vùng cửa sông và vùng thu hoạch (phía ngoài cửa sông và ngoài khơi, trạm mở rộng ở vùng thu hoạch) đồng bộ với 04 đợt khảo sát ở vùng ven biển của tỉnh Bình Thuận: Tháng 10 - 11 năm 2013 đại diện cho mùa mưa; Tháng 04 và tháng 05/2014 đại diện cho mùa khô và 01 đợt vào tháng 11/2014 đại diện lặp lại cho mùa mưa.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

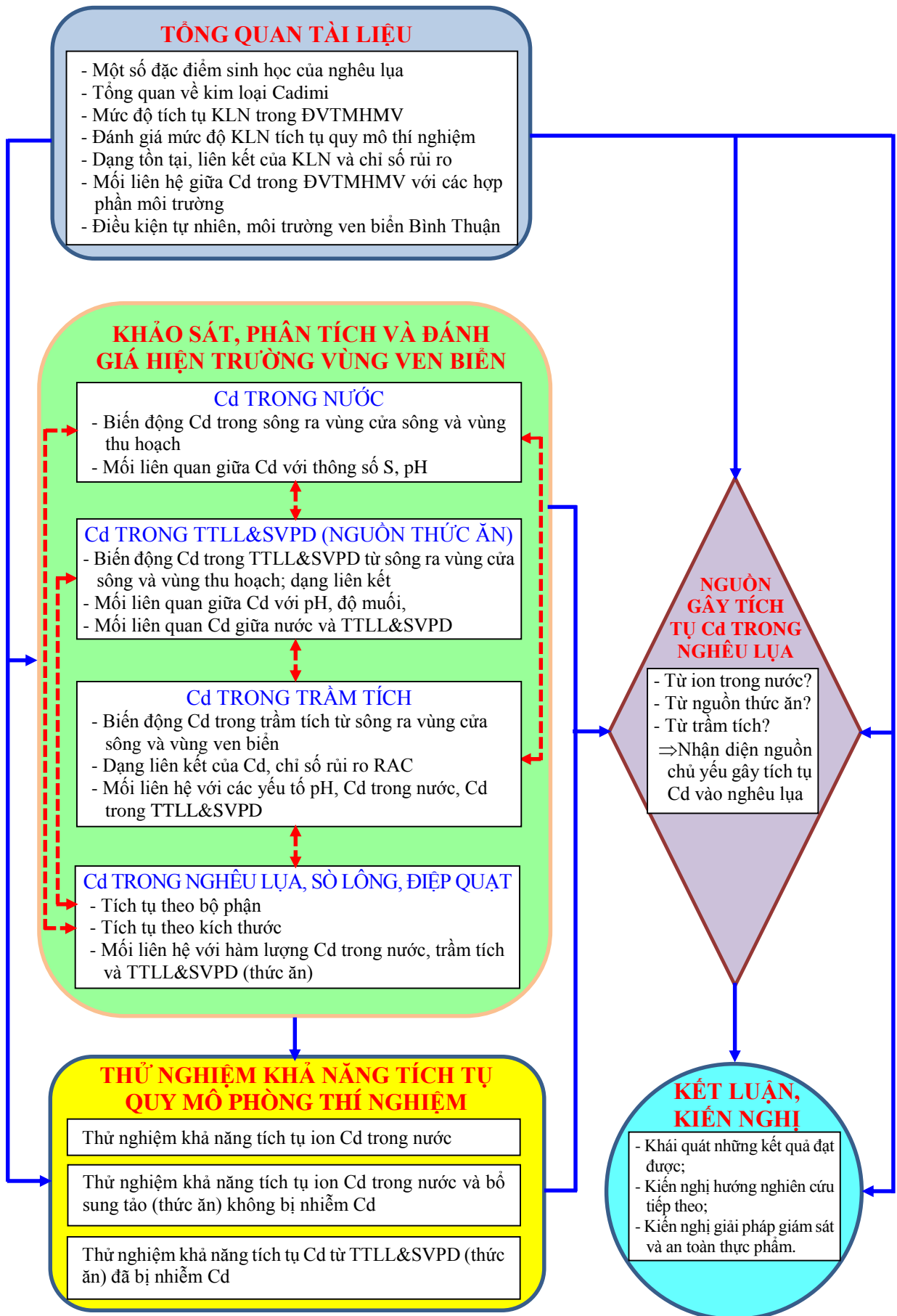
Để thực hiện đạt được mục tiêu của luận án đề ra, nghiên cứu sinh đã tiếp cận và xây dựng khung logic nội dung thực hiện (Hình 2.5). Từ đó, lựa chọn, xây dựng phương án và sử dụng các phương pháp nghiên cứu phù hợp, tương ứng với các nội dung của luận án để triển khai thực hiện.

2.2.1. Phương pháp thu thập tổng hợp kế thừa thông tin, số liệu

- Kế thừa các kết quả nghiên cứu đã có: tổng hợp các số liệu, thông tin, kết quả nghiên cứu về các vấn đề liên quan đến sự tích tụ KLN trong ĐVTMHHMV ở trên thế giới và trong nước;

- Kế thừa, tổng hợp thông tin liên quan về đặc điểm sinh học của đối tượng ĐVTMHHMV, nghề nuôi, dạng tồn tại và độc tính của kim loại nặng Cd;

- Kế thừa các kết quả nghiên cứu đã có: tổng hợp các số liệu, thông tin của các chương trình, đề tài, dự án điều tra nghiên cứu về điều kiện tự nhiên, khí tượng thủy văn và môi trường ven bờ ở khu vực vùng ven biển tỉnh Bình Thuận.



Hình 2.5. Khung logic nội dung thực hiện của luận án

2.2.2. Phương pháp khảo sát, thu mẫu tại hiện trường

Quan trắc thu thập và bảo quản mẫu môi trường nước, trầm tích theo hướng dẫn tại Thông tư số 24/2017/TT-BTNMT ngày 01/9/2017 của Bộ TN&MT về việc Quy định quy trình kỹ thuật quan trắc môi trường và Thông tư số 31/2011/TT-BTNMT ngày 01/8/2011 của Bộ TN&MT về quy định quy trình kỹ thuật quan trắc môi trường nước biển, bao gồm cả trầm tích đáy và sinh vật biển (nay thay bằng Thông tư số 10/2021/TT-BTNMT ngày 30/6/2021 của Bộ TN&MT về Quy định kỹ thuật quan trắc môi trường và quản lý thông tin, dữ liệu quan trắc chất lượng môi trường).

- Thu và bảo mẫu nước biển theo hướng dẫn trong ISO 5667-9:2015; TCVN 6663-1:2011; TCVN 5998:1995; TCVN 6663-3:2016.

- Thu và bảo mẫu trầm tích theo hướng dẫn trong TCVN 6663-19:2015; TCVN 6663-15:2004; ISO 5667-Part 12.

- Thông số nhiệt độ, độ muối, DO, pH, độ đục, độ sâu, hướng và tốc độ dòng chảy được đo ngay tại hiện trường bằng các máy đo nhanh chuyên dụng.

- Mẫu xác định TSS được thu với thể tích 1 lít, bảo quản lạnh và mẫu được xử lý ngay sau khi về phòng thí nghiệm.

- Sử dụng bộ lọc chuyên dụng và màng 0,45 μm thu mẫu trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du (nguồn thức ăn) để xác định Cd. Mẫu này được thu chung, không được tách riêng, bởi lẽ: (a) Đây là nguồn thức ăn chung của ĐVTMHHMV; (b) ĐVTMHHMV ăn lọc thụ động nên những TTLL gồm cả SVPD trong khoảng kích thước lọc được sẽ đưa vào cơ thể; (c) rất khó tách riêng trong điều kiện hiện trường.

- Mẫu xác định Cd trong nước được bảo quản bằng axit HNO_3 ($\text{pH} \leq 2$).

- Mẫu trầm tích được thu ở lớp trầm tích bề mặt (khoảng 0 - 10 cm) bằng cuốc chuyên dụng. Tại mỗi trạm khảo sát, thu mẫu ở 3 vị trí, sau đó trộn đều, chia đối xứng lấy khoảng 500 g cho vào túi nylon, bảo quản ở khoảng 4°C, mẫu được xử lý ngay sau khi về phòng thí nghiệm.

- Thu mẫu nhuyễn thể thể hai mảnh vỏ ở vùng thu hoạch: Tại mỗi trạm khảo sát, tiến hành thu mẫu ĐVTMHHMV trên 3 vị trí, với số lượng 20 cá thể/vị trí/đối tượng ĐVTMHHMV. Đối với trạm khảo sát ngập nước, sử dụng tàu dân và ngư cụ khai thác, thợ lặn để thu thập mẫu ĐVTMHHMV.

2.2.3. Phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm

Xác định các thông số môi trường nước, trầm tích và trong ĐVTMHHMV theo quy định tại: (1) Thông tư số 24/2017/TT-BTNMT ngày 01/9/2017 của Bộ TN&MT

về việc Quy định quy trình kỹ thuật quan trắc môi trường và Thông tư số 31/2011/TT-BTNMT ngày 01/8/2011 của Bộ TN&MT về quy định quy trình kỹ thuật quan trắc môi trường nước biển, bao gồm cả trầm tích đáy và sinh vật biển; (2) theo quy định của quy chuẩn Việt Nam là QCVN 08-MT:2015/BTNMT áp dụng đối với nước sông; (3) QCVN 10-MT:2015/BTNMT đối với nước biển; QCVN 43:2017/BTNMT đối với trầm tích biển và theo tài liệu Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW):

- Xác định tổng chất rắn lơ lửng bằng phương pháp khối lượng theo TCVN 6625 - 2000.

- Phân tích cấp hạt trầm tích bằng phương pháp cơ học theo hai kích cỡ hạt > 0,063 mm và < 0,063 mm.

- Xác định Eh, pH trong trầm tích bằng các máy đo nhanh chuyên dụng.

- Xác định axit humic và axit fulvic trong trầm tích theo TCVN 8561:2010.

- Xác định kim loại Cd trong môi trường nước theo SMEWW 3130 1995 và SMEWW 3125.B:2012, US EPA method 200.8.

- Phân tích hàm lượng tổng Cd trong trầm tích lơ lửng & sinh vật phù du và môi trường trầm tích: sau khi vô cơ hóa mẫu bằng hỗn hợp axit trong bình phá mẫu Teflon kín với chịu áp suất và nhiệt độ cao theo tài liệu của US EPA, Method 3052 (Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices), định lượng hàm lượng Cd được xác định như trong nước.

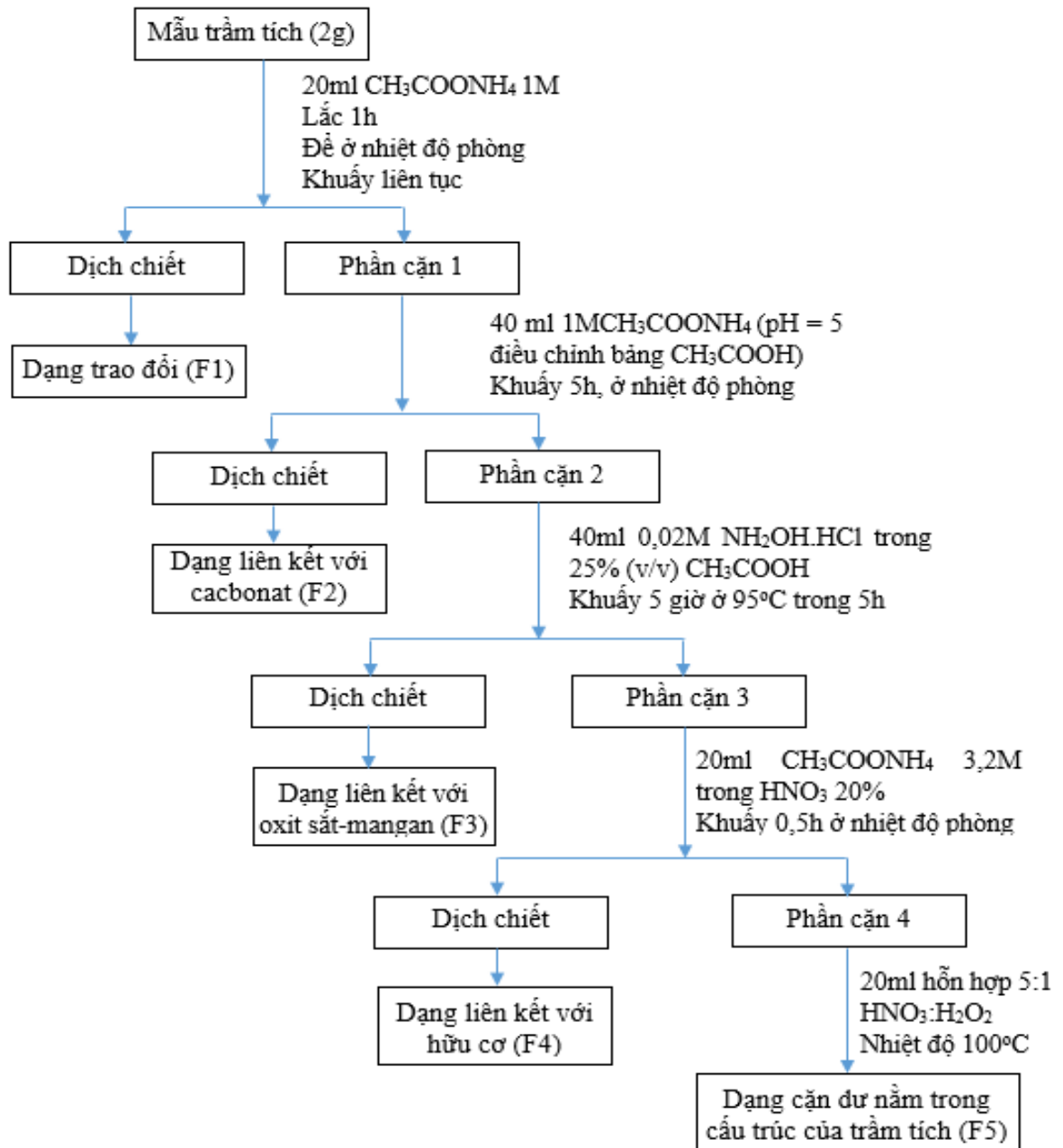
- Phương pháp tách chiết lần lượt với các hóa chất khác nhau để xác định kim loại nặng Cd ở các dạng liên kết (pha tồn tại) trong môi trường trầm tích theo Tessier và cộng sự (1979) [44].

Phương pháp và quá trình tách chiết tuần tự 5 phân đoạn của Cd trong trầm tích được thể hiện ở Bảng 2.3, Hình 2.6.

Bảng 2.3. Phương pháp tách chiết kim loại Cd trong trầm tích theo năm phân đoạn

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

Khối lượng trầm tích sử dụng cho phân tích dạng liên kết của Cd là 2 g mẫu đã được sấy khô, đồng nhất và sàng qua rây 0,15 mm. Mẫu được tách chiết tuần tự 5 phân đoạn dựa trên phương pháp của Tessier (1979) bao gồm năm phân đoạn: Cd ở dạng trao đổi - Fraction 1 (F1), Cd ở dạng liên kết với cacbonat - Fraction 2 (F2), Cd ở liên kết với oxit sắt - mangan (Fe-Mn) - Fraction 3 (F3), Cd liên kết với hợp chất hữu cơ - Fraction 4 (F4), và dạng cặn dư Fraction 5 - (F5).



Hình 2.6. Sơ đồ quy trình tách chiết tuần tự dạng liên kết của Cd trong trầm tích

+ **Dạng trao đổi:** Cd trong dạng này liên kết với trầm tích bằng lực hấp phụ yếu trên các hạt. Sự thay đổi lực ion của nước sẽ ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ hoặc giải hấp các kim loại này dẫn đến sự giải phóng hoặc tích lũy kim loại tại bề mặt tiếp xúc của nước và trầm tích.

+ **Dạng liên kết với cacbonat:** Cd liên kết với cacbonat rất nhạy cảm với sự thay đổi của pH, khi pH giảm thì kim loại tồn tại ở dạng này sẽ được giải phóng.

+ **Dạng liên kết với oxit Fe-Mn:** Ở dạng liên kết này Cd được hấp phụ trên bề mặt của Fe-Mn oxit hydroxit và không bền trong điều kiện khử, bởi vì trong điều kiện khử trạng thái oxi hóa khử của sắt và mangan sẽ bị thay đổi, dẫn đến các kim loại trong trầm tích sẽ được giải phóng vào pha nước.

+ **Dạng liên kết với hữu cơ:** Cd ở dạng liên kết với hữu cơ sẽ không bền trong điều kiện oxi hóa, khi bị oxi hóa các chất cơ sẽ phân hủy và các kim loại sẽ được giải phóng vào pha nước.

+ **Dạng cặn dư:** Dạng này chứa các muối khoáng tồn tại trong tự nhiên có thể giữ các vết kim loại trong nền cấu trúc của chúng. Do vậy, khi Cd tồn tại trong phân đoạn này sẽ không thể hòa tan vào nước, gần như không ảnh hưởng đến sinh vật.

- Xác định các kích thước (chiều cao, chiều dài, chiều rộng) của ĐVTMHHMV bằng thước Panme.

- Sử dụng bộ giải phẫu để tách các bộ phận mang, màng áo, nội tạng và mô của ĐVTMHHMV để xác định Cd tích tụ theo các bộ phận này. Xác định khối lượng của các bộ phận bằng cân điện tử 4 số.

- Xác định hàm lượng Cd trong ĐVTMHHMV: sau khi vô cơ hóa mẫu 0,5 g mẫu bằng hỗn hợp axit HNO₃ và H₂O₂ trong bình phá mẫu chuyên dụng Teflon kín với áp suất và nhiệt độ cao theo tài liệu FDA Elemental Analysis Manual for Food and Related Products của tác giả Patrick và cộng sự (2015) [138], định lượng Cd như phương pháp xác định Cd trong nước.

Độ chính xác của kỹ thuật phân tích Cd trong trầm tích được đánh giá thông qua phân tích mẫu chuẩn MESS-3 (Giá trị chứng nhận Cd: 0,24 ± 0,01 mg/kg), Cd trong mẫu ĐVTMHHMV thông qua phân tích mẫu chuẩn DOLT-5 (Giá trị chứng nhận Cd: 14,5 ± 0,6 mg/kg).

2.2.4. Bố trí thử nghiệm trong phòng thí nghiệm

Các thông số kỹ thuật, chỉ tiêu môi trường được thiết kế trong các lô thí nghiệm dựa trên: (1) Kết quả đo, phân tích tại hiện trường các thông số nhiệt độ, độ muối, pH, DO, TSS, Cd trong môi trường nước; hàm lượng Cd trong TTLL & SVPD; kích cỡ nghêu lưa và hàm lượng Cd tích tụ trong nghêu; (2) tham khảo ngưỡng ảnh hưởng, gây chết (LC₅₀, LD₅₀) đối với ĐVTMHHMV; (3) kết quả các công trình nghiên cứu.

Nước biển, trầm tích lơ lửng và ĐVTMHHMV đã đạt kích thước thương phẩm được thu tại vùng ven biển (Quảng Ninh và Bình Thuận). Mẫu trầm tích lơ lửng và

sinh vật phù du được thu bằng lưới có kích thước mắt lưới 10 μm . Mẫu ĐVTMHHMV sau khi thu thập tại vùng thu hoạch được bảo quản ở nơi thoáng mát và sục khí liên tục sau đó chuyển nhanh về phòng thí nghiệm. Đối tượng thí nghiệm được nuôi dưỡng từ 3 - 4 ngày để tạo sự ổn định. Sau đó lựa chọn các cá thể sống khỏe mạnh, đồng đều nhau để thí nghiệm.

Các thí nghiệm được thực hiện trong bể kính có kích cỡ 160 lít. Thể tích nước biển cho vào mỗi bể = 100 (lít), sục khí liên tục đảm bảo nồng độ oxy hòa tan đạt 4,5 - 5 mg/l. Bể được đặt ở nơi thoáng mát, tránh ánh nắng, bụi bẩn. Các chỉ số hoá lý như pH, DO, nhiệt độ, độ mặn, dinh dưỡng trong nước biển được theo dõi hàng ngày đảm bảo nhiệt độ dao động từ 26 - 30 $^{\circ}\text{C}$, độ muối dao động trong khoảng 30 - 33‰, pH dao động khoảng 7,8 - 8,2, hàm lượng ôxy hòa tan dao động trong khoảng 4,5 - 6 mg/l; duy trì khoảng giá trị các thông số này trong khoảng giá trị đã thu thập được ở hiện trường ven biển Bình Thuận. Nước biển được lọc qua lưới lọc có kích thước 10 μm để loại bỏ thành phần vật chất lơ lửng và sinh vật phù du có thể chứa trong đó. Chia thành các lô thí nghiệm trong mỗi lô thí nghiệm thả 50 cá thể ĐVTMHHMV, hàng ngày kiểm tra các bể thường xuyên để kịp thời loại bỏ những cá thể bị chết.

- *Lô đối chứng*: Đối tượng nuôi được nuôi trong bể nước biển sạch (nước biển lọc), không bị nhiễm kim loại. Thiết kế và theo dõi tương đồng với các lô thực nghiệm (giám sát tỷ lệ chết, theo dõi các yếu tố môi trường hoặc bổ sung thức ăn).

- *Lô thực nghiệm*: Dựa trên số liệu điều tra khảo sát hiện trường của các năm (2013 - 2016) về hàm lượng Cd trong nước biển, trong trầm tích lơ lửng & SVPD, môi trường trầm tích để chọn các mức nồng độ thích hợp cho quá trình nghiên cứu thí nghiệm. Các lô thực nghiệm tiến hành các thí nghiệm khảo sát: (1) khả năng tích tụ kim loại cadimi thông qua sự trao đổi với môi trường nước biển; (2) khả năng tích tụ kim loại cadimi thông qua sự trao đổi với môi trường nước biển và có bổ sung thức ăn chưa bị nhiễm Cd; (3) khả năng tích tụ Cd thông qua con đường thức ăn bằng việc bổ sung thức ăn (ở đây là trầm tích lơ lửng và SVPD) đã nhiễm Cd. Cadimi sử dụng cho thí nghiệm được chuẩn bị từ dung dịch chuẩn Cd^{2+} (1.000 mg/l) dạng CdCl_2 . Pha loãng dung dịch chuẩn thành các mức nồng độ thích hợp sử dụng tại các lô thí nghiệm. Các lô thực nghiệm bao gồm:

+ *Lô thí nghiệm khảo sát khả năng tích tụ Cd vào ĐVTMHHMV thông qua con đường ion hòa tan, trao đổi, không bổ sung thức ăn*: Dựa theo khả năng tích lũy Cd của từng loại ĐVTMHHMV, khảo sát với các mức nồng độ Cd tương ứng. Trong thí nghiệm này Cd sử dụng cho ngẫu nhiên, điệp quạt với các mức nồng độ 5 $\mu\text{g/l}$, 10 $\mu\text{g/l}$ và 20 $\mu\text{g/l}$. Lô thí nghiệm này được thiết lập ở 3 bể tương đồng nhau và lặp 2 lần. Các

nồng độ Cd này được thiết lập cao hơn nhiều so với kết quả ghi nhận được ở hiện trường vùng biển (Cd cao nhất ghi nhận đạt 2,86 $\mu\text{g/l}$). Mục tiêu của lô thí nghiệm này nhằm đánh giá khả năng có hay không gây nhiễm Cd vào cơ thể ĐVTMH với mức độ hàm lượng Cd dạng ion ghi nhận được ở hiện trường < 2,86 $\mu\text{g/l}$ và ở mức hàm lượng Cd dạng ion cao hơn ghi nhận ở hiện trường, nhưng ở dưới mức gây ảnh hưởng hoặc gây chết. Vì vậy, đề tài luận án lựa chọn khoảng nồng độ Cd của các lô thí nghiệm là 5 $\mu\text{g/l}$, 10 $\mu\text{g/l}$ và 20 $\mu\text{g/l}$.

+ *Lô thí nghiệm khảo sát tích tụ Cd trên ĐVTMHMV thông qua con đường hòa tan, trao đổi và có bổ sung thức ăn trong quá trình thí nghiệm:* Nghêu lựa và sò lông được nuôi chung trong bể thí nghiệm có nước biển nhiễm Cd với các mức nồng độ là 2 $\mu\text{g/l}$, 5 $\mu\text{g/l}$ và 10 $\mu\text{g/l}$. Cơ sở lựa chọn các nồng độ này cũng căn cứ từ khoảng số liệu Cd thu thập được hiện trường ven biển tỉnh Bình Thuận. Thiết lập 01 nồng độ Cd < 2,86 và 02 nồng độ lớn hơn giá trị lớn nhất đã ghi nhận tại hiện trường, nhưng ở dưới mức gây ảnh hưởng hoặc gây chết; từ đó, đánh giá với các mức nồng độ Cd tương ứng và có thức ăn (tảo chaetoceros) bổ sung làm đường dẫn xét xem có hay không hiện tượng nhiễm Cd vào cơ thể ĐVTMHMV. Lô thí nghiệm này được thiết lập ở 3 bể tương đồng nhau và lặp 2 lần. Bổ sung tảo chaetoceros với mật độ khoảng 0,5 triệu tb/l trong quá trình nuôi tại các lô thí nghiệm 2 ngày/lần. Mục tiêu của lô thí nghiệm này nhằm đánh giá khả năng có hay không gây nhiễm Cd vào ĐVTMHMV với mức hàm lượng Cd cỡ $\mu\text{g/l}$ và có bổ sung thức ăn có thể là con đường dẫn Cd ion vào cơ thể ĐVTMHMV.

+ *Lô thí nghiệm khảo sát tích tụ Cd trên ĐVTMHMV thông qua con đường hấp thu thức ăn bị nhiễm Cd:* TTLL&SVPD sau khi thu thập từ vùng thu hoạch được ngâm trong dung dịch Cd với các mức nồng độ là 0,2 mg/l và 0,5 mg/l, khuấy đảo liên tục (sục khí). Sau hai ngày, TTLL&SVPD bị nhiễm được vớt ra, lọc qua lưới có kích thước 10 μm , để ráo nước. Một lượng mẫu TTLL&SVPD ẩm sau đó được sử dụng để làm thí nghiệm phù hợp với hàm lượng chất rắn lơ lửng (TSS) tương ứng tại vùng thu hoạch. Trong thí nghiệm này, lượng TTLL&SVPD bị nhiễm cho vào nước biển thí nghiệm để đạt TSS có khoảng hàm lượng 50 - 60 mg/l, tương ứng đạt được Cd trong trầm tích lơ lửng sau cộng kết trong khoảng 10 - 20mgCd/kg, đại diện tương đồng với khoảng phổ biến ghi nhận tại hiện trường. Lô thí nghiệm này được thiết lập ở 3 bể tương đồng nhau và lặp 2 lần. Hàm lượng Cd trong mẫu nước biển thí nghiệm, TTLL&SVPD ban đầu, sau khi cho cộng kết Cd^{2+} trong dung dịch (0,2 mg/l và 0,5 mg/l) và ĐVTMHMV được phân tích trước và trong quá trình thực hiện thí nghiệm.

Thời gian nuôi đối tượng thí nghiệm và thời gian của quá trình thí nghiệm phụ thuộc vào mục tiêu của các lô thí nghiệm, cũng như khả năng sinh sống được của đối

tượng nghiên cứu trong quy mô thử nghiệm. Có những nghiên cứu đánh giá mức độ tích lũy KLN và sự đào thải là 21 ngày [62, 117], 28 ngày [127] để đánh giá mức độ tích lũy theo ngày và tích lũy tối đa; tuy nhiên, cũng có những thí nghiệm chỉ thực hiện 7 ngày [61], 8 ngày [115]. Mặt khác, ĐVTMHHMV là đối tượng ăn lọc thụ động, với khối lượng 25 g có thể lọc 48 lít nước/ngày và trong thực tế quan sát ĐVTMHHMV sau khi ổn định thời gian ngắn với môi trường mới đã thực hiện quá trình tạo đôi chất (siphon lọc nước). Mục tiêu thử nghiệm trong khuôn khổ của luận án là với mức hàm lượng Cd ghi nhận được trong môi trường nước, TTL&SVPD ở hiện trường thiết lập các lô thí nghiệm xem có hay không gây nhiễm vào cơ thể ĐVTMHHMV. Do vậy, thời gian thực hiện quá trình thí nghiệm chỉ được thực hiện là 7 ngày. Trước khi triển khai các lô thí nghiệm, ĐVTMHHMV được lưu giữ 4 - 5 ngày để ổn định, thích nghi với môi trường mới. Quá trình và kế hoạch bố trí thí nghiệm được thể hiện ở Bảng 2.4 sau đây:

Bảng 2.4. Quá trình và kế hoạch bố trí, theo dõi thí nghiệm

TT	Công việc	Thời gian	Theo dõi, phân tích
1	Chuyển ĐVTMHHMV (sò lông, điệp quạt, nghêu lùa) về phòng thí nghiệm và thuần hoá với môi trường mới	4 - 5 ngày	Theo dõi và duy trì các thông số môi trường nền (T, DO, pH, độ muối,...). Phân tích Cd trong nước biển, trong ĐVTMHHMV trước khi thí nghiệm
2	Bố trí thí nghiệm	Ngày đầu (0 ngày)	Cho hoá chất vào các lô thí nghiệm và kiểm tra lại nồng độ kim loại Cd có trong nước, trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du. Bổ sung thức ăn tảo chaetoceros đối với lô thí nghiệm có bổ sung thức ăn (2 ngày/lần) Theo dõi, loại bỏ cá thể yếu hoặc bị chết; Duy trì và phân tích các thông số môi trường nền (T, DO, pH, độ muối, dinh dưỡng N-NO ₃ ⁻ , P-PO ₄ ³⁻ , N-NH ₄ ⁺).
3	Theo dõi, thu mẫu nước, thu mẫu sò lông, điệp và nghêu lùa theo hằng ngày	Ngày thứ 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 (hằng ngày)	Lấy và phân tích Cd chứa trong nước biển, ĐVTMHHMV tại các lô thí nghiệm; Bổ sung thức ăn tảo chaetoceros đối với lô thí nghiệm có bổ sung thức ăn (2 ngày/lần) Theo dõi, loại bỏ cá thể yếu hoặc bị chết; Duy trì và phân tích các thông số môi trường nền (T, DO, pH, độ muối, dinh dưỡng N-NO ₃ ⁻ , P-PO ₄ ³⁻ , N-NH ₄ ⁺).

- Cách xác định ĐVTMHHMV bị chết: Quan sát ĐVTMHHMV bị chết sẽ thấy cơ khép vỏ ngưng hoạt động, dưới tác động của dây chằng vỏ sẽ hé mở nhưng mép màng áo và ống hút, thoát nước (siphon) ngưng hoạt động; đối với ĐVTMHHMV còn sống, chúng ta có thể nhìn thấy hoạt động lọc nước bình thường.

2.2.5. Phương pháp xử lý, đánh giá và kỹ thuật sử dụng

• Sử dụng GHCP theo các QCVN, TCVN để đánh giá mức độ hàm lượng Cd trong môi trường và trong ĐVTMHHMV

- Sử dụng QCVN 10-MT:2015/BTNMT để đánh giá chất lượng môi trường nước biển với mục đích phục vụ nuôi trồng thủy sản và bảo tồn thủy sinh.

- Sử dụng QCVN 08-MT:2015/BTNMT để đánh giá chất lượng môi trường nước sông/kênh/rạch với mục đích bảo tồn động thực vật thủy sinh (cột A1).

- Sử dụng QCVN 43:2017/BTNMT để đánh giá chất lượng trầm tích ở các khu vực nghiên cứu (trầm tích nước ngọt, trầm tích nước mặn, nước lợ).

- Sử dụng TCVN 8681:2011 để so sánh đánh giá hàm lượng Cd trong cơ thể ĐVTMHHMV so với GHCP (2 mg/kg).

• Đánh giá mức độ ô nhiễm của kim loại Cd

- Sử dụng chỉ số CF (Contamination Factor) để đánh giá mức độ ô nhiễm của hàm lượng tổng Cd trong trầm tích [86]:

$$CF = \frac{C_{kl}}{C_n} \quad (2.1)$$

Trong đó: - C_{kl} là hàm lượng tổng kim loại Cd trong trầm tích (mg/kg)

- C_n là hàm lượng Cd trong vỏ Trái đất (0,5mg/kg)

- Sử dụng chỉ số ICF (Individual contamination factors) để đánh giá mức độ ô nhiễm của Cd thông qua 4 dạng liên kết của Cd (F1, F2, F3, F4) [86, 87]:

$$ICF = \frac{F1 + F2 + F3 + F4}{F5} \quad (2.2)$$

Trong đó: F1, F2, F3, F4, F5 là hàm lượng của 5 dạng liên kết của Cd trong trầm tích (%)

Đánh giá phân bậc mức độ ô nhiễm của Cd thông qua chỉ số ICF và CF theo Zhao và cộng sự (2012) [87] được thể hiện ở Bảng 2.5:

Bảng 2.5. Phân bậc mức độ ô nhiễm của Cd

TT	Chỉ số ICF	Chỉ số CF	Mức độ ô nhiễm
1	< 1	< 1	Thấp
2	1 - 3	1 - 3	Trung bình
3	3 - 6	3 - 6	Khá cao
4	> 6	> 6	Cao

• **Đánh giá mức độ rủi ro của kim loại Cd đối với sinh vật**

Sử dụng chỉ số đánh giá rủi ro Risk Assessment Code (RAC) [88, 89] để đánh giá mức độ rủi ro nhiễm kim loại nặng dựa theo thành phần tổng các dạng F1 (dạng trao đổi, hòa tan) và dạng F2 (dạng liên kết cacbonat) ở các khu vực nghiên cứu. Đây là hai dạng có tiềm năng tích lũy sinh học cao do dễ giải phóng ngược trở lại môi trường nước và đi vào cơ thể, tồn tại theo chuỗi thức ăn.

$$RAC = \%F1 + \%F2 \quad (2.3)$$

Trong đó: % F1 là tỷ lệ phần trăm của dạng F1

% F2 là tỷ lệ phần trăm của dạng F2

Đánh giá mức độ rủi ro qua chỉ số RAC:

- + RAC < 1% ở mức không rủi ro;
- + RAC từ 1 ÷ 10% ở mức độ rủi ro thấp;
- + RAC từ 11 ÷ 30% ở mức độ rủi ro trung bình;
- + RAC từ 31 ÷ 50% ở mức độ rủi ro cao;
- + RAC > 50% ở mức rủi ro rất cao.

• **Đánh giá mức độ tích tụ Cd trong ghêu lựa, sò lông, điệp quạt**

- Xác định hệ số tích tụ sinh học (BCF: Bio-concentration Factor) theo USEPA, 1997 [78]:

$$BCF = \frac{C_t}{C_w} \quad (2.4)$$

Trong đó: - C_t : hàm lượng chất ô nhiễm trong cơ thể sinh vật (mg/kg).

- C_w : hàm lượng chất ô nhiễm trong nước (mg/l) được định nghĩa là tổng nồng độ hòa tan.

Phân mức đánh giá hệ số BCF [79, 139]:

- + BCF ≤ 250: mức độ tích tụ thấp
- + 250 < BCF < 1000: mức độ tích tụ trung bình
- + BCF ≥ 1000: mức độ tích tụ cao

- Hệ số tích tụ sinh học trầm tích (BSAF: Biota-Sediment Accumulation Factor) theo Szefer và cộng sự (1999) [80], hệ số này cũng được Cục Môi trường của Mỹ quy định và sử dụng để đánh giá tích tụ chất ô nhiễm từ trầm tích vào sinh vật:

$$BSAF = \frac{C_m}{C_s} \quad (2.5)$$

Trong đó: - BSAF được tính toán bằng dữ liệu thực nghiệm (kg/kg).

- C_m là nồng độ của chất ô nhiễm trong mô sinh vật (mg/kg mô).

- C_s là nồng độ của chất ô nhiễm trong trầm tích (mg/kg), không tính dạng F5 (dạng cặn dư).

Phân mức đánh giá hệ số BSAF đối với sinh vật theo Szefer và cộng sự (1999) [80] và Ziyaadini và cộng sự (2017) [81]:

- + $BSAF \leq 1$: mức độ tích thấp
- + $1 < BSAF < 2$: mức độ tích tụ trung bình
- + $BSAF \geq 2$: mức độ tích tụ cao

• Xử lý số liệu, kỹ thuật sử dụng

- Số liệu nghiên cứu được xử lý theo phương pháp thống kê mô tả trên phần mềm Excel và SPSS 16.0. So sánh các giá trị bằng phân tích phương sai (Anova), kiểm tra độ sai khác nhỏ nhất có ý nghĩa (LSD) với $\alpha = 0,05$, kiểm định t-test. Sử dụng hệ số tương quan (r), mô hình hồi quy tuyến tính để đánh giá mối liên hệ giữa hàm lượng Cd trong nước biển, trầm tích lơ lửng và cơ thể ĐVTMHHMV.

- Số liệu nghiên cứu được xử lý và vẽ biểu đồ bằng phần mềm MS Excel.

- Sử dụng kỹ thuật xây dựng bản đồ GIS (trên phần mềm Mapinfor) để xác định vị trí, thể hiện mức độ nhiễm Cd trong vùng thu hoạch ĐVTMHHMV.

2.3. Số lượng mẫu vật, hóa chất và thiết bị phân tích

Số lượng, chủng loại mẫu vật đã thu thập được để làm nguồn dữ liệu nghiên cứu của luận án được thể hiện ở Bảng 2.6.

Bảng 2.6. Thống kê số lượng mẫu vật/số liệu đã thu thập được ở 3 vùng nghiên cứu

TT	Vùng	Mẫu nước	Mẫu TTLL & SVPD	Trầm tích	Nghêu lựa	Sò lông	Điệp quạt
1	Bình Thuận:						
	- Trong sông	88	79	44	-	-	-
	- Ven biển	208	104	68	162	140	130
2	Quảng Ninh	96	48	28	60	60	60
3	Kiên Giang	96	48	28	54	54	-

Một số hóa chất cơ bản: Cd^{2+} (1.000 mg/l), H_2SO_4 , HNO_3 ,... của Mecrk, các hóa chất, dụng cụ phân tích các thông số môi trường;

Tảo chaetoceros với mật độ 1 - 5 triệu tb/l;

Sử dụng các mẫu chuẩn MESS-3, DOLT-5 để đánh giá hiệu suất thu hồi, độ chính xác của quá trình phân tích Cd trong trầm tích và trong ĐVTMHHMV. Kết quả phân tích mẫu chuẩn đảm bảo yêu cầu tin cậy của phương pháp phân tích:

Đối với mẫu thêm chuẩn có độ thu hồi (Rev%) nằm trong khoảng từ 82,3 - 109,6%;

Đối với mẫu chuẩn (CRM) MESS-3 giá trị chứng nhận là $0,24 \pm 0,01$ mg/kg, giá trị phân tích đạt là $0,22 \pm 0,03$ mg/kg;

Đối với mẫu chuẩn (CRM) DOLT-5 giá trị chứng nhận là $14,5 \pm 0,6$ mg/kg, giá trị phân tích đạt là $13,9 \pm 0,8$ mg/kg;

Thiết bị chính để thực hiện phân tích mẫu là hệ thống máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Spectr AA 220 Varian của Úc (gồm cả hệ thống hoá hơi VGA 77 và lò graphít GTA 110); máy cực phổ VA 797; thiết bị ICP/MS NexION 2000B của hãng PerkinElmer; thiết bị vô cơ mẫu Teflon và lò vi sóng MULTIWAVE PRO hãng Anton Paar chuyên dụng chịu áp suất và nhiệt độ cao,...

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

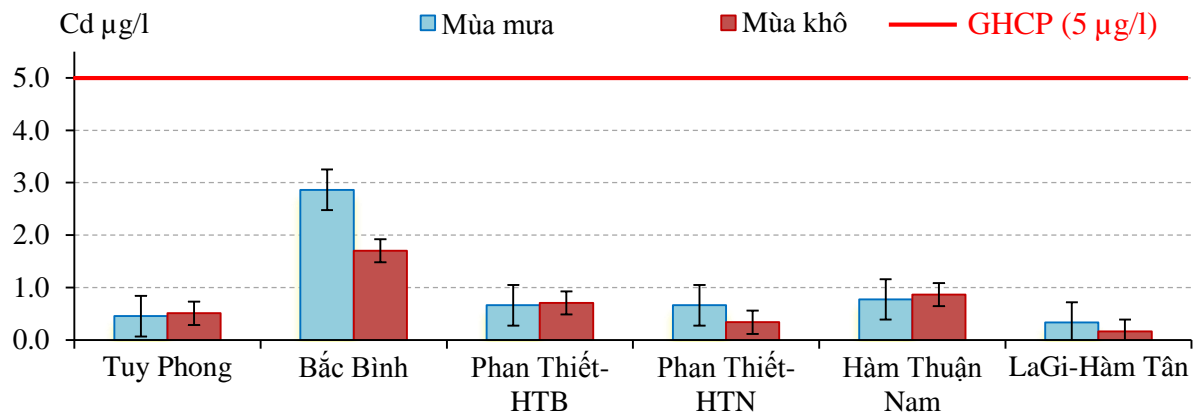
3.1. Nghiên cứu sự biến động và mối liên hệ hàm lượng Cd trong các hợp phần môi trường vùng ven biển tỉnh Bình Thuận

3.1.1. Hàm lượng Cd trong môi trường nước

• Hàm lượng Cd trong nước sông

Tại khu vực trong sông, cửa sông ở khu vực vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, ghi nhận hàm lượng Cd hòa tan trong nước phổ biến ở mức từ lượng vết đến 3,62 $\mu\text{g/l}$, ngoại trừ một số kết quả bất thường ghi nhận được ở gần các khu vực khai khoáng ở Suối Nhum thuộc huyện Hàm Thuận Nam và một số điểm tại kênh thoát nước, khu khai khoáng thuộc huyện Bắc Bình. Hàm lượng Cd trung bình mùa mưa đạt 0,65 $\mu\text{g/l}$ và 0,70 $\mu\text{g/l}$ trong mùa khô, khác nhau không lớn. So sánh với GHCP cột A1 (5 $\mu\text{g/l}$) theo QCVN 08-MT:2015/BTNMT, hàm lượng Cd quan trắc được tại các khu vực còn ở mức thấp hơn GHCP.

Theo các sông nghiên cứu ở các vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, hàm lượng Cd trong nước sông ở Bắc Bình cao nhất, tiếp đến là sông ở vùng Hàm Thuận Nam, Phan Thiết - Hàm Thuận Bắc, Phan Thiết - Hàm Thuận Nam, Tuy Phong, và thấp là vùng La Gi - Hàm Tân (Hình 3.1).



Hình 3.1. Hàm lượng Cd ($\mu\text{g/l}$) trong nước sông ở khu vực ven biển tỉnh Bình Thuận

Kết quả khảo sát hiện trường cho thấy, khu vực huyện Bắc Bình đã và đang có hoạt động khai khoáng, có thể là nguồn gây gia tăng Cd trong vào môi trường nước, vấn đề này cần có nghiên cứu đánh giá thêm.

• Hàm lượng Cd trong nước biển

Hàm lượng Cd trong nước biển quan trắc được ở các điểm nghiên cứu ven biển Bình Thuận trong các năm 2013 - 2016 lớn nhất đạt 2,86 $\mu\text{g/l}$. Như vậy, các giá trị Cd trong nước biển quan trắc được đều thấp hơn GHCP (5 $\mu\text{g/l}$) theo QCVN 10-MT :2015/BTNMT. Hàm lượng Cd trong nước biển ở vùng ven biển thấp hơn nhiều

so với trong nước sông. Hàm lượng Cd tại tầng mặt (0,308 $\mu\text{g/l}$) cao hơn tầng đáy (0,283 $\mu\text{g/l}$) - (Bảng 3.1).

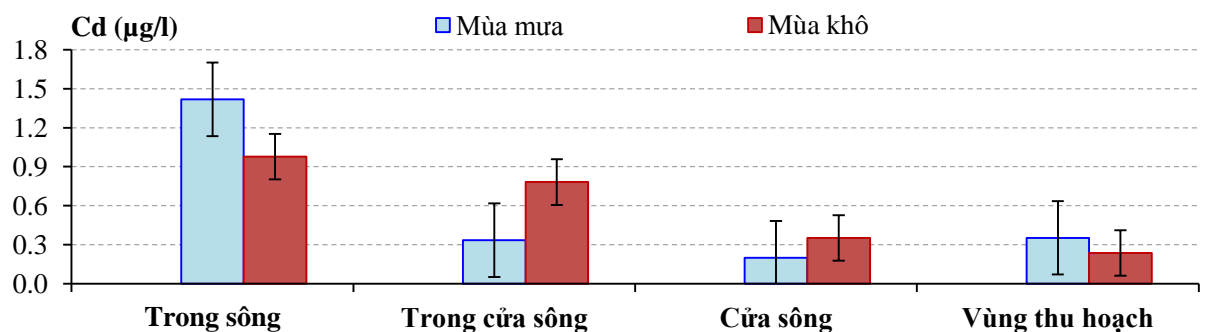
Theo mùa, hàm lượng Cd ghi nhận được trong mùa mưa (0,354 $\mu\text{g/l}$) cao hơn mùa khô (0,238 $\mu\text{g/l}$) - (Bảng 3.1). Điều này có thể sự đặc trưng của vùng biển ven bờ trong mùa mưa, tiếp nhận lượng lớn nước từ lục địa cùng với các chất ô nhiễm theo hệ thống các sông đưa ra vùng ven biển.

Bảng 3.1. Hàm lượng Cd ($\mu\text{g/l}$) trong nước biển ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, Kiên Giang và tỉnh Quảng Ninh

Vùng	Mùa	Hàm lượng Cd ($\mu\text{g/l}$)		
		Tầng mặt	Tầng đáy	Trung bình
Bình Thuận	Mùa mưa	0,360	0,347	0,354 \pm 0,274
	Mùa khô	0,256	0,219	0,238 \pm 0,236
	Trung bình	0,308 \pm 0,242	0,283 \pm 0,225	0,296 \pm0,252
Kiên Lương - Kiên Giang		0,321 \pm 0,285	0,364 \pm 0,322	0,343 \pm0,351
Vân Đồn - Quảng Ninh		0,422 \pm 0,111	0,395 \pm 0,288	0,409 \pm0,294

Kết quả phân tích Cd trong nước ghi nhận được ở vùng Bình Thuận thấp hơn so với vùng Kiên Lương - Kiên Giang và thấp hơn nhiều so với vùng Vân Đồn - Quảng Ninh (Bảng 3.1). Điều này có thể do ảnh hưởng đặc trưng điều kiện thủy lý, thủy hóa và thủy sinh của vùng biển, vấn đề này sẽ được đánh giá, thảo luận thêm cùng với cả biến động Cd trong TTLL&SVPD và trong môi trường trầm tích ở phần sau để có nhận định rõ hơn. So với vùng ven biển khác, hàm lượng Cd phân tích được ở vùng ven biển Bình Thuận cũng ở mức thấp hơn so với vùng ven biển Hải Phòng. Kết quả nghiên cứu của Nguyễn Công Thành (2013) ghi nhận Cd ở vùng cửa sông Bạch Đằng trong mùa mưa (đạt 0,55 $\mu\text{g/l}$) cao hơn trong mùa khô (0,48 $\mu\text{g/l}$) [120]; kết quả quan trắc ở vùng biển Tây Nam Bộ cũng có xu hướng tương đồng [137].

Nhìn chung, hàm lượng Cd hòa tan trong nước có xu hướng phân bố giảm dần từ trong sông ra vùng nuôi/vùng thu hoạch ven biển, đều thể hiện xu hướng phân bố này trong cả hai mùa mưa và mùa khô (Hình 3.2).



Hình 3.2. Hàm lượng Cd ($\mu\text{g/l}$) trong nước sông và nước biển theo các khu vực ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận

Bảng 3.2. Giá trị các thông số môi trường nước cơ bản ở các sông của Bình Thuận

Khu vực khảo sát	Nhiệt độ (°C)		Độ muối (‰)		DO (mg/l)		pH
	M. mưa	M. khô	M. mưa	M. khô	M. mưa	M. khô	
Trong sông	29,8	32,1	1,3	4,0	5,72	5,79	7,34 - 7,45
Trong cửa sông	30,2	31,8	9,1	17,8	5,53	6,31	7,27 - 7,46
Cửa sông	29,7	31,4	13,8	27,3	6,02	5,87	7,73 - 7,74
Vùng ven biển	29,8	30,8	27,0	32,2	6,22	6,07	7,78 - 8,03

Trị số pH có xu hướng tăng dần từ trong sông ra khu vực cửa sông và vùng ven biển, cùng với sự tăng của pH, hàm lượng Cd hòa tan trong nước giảm, khả năng phân ly kim loại trong nước tăng liên kết với các dạng vật chất lơ lửng tạo phức bền hơn trong nước biển. Mặt khác, trong nước biển tồn tại một hàm lượng lớn các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} cùng các thành phần humic chứa các gốc phenol-OH, axit -COOH mang điện tích âm kết hợp với các ion kim loại nặng tự do.

Tại các sông và cửa sông ở ven biển ở Bình Thuận, các thông số môi trường nước cơ bản có sự khác nhau lớn giữa không gian, thời gian và địa điểm thu mẫu. Nhiệt độ nước mặt trung bình mùa mưa đạt 29,8 °C và mùa khô đạt 32,1°C; độ mặn biến động từ 1,1 đến 32,2‰. Nhìn chung, hàm lượng DO và pH nước quan trắc được đều nằm trong khoảng GHCP theo QCVN 08-MT:2015 (DO>5 mg/l; pH = 6 - 8,5): DO dao động từ 5,5 đến 6,03 mg/l; pH dao động từ 5,23 đến 8,51, cục bộ một số điểm có trị số pH thấp như điểm thu mẫu ở Suối Nhum (6,76), Bắc Bình (5,23 và 5,73).

Theo không gian, độ muối và pH trong nước biến động có xu hướng tăng dần từ trong sông ra vùng nuôi/khai thác ven biển. Theo địa điểm thu mẫu, độ pH và độ muối của mỗi khu vực cũng rất khác nhau. Cùng là khu vực gần cửa sông, ở Tuy Phong, Phan Thiết - Hàm Thuận Nam, LaGi có độ mặn dao động từ 9,6 đến 22,0‰; nhưng ở khu vực Bắc Bình, Phan Thiết - Hàm Thuận Bắc có độ muối chỉ dao động từ 0,6 đến 7,5‰. Theo thời gian, các yếu tố như nhiệt độ, pH, độ muối, DO có xu hướng mùa khô cao hơn mùa mưa.

Ở vùng ven biển, độ muối tại tầng mặt biến động từ 28,6 - 29,7‰, trung bình 29,1‰ và ở tầng đáy là 30,3 - 32,2‰, trung bình 31,2‰. Theo mùa, các thông số môi trường cơ bản biến động trong mùa khô cao hơn mùa mưa, ngoại trừ thông số DO. Khoảng biến động của hàm lượng DO và pH đều nằm trong khoảng GHCP theo QCVN 10-MT:2015/BTNMT.

3.1.2. Hàm lượng Cd trong trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du

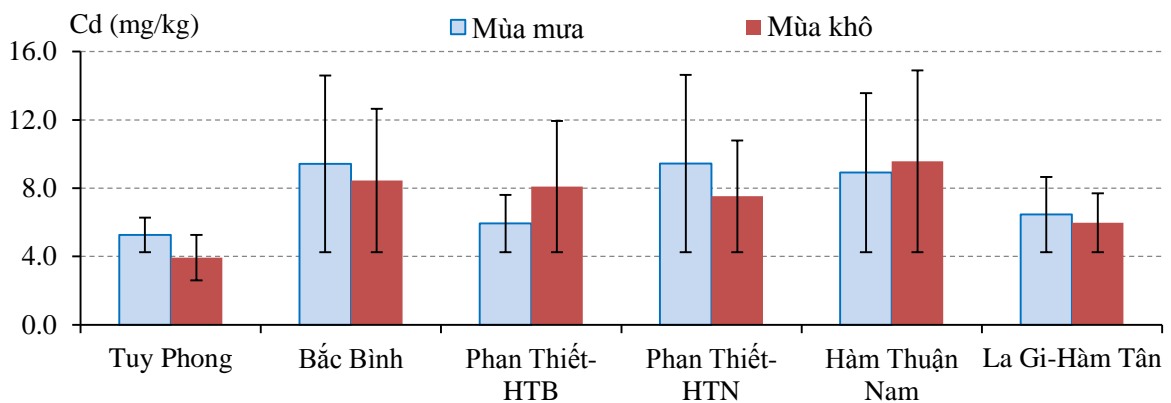
Việc quan trắc, đánh giá hàm lượng Cd trong trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du (TTLL&SVPD) rất quan trọng trong giám sát chất lượng an toàn thực phẩm đối với vùng nuôi/thu hoạch ĐVTMNMV. Bởi đây là hợp phần môi trường ven biển của

vùng nuôi/khai thác, nhưng cũng vừa là nguồn thức ăn của ĐVTMHHMV. Trong khi đó, nguồn thức ăn này rất dễ bị nhiễm các KLN với lượng rất cao, bởi quá trình liên kết giữa các ion kim loại mang điện tích dương và những hạt có điện tích âm, tạo thành phức kim loại- trầm tích lơ lửng, vấn đề này tiềm ẩn nguy cơ tích tụ các KLN ở mức không đảm bảo an toàn thực phẩm. Khoảng kích thước các hạt trầm tích lơ lửng trong môi trường càng nhỏ thì lượng KLN hấp phụ càng lớn [4]. Tuy nhiên, công tác giám sát, đánh giá hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD ở vùng nuôi/thu hoạch ĐVTMHHMV, cũng như vùng ven biển chưa được thực hiện tương xứng. Vấn đề này cần được nghiên cứu, đánh giá thêm để phục vụ hiệu quả chương trình giám sát an toàn thực phẩm đối với ĐVTMHHMV, cũng như công tác cảnh báo môi trường.

• Hàm lượng Cd trong trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du ở các sông

Kết quả phân tích tại khu vực trong sông, vùng cửa sông của Bình Thuận cho thấy hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD khá cao, các giá trị quan trắc được dao động từ 1,08 - 26,97 mg/kg. Trong mùa khô, sự tích tụ kim loại Cd trong TTLL&SVPD không khác nhiều so với mùa mưa. Nhìn chung, phân bố Cd trong TTLL&SVPD có xu hướng tăng dần từ trong sông ra vùng cửa sông, tăng theo xu thế của độ muối.

Theo hệ thống các sông ở các khu vực vùng thu hoạch của tỉnh Bình Thuận, Cd thường ghi nhận có hàm lượng cao ở vùng Hàm Thuận Nam, Phan Thiết-Hàm Thuận Nam và Bắc Bình. Theo mùa, hàm lượng Cd có sự chênh lệch giữa hai mùa mưa và mùa khô không lớn; phân bố hàm lượng Cd quan trắc được trong mùa mưa và mùa khô ở các khu vực khá phức tạp, có sự khác biệt giữa các khu vực và không thể hiện rõ xu hướng (Hình 3.4).



Hình 3.4. Hàm lượng Cd (mg/kg) trong TTLL&SVPD ở các sông theo các huyện ven biển Bình Thuận

• Hàm lượng Cd trong trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du ở vùng ven biển

- *Hàm lượng chất rắn lơ lửng (TSS)*: Hàm lượng TSS ở 3 vùng ven biển khá cao và biến động thể hiện rõ phân bố theo mùa mưa cao hơn so với mùa khô. Tuy

nhiên, mức độ chênh lệch theo mùa và theo tầng không lớn, thể hiện đặc trưng của vùng biển ven bờ (Bảng 3.3).

Bảng 3.3. Giá trị trung bình của hàm lượng TSS (mg/l) ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận

Mùa	Tầng mặt	Tầng đáy	Trung bình
Mùa mưa	50,5	46,2	48,4
Mùa khô	43,7	42,3	43,0
Trung bình	47,1 ±21,3	44,3 ±22,5	45,7 ±21,9

Hàm lượng TSS ở vùng Vân Đồn - Quảng Ninh hầu hết đều nằm trong khoảng GHCP (50 mg/l) theo QCVN 10-MT :2015/BTNMT, ngoại trừ một số lượt quan trắc các tháng mùa mưa có hàm lượng cao hơn. Đối với vùng ven biển Bình Thuận và Kiên Giang, hàm lượng TSS cao hơn nhiều so với Quảng Ninh, đặc biệt trong các tháng mùa mưa. Hàm lượng TSS trung bình ở thời điểm nước ròng cao hơn thời điểm nước lớn, nhất ở vùng Bình Thuận (NL: 30,4 mg/l, NR: 50,3 mg/l) và Kiên Giang (NL: 39,5 mg/l, NR: 49,9 mg/l). Với đặc tính sinh học là ăn lọc thụ động của ĐVTMHSV, đây chính là nguồn thức ăn của chúng. Tuy nhiên, các chất ô nhiễm dạng ion trong môi trường nước như KLN có khả năng cộng kết, hấp phụ tốt với trầm tích lơ lửng [140], điều này lại tiềm ẩn nguy cơ gây tích lũy trong cơ thể ĐVTMHSV.

- Kết quả phân tích hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD:

Kết quả phân tích hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD ở vùng nghiên cứu rất cao và biến động lớn, cao gấp 10 nghìn lần so với môi trường nước và khoảng hơn 6 lần so với hàm lượng trong trầm tích đáy. Các giá trị quan trắc được Cd trong TTLL&SVPD phổ biến biến động trong khoảng từ 0,15 - 88,66 mg/kg, trung bình 11,32 mg/kg. Ngoại trừ, bắt gặp một số đợt thu mẫu tại một số điểm đột biến có hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD rất cao (trên 100 mg/kg thậm chí lớn nhất đạt 551,2 mg/kg); các giá trị bất thường này chỉ bắt gặp chủ yếu vào tháng 7 đến tháng 10, đây là những tháng chính mùa mưa ở khu vực Nam Bộ.

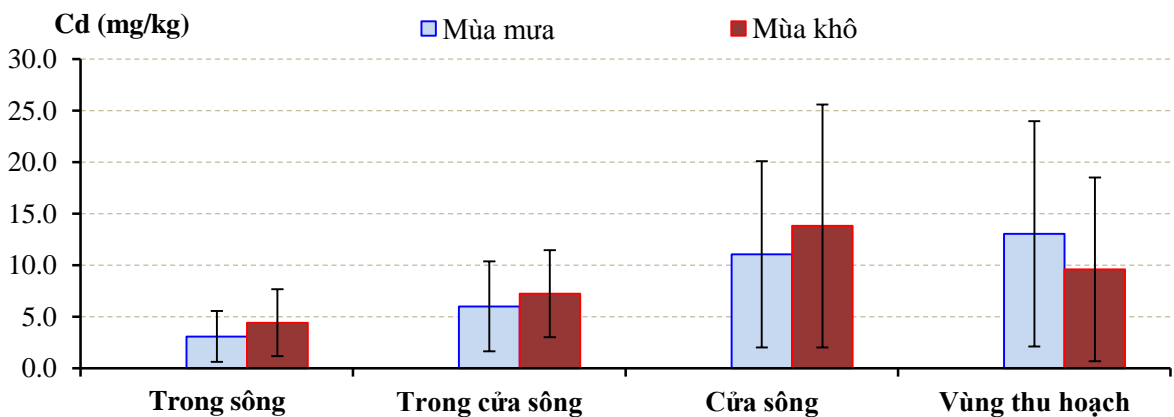
Theo mùa, hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD ở vùng thu hoạch ĐVTMHSV của Bình Thuận đều thể hiện phân bố trong các tháng mùa mưa (13,08 mg/kg) cao hơn mùa khô (9,55 mg/kg) với $p < 0,05$. So với phân bố trong sông, phân bố Cd trong TTLL&SVPD ở vùng ven biển thể hiện rõ chênh lệch giữa mùa mưa cao hơn mùa khô. Xu hướng phân bố Cd trong TTLL&SVPD này cũng tương đồng với phân bố ở vùng ven biển của Kiên Lương - Kiên Giang và Vân Đồn - Quảng Ninh (Bảng 3.4). Hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD tại thời điểm nước ròng (trung bình 12,78 mg/kg) cao hơn nhiều nước lớn (trung bình 9,85 mg/kg).

Bảng 3.4. Hàm lượng Cd (mg/kg) trong TTLL&SVPD ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, Kiên Giang và tỉnh Quảng Ninh

Vùng	Khu vực	Hàm lượng Cd (mg/kg)		
		Mùa mưa	Mùa khô	Trung bình
Bình Thuận	Tuy Phong	15,05 ±9,79	11,39 ±10,01	13,22 ±10,14
	Phan Thiết	13,78 ±10,04	9,158 ±8,13	11,45 ±10,23
	La Gi	10,42 ±9,80	8,096 ±6,20	9,36 ±9,21
	Trung bình	13,08 ±10,94	9,55 ±8,92	11,32 ±11,06
Kiên Lương - Kiên Giang		9,73 ±7,25	7,70 ±6,16	8,17 ±7,52
Vân Đồn - Quảng Ninh		7,65 ±5,14	7,20 ±4,98	7,43 ±5,91

Theo khu vực, hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD ở vùng ven biển Bình Thuận phân bố cao hơn so với Kiên Lương - Kiên Giang và Vân Đồn - Quảng Ninh. Như vậy, xu hướng phân bố theo không gian của Cd trong TTLL&SVPD ngược lại với phân bố hàm lượng Cd trong môi trường nước ở 3 tỉnh nghiên cứu. Trong vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD ở vùng Tuy Phong cao nhất, tiếp đến là Phan Thiết và thấp nhất là La Gi. Đặc biệt, vùng Tuy Phong và Phan Thiết của Bình Thuận cao hơn nhiều so với vùng Kiên Lương - Kiên Giang và vùng Vân Đồn - Quảng Ninh (Bảng 3.4), đây là cơ sở góp phần để đánh giá mức độ tích tụ Cd cũng như mối liên hệ với sự tích tụ Cd trong nghêu lùa, sò lông và điệp quạt ở các vùng nghiên cứu.

Phân bố không gian từ trong sông ra vùng cửa sông và vùng ven biển cho thấy, Cd trong TTLL&SVPD có xu hướng phân bố tăng dần từ trong sông ra vùng cửa sông và giảm nhẹ ở vùng vùng thu hoạch, sự sai khác có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$) chỉ thể hiện giữa 2 khu vực là trong sông và khu vực ven biển (Hình 3.5, Hình 3.6). Xu hướng phân bố Cd trong TTLL&SVPD này ngược lại với phân bố Cd trong nước.



Hình 3.5. Phân bố hàm lượng Cd (mg/kg) trong TTLL&SVPD từ trong sông ra vùng ven biển tỉnh Bình Thuận

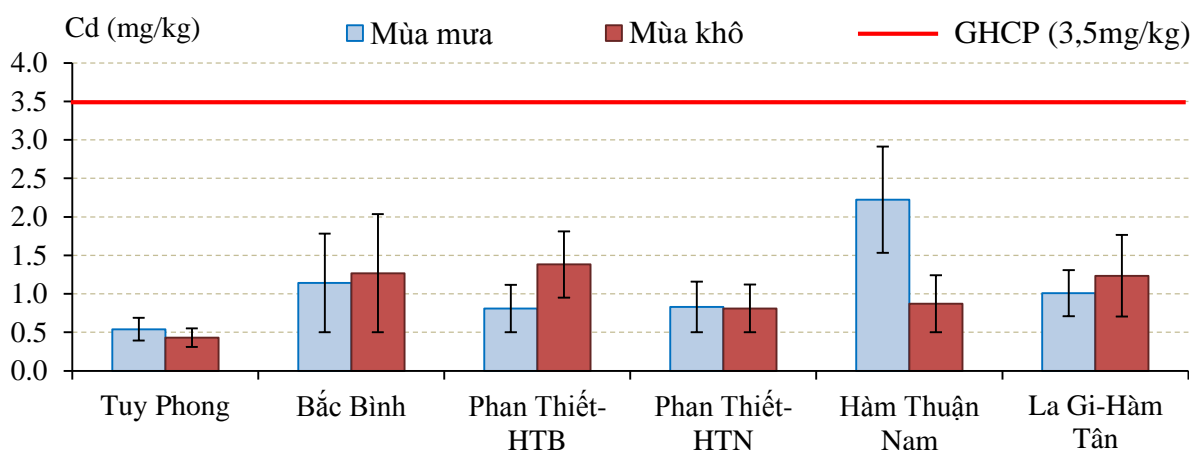
tích âm. Theo nghiên cứu của Helmers (1994), nếu pH thấp, Cd trong nước tồn tại ở dạng ion Cd^{2+} và ngược lại ở pH cao tồn tại dạng $Cd[(H_2O)_6]^{2+}$ [24]. Các ion KLN tồn tại trong nước sẽ hấp phụ vào bề mặt, tạo liên kết với các chất rắn lơ lửng, mùn bã hữu cơ có kích thước rất nhỏ. Kích thước các hạt trầm tích lơ lửng trong môi trường càng nhỏ thì lượng KLN hấp phụ càng lớn [3, 4, 106]. Từ những cơ sở trên, đã lý giải cho xu hướng phân bố ngược nhau giữa Cd trong môi trường nước và Cd trong TTLL&SVDP theo không gian từ trong sông ra vùng ven biển ở tỉnh Bình Thuận, và hàm lượng Cd trong TTLL&SVDP cao hơn nhiều so với Cd trong môi trường nước.

3.1.3. Hàm lượng Cd trong trầm tích

• Hàm lượng Cd tổng số trong môi trường trầm tích sông:

Hàm lượng Cd phân bố trong trầm tích có sự khác nhau lớn giữa các trạm vị khảo sát, cũng như giữa các sông, các giá trị quan trắc được dao động từ 0,80 đến 2,22 mg/kg, trung bình 1,24 mg/kg vào mùa mưa; từ 0,22 đến 1,38 mg/kg, trung bình 0,96 mg/kg vào mùa khô. So sánh với QCVN 43:2017/BTNMT (đối với trầm tích nước ngọt là 3,5 mg/kg và nước mặn, nước lợ là 4,2 mg/kg), hàm lượng Cd trong trầm tích các sông vẫn trong khoảng GHCP.

Nhìn chung, hàm lượng Cd trong trầm tích vào mùa mưa có xu hướng cao hơn so với mùa khô, ngoại trừ một số khu vực tại Bắc Bình và Phan Thiết - Hàm Thuận Bắc. Hàm lượng Cd trong trầm tích ở khu vực Hàm Thuận Nam, Hàm Thuận Bắc và Bắc Bình thường ghi nhận có hàm lượng cao nhất (Hình 3.8).



Hình 3.8. Phân bố hàm lượng Cd (mg/kg) trong trầm tích theo các khu vực ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận

Theo mặt cắt từ trong sông ra vùng cửa sông, Cd trong trầm tích thể hiện phân bố tăng dần, tương tự như trong TTLL&SVDP, thể hiện sự lắng đọng trầm tích ở vùng cửa sông ven biển do sự thay đổi về điều kiện thủy lý, thủy hóa.

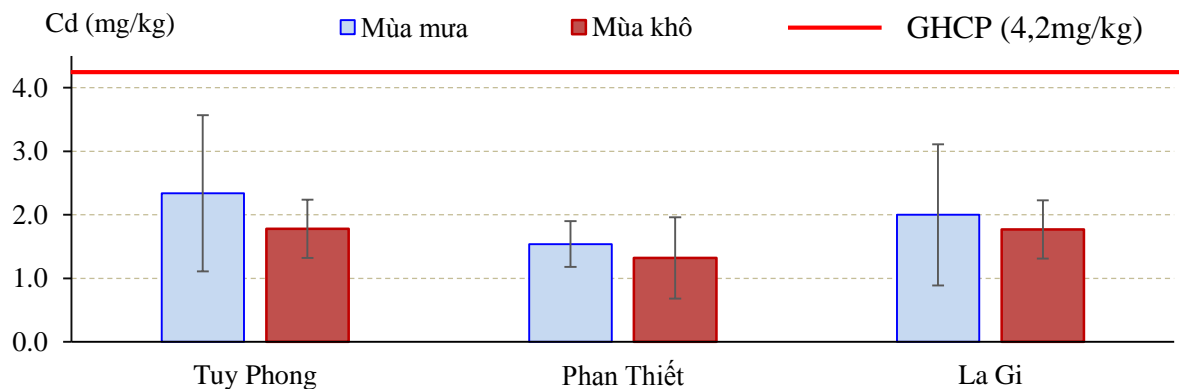
• **Hàm lượng Cd trong môi trường trầm tích vùng ven biển**

Hàm lượng Cd trong trầm tích quan trắc được ở vùng ven biển của Bình Thuận cũng ở mức thấp hơn GHCP (4,2 mg/kg) theo QCVN 43:2017/BTNMT. Giá trị Cd trong trầm tích trung bình đạt $1,79 \pm 1,37$ mg/kg. Theo mùa, nhìn chung hàm lượng Cd trong mùa mưa (trung bình $1,96 \pm 1,25$ mg/kg) cao hơn mùa khô (trung bình $1,62 \pm 0,82$ mg/kg), đều thể hiện ở các khu vực nghiên cứu. So với các vùng ven biển, hàm lượng Cd trong trầm tích ở các vùng ven biển Bình Thuận cao nhất, tiếp đến là vùng Kiên Lương - Kiên Giang, thấp nhất là Vân Đồn - Quảng Ninh (Bảng 3.5).

Bảng 3.5. Hàm lượng Cd tổng số trong môi trường trầm tích ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, Quảng Ninh và Kiên Giang

Vùng ven biển	Hàm lượng Cd (mg/kg)			
	Mùa mưa	Mùa khô	Trung bình	
Bình Thuận	Tuy Phong	$2,34 \pm 1,23$	$1,78 \pm 0,46$	$2,06 \pm 1,28$
	Phan Thiết	$1,54 \pm 0,36$	$1,32 \pm 0,64$	$1,43 \pm 0,71$
	La Gi	$2,00 \pm 1,11$	$1,77 \pm 0,46$	$1,89 \pm 1,21$
	Trung bình	$1,96 \pm 1,25$	$1,62 \pm 0,82$	$1,79 \pm 1,37$
Vân Đồn - Quảng Ninh	$1,06 \pm 0,33$	$0,90 \pm 0,37$	$0,98 \pm 0,41$	
Kiên Lương - Kiên Giang	$1,43 \pm 0,38$	$1,15 \pm 0,29$	$1,29 \pm 0,56$	
GHCP (QCVN 43:2017/BTNMT)	4,2			

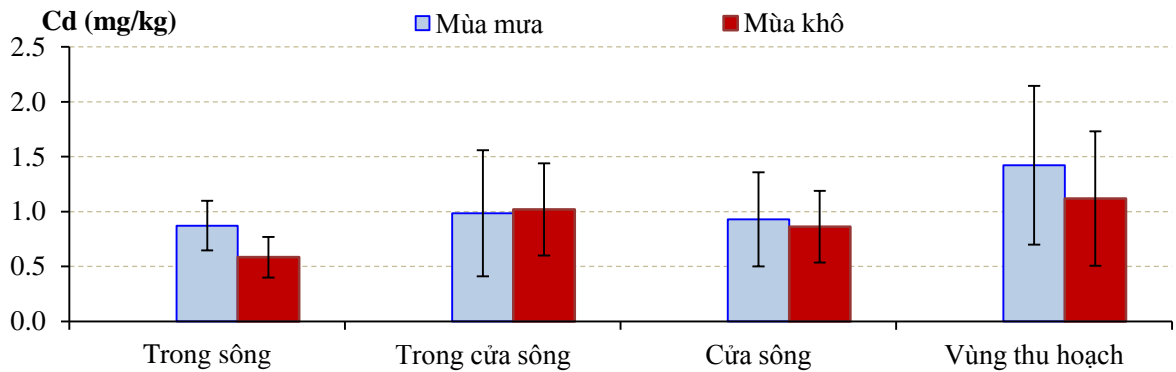
Trong các khu vực vùng ven biển nghiên cứu ở Bình Thuận, hàm lượng Cd trong trầm tích tại khu vực Tuy Phong (trung bình 2,06 mg/kg) và vùng La Gi (1,89 mg/kg) cao hơn khu vực Phan Thiết (trung bình 1,43 mg/kg), với $p < 0,05$. Sự khác nhau về hàm lượng Cd giữa khu vực Tuy Phong và La Gi không lớn (Hình 3.9).



Hình 3.9. Hàm lượng Cd (mg/kg) trong trầm tích theo các khu vực vùng thu hoạch ở Bình Thuận

Phân bố hàm lượng Cd trong trầm tích theo không gian ở vùng ven biển Bình Thuận thể hiện xu tăng dần từ trong sông ra vùng ven biển, điều này thể hiện đặc

trung chung của vùng cửa sông ven biển là nơi tiếp nhận đầu tiên và tích tụ chất ô nhiễm từ lục địa bởi các quá trình lắng đọng và sự thay đổi về điều kiện môi trường [129, 140]. Tuy nhiên, giá trị hàm lượng và mức độ tăng từ trong sông ra vùng cửa sông không lớn, chỉ tăng mạnh ghi nhận ở vùng ven biển (vùng thu hoạch) và không rõ xu hướng như phân bố Cd trong TTL&SVPD. Kết quả phân tích thống kê chi ghi nhận mức độ hàm lượng Cd trong trầm tích ở vùng thu hoạch có sự sai khác có ý thống kê ($p < 0,05$) với vùng trong sông.



Hình 3.10. Biến động hàm lượng Cd (mg/kg) trong trầm tích ở khu vực vùng ven biển Bình Thuận

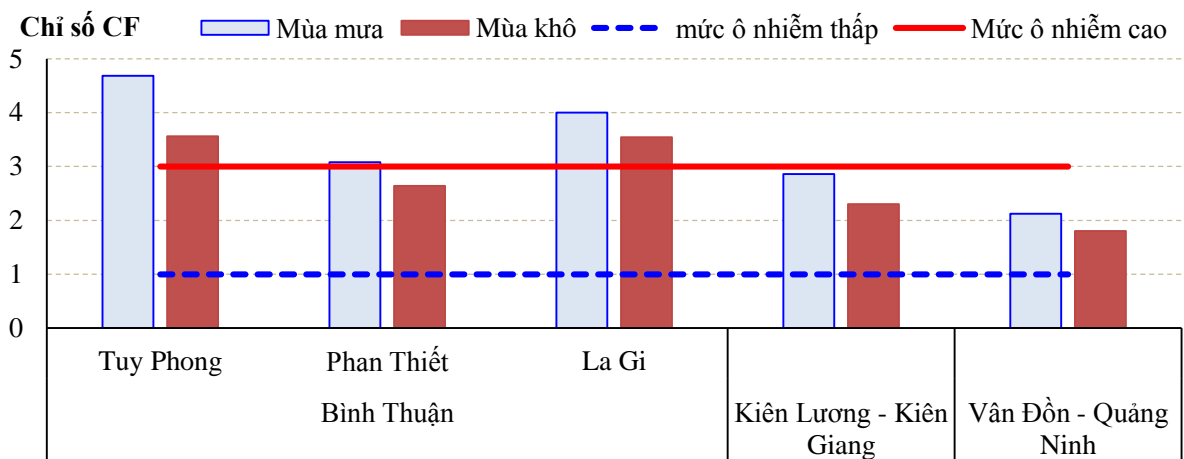
Vùng cửa sông là nơi giao thoa giữa vùng nước mặn và nước lợ, các môi liên kết giữa kim loại và vật chất lơ lửng không ổn định, đồng thời các yếu tố thủy lý, thủy hóa cũng ảnh hưởng lớn đến khả năng liên kết của Cd. Hàm lượng Cd cộng kết, hấp phụ vào trầm tích lơ lửng tốt hơn khi càng tiến ra vùng ven biển và được vận chuyển ra vùng thu hoạch, vùng ven biển [129, 131, 140]. Một trong những yếu tố ảnh hưởng đến hàm lượng Cd tồn tại trong trầm tích đó là thành phần cấp hạt của trầm tích, mùn bã hữu cơ và tỷ lệ của humic và fulvic có mặt trong trầm tích [3, 101, 117]. So với kết quả đánh giá của Lê Trọng Dũng và cộng sự (2019) ở vùng Bến Tre ghi nhận Cd trong trầm tích đạt từ 0,08 - 0,4 mg/kg, trung bình 0,20 mg/kg [29], Nguyễn Công Thành (2012) ở vùng ven biển Hải Phòng đạt từ 0,44 - 1,28 mg/kg, trung bình 0,91mg/kg ở vùng cửa sông Bạch Đằng và trung bình 0,86mg/kg ở vùng cửa sông Văn Úc [120], Hoàng Thị Quỳnh Diệu (2018) ở vùng cửa sông Tiền đạt 0,05 mg/kg, kết quả phân tích Cd trong trầm tích ở vùng ven biển Bình Thuận cao hơn nhiều. Tuy nhiên, so với kết quả nghiên cứu của Jain (2004) đã tổng hợp Cd trong trầm tích ở nhiều khu vực trên thế giới (từ 0,20 - 9,5 mg/kg) [88], hàm lượng Cd trong trầm tích ở Bình Thuận vẫn còn thấp hơn nhiều vùng.

• Đánh giá mức độ ô nhiễm Cd trong môi trường trầm tích vùng ven biển

Tuy hàm lượng Cd trong trầm tích ở các vùng khảo sát, phân tích được đều thấp hơn GHCP (4,2 mg/kg) theo QCVN 43:2017/BTNMT, nhưng đối với sinh vật

cần được đánh giá mức độ, nguy cơ tác động đến thủy sinh vật và sinh vật đáy. Do vậy, luận án sử dụng chỉ số CF để đánh giá mức độ ô nhiễm của Cd trong trầm tích, để có những thông tin sớm về nguy cơ tác động đến sinh vật. Kết quả tính toán mức độ ô nhiễm của hàm lượng Cd trong trầm tích CF theo công thức 2.1 (với Cd vỏ Trái đất lấy là 0,5 mg/kg) cho thấy, mức độ ô nhiễm Cd trong trầm tích ở Bình Thuận ở mức trung bình (CF = 1 - 3) đến khá cao (CF = 3 - 6), giá trị hàm lượng Cd trung bình trong trầm tích ở Bình Thuận đạt ở mức ô nhiễm khá cao. Mức độ ô nhiễm trong mùa mưa cao hơn so với mùa khô. Chỉ số CF trong mùa mưa cao hơn mùa khô có thể được lý giải do với đặc trưng của Bình Thuận là mùa mưa và mùa khô rõ rệt, mùa mưa ảnh hưởng của lượng lớn nước mưa rửa trôi kéo theo chất ô nhiễm (bao gồm cả Cd) theo hệ thống kênh, rạch đưa ra sông và vùng ven biển là nơi tiếp nhận.

Mức độ ô nhiễm Cd trong trầm tích ở Bình Thuận (CF đạt 3,58 - ở mức ô nhiễm khá cao) cao hơn vùng Kiên Giang (CF đạt 2,58 - ở mức ô nhiễm trung bình) và Quảng Ninh (CF đạt 1,96 - ở mức ô nhiễm trung bình) - (Hình 3.11), cao hơn nhiều so với kết quả đánh giá của Magdalena và cộng sự (2021) ở Rożnów có CF là 0,5 [97]. Kết quả này cho thấy, mức độ rủi ro đối với sinh vật của Cd trong trầm tích ở các khu vực của Bình Thuận cao hơn khu vực Kiên Lương - Kiên Giang và Vân Đồn - Quảng Ninh. Đây cũng là cơ sở để đánh giá nguồn gây nhiễm Cd vào cơ thể nghêu lùa ở Bình Thuận, so với nghêu lùa ở vùng Quảng Ninh và Kiên Giang.



Hình 3.11. Chỉ số CF của Cd trong trầm tích ở các khu vực nghiên cứu

• **Các thông số môi trường cơ bản:**

Các thông số môi trường cơ bản (môi trường nền) như thế oxy hóa khử, pH, cấp hạt, đặc biệt là thành phần humic và fulvic có ảnh hưởng đến sự phân bố, mức độ hàm lượng Cd trong trầm tích [3, 37, 101]. Việc đánh giá thêm các yếu tố môi trường cơ bản của trầm tích sẽ có những cơ sở làm sáng tỏ hơn sự phân bố của Cd trong môi trường trầm tích.

Thế oxy hóa khử (Eh) trong trầm tích phản ánh khả năng oxy hóa - khử của các nguyên tố, Eh càng nhỏ tương ứng với giá trị đại số càng lớn thể hiện phản ứng oxy hóa khử của các chất chứa trong đó càng lớn. Sự biến động Eh của trầm tích khu vực cửa sông, ven biển tại Bình Thuận có xu hướng giảm dần từ cửa khu vực trong sông ra vùng ven biển. Trị số Eh dao động từ -163 đến -58 mV vào mùa mưa, từ -187 đến -72 mV trong mùa khô. Nhìn chung, Eh trong mùa mưa thấp hơn mùa khô tại các trạm quan trắc. Tuy nhiên, Eh còn phụ thuộc nhiều vào đặc tính của trầm tích như đã nói ở trên. Mùa mưa thể hiện sự biến động lớn Eh tại các khu vực trong sông và cửa sông, độ chênh lệch lớn tại các trạm khảo sát. Theo kết quả phân tích, khu vực Vân Đồn - Quảng Ninh có giá trị Eh dao động trong khoảng từ -157 đến -100mV, khu vực Phan Thiết dao động từ -172 đến -116 mV, khu vực Lagi dao động từ -104 đến -173 mV, khu vực Kiên Lương dao động -132 đến -79 mV.

Trị số pH dùng để xác định tính axit, kiềm, trung tính của trầm tích, qua đó thể hiện được sự phân bố của các kim loại chứa trong đó. Thế oxy hóa khử chi phối quá trình liên kết của các hạt trầm tích với Cd, trong khi pH và độ mặn ảnh hưởng đến sự ổn định các dạng liên kết, tồn tại của Cd [4, 106]. Trị số pH cũng có sự biến động lớn tại các khu vực sông, cửa sông, ven biển và có xu hướng tăng dần từ trong sông ra vùng ven biển ở Bình Thuận (Bảng 3.6), cùng chiều tăng với hàm lượng Cd. Tại các khu vực này, pH cũng không chênh lệch lớn giữa mùa mưa và mùa khô.

Bảng 3.6. Giá trị pH trong trầm tích ở khu vực vùng ven biển tỉnh Bình Thuận

Khu vực	Khoảng giá trị	
	Mùa mưa	Mùa khô
Trong sông	7,27	7,45
Trong cửa sông	7,54	7,46
Cửa sông	7,73	7,74
Vùng nuôi/khai thác ven biển	7,78	8,03

Tại khu vực Bình Thuận, trị số pH có sự khác nhau giữa các trạm khảo sát, pH trầm tích phổ biến có tính trung tính hoặc kiềm yếu dao động từ 7,05 đến 8,15. Cục bộ một số nơi có trị số pH thấp như cầu Phú Long (6,26), cầu Suối Nhum (6,60), Bắc Bình (6,03), một số nơi khác trị số pH ở mức khá cao như cửa sông Phan Rí (8,78), Hàm Thuận Nam (8,51). Tại khu vực cửa sông và vùng nuôi, trầm tích có tính trung tính hoặc kiềm yếu trị số pH dao động từ 7,07 đến 8,12. Biến động pH trầm tích theo các điểm khảo sát có xu hướng đồng biến với pH nước sông (hệ số $r = 0,55$).

Thành phần humic và fulvic: Trong trầm tích biển thành phần axit humic, Fulvic chủ yếu tồn tại dưới dạng hàm lượng rất nhỏ. Tuy nhiên sự có mặt của chúng cũng

ảnh hưởng đến sự phân bố các dạng kim loại trong trầm tích. Tầm quan trọng lớn của axit humic và fulvic trong sự thay đổi các tính chất hóa học của kim loại dạng vết tạo bởi các liên kết mà chúng tạo ra với kim loại. Nhìn chung, phân bố axit humic và axit fulvic rất khác nhau theo các địa điểm thu mẫu trong vùng thu hoạch. Tuy nhiên, theo kết quả phân tích số liệu axit fulvic và humic trong vùng thu hoạch, khu vực LaGi, Phan Thiết (Bình Thuận) và khu vực Kiên Lương (Kiên Giang) tập trung nhiều địa điểm chứa thành phần humic và fulvic cao. Thành phần humic và fulvic cao trong trầm tích và trầm tích lơ lửng sẽ liên kết cùng với sự tồn tại của ion kim loại nặng gây ra quá trình tích tụ và biến động dạng liên kết, dạng tồn tại của Cd.

Tổng axit humic và fulvic tại Vân Đồn - Quảng Ninh dao động từ 0,011 đến 0,085%, trung bình 0,028%. Khu vực Bình Thuận, tại vùng thu hoạch ở Tuy Phong, tổng axit humic và fulvic trung bình đạt 0,034%; tại vùng thu hoạch ở Phan Thiết trung bình đạt 0,046%; tại La Gi tổng thành phần humic và fulvic đạt 0,038%. Khu vực Kiên Giang, vùng thu hoạch Kiên Lương, axit humic dao động từ 0,004 đến 0,039%, fulvic dao động từ 0,005 đến 0,095%, tổng axit humic và fulvic trung bình đạt 0,039%. Tổng của axit humic và fulvic ở vùng Bình Thuận và Kiên Giang cao hơn so với vùng Quảng Ninh, tương đồng với xu hướng phân bố của Cd trong trầm tích ở 3 vùng biển nghiên cứu này.

- **Như vậy**, hàm lượng Cd quan trắc, phân tích được trong môi trường nước và trầm tích đều ở mức thấp hơn GHCP. Hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD phân tích được rất cao, cao hơn trên 10 nghìn lần so với hàm lượng Cd trong nước và gấp hơn 7 lần so với hàm lượng Cd trong trầm tích. Mức độ hàm lượng Cd ở vùng biển Bình Thuận cao nhất, tiếp đến là vùng Kiên Giang và thấp nhất là vùng Quảng Ninh, ngoại trừ Cd trong môi trường nước có phân bố ngược lại. Theo không gian ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD, trầm tích có xu hướng tăng dần từ trong sông ra vùng cửa sông và vùng ven biển (vùng thu hoạch ĐVTMHHMV), Cd trong nước có xu hướng ngược lại. Nhìn chung, hàm lượng Cd trong các hợp phần môi trường ở thời điểm mùa mưa cao hơn mùa khô. Sự phân bố và biến động của Cd trong môi trường thể hiện mối liên quan đến các thông số môi trường cơ bản (thông số môi trường nền).

3.2. Nghiên cứu dạng liên kết của Cd trong trầm tích

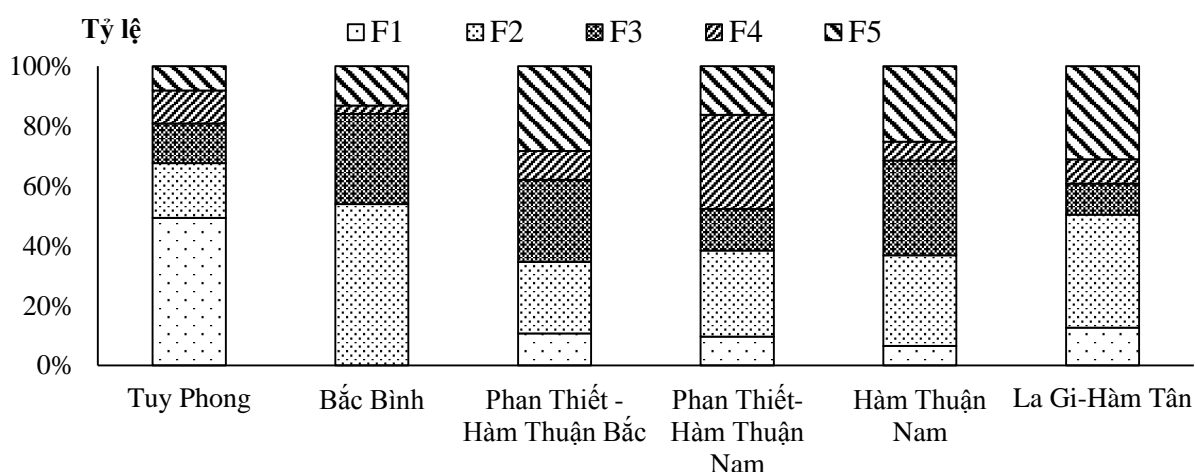
Kim loại trong đất và trầm tích được chia thành 5 dạng chính: Dạng trao đổi, dạng liên kết với cacbonat, dạng hấp phụ trên bề mặt ôxit sắt - mangan, dạng liên kết với các hợp chất hữu cơ và dạng bền nằm trong cấu trúc của trầm tích. Hàm lượng kim loại trong trầm tích rất quan trọng trong việc điều chỉnh khả dụng sinh học đến

các sinh vật trong môi trường. Cd là một kim loại nặng nguy hiểm lâu dài đến sức khỏe và gây hậu quả môi trường nghiêm trọng ngay cả ở mức phơi nhiễm thấp. Độc tính và mức độ ảnh hưởng về sinh học của kim loại không chỉ phụ thuộc hàm lượng tổng của chúng mà còn phụ thuộc vào các dạng hóa học mà chúng tồn tại, gọi là các dạng tồn tại hay nói cách khác là dạng liên kết của kim loại [38, 39, 44].

Trong 5 dạng liên kết của Cd, hai dạng liên kết cần được quan tâm đó là: (1) Dạng trao đổi, Cd trong dạng này liên kết với trầm tích bằng lực hấp phụ yếu trên các hạt. Sự thay đổi lực ion của nước sẽ ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ hoặc giải hấp các kim loại này dẫn đến sự giải phóng hoặc tích lũy kim loại tại bề mặt tiếp xúc của nước và trầm tích; (2) Dạng liên kết với cacbonat, Cd liên kết với cacbonat rất nhạy cảm với sự thay đổi của pH, khi pH giảm thì kim loại tồn tại ở dạng này sẽ được giải phóng khỏi dạng liên kết này. Khi kim loại tồn tại ở dạng trao đổi hoặc cacbonat thì khả năng gây tích lũy sinh học vào sinh vật cao hơn so với kim loại được lưu giữ trong cấu trúc tinh thể của trầm tích [38, 41, 43, 44].

3.2.1. Dạng liên kết Cd trong trầm tích sông và vùng cửa sông

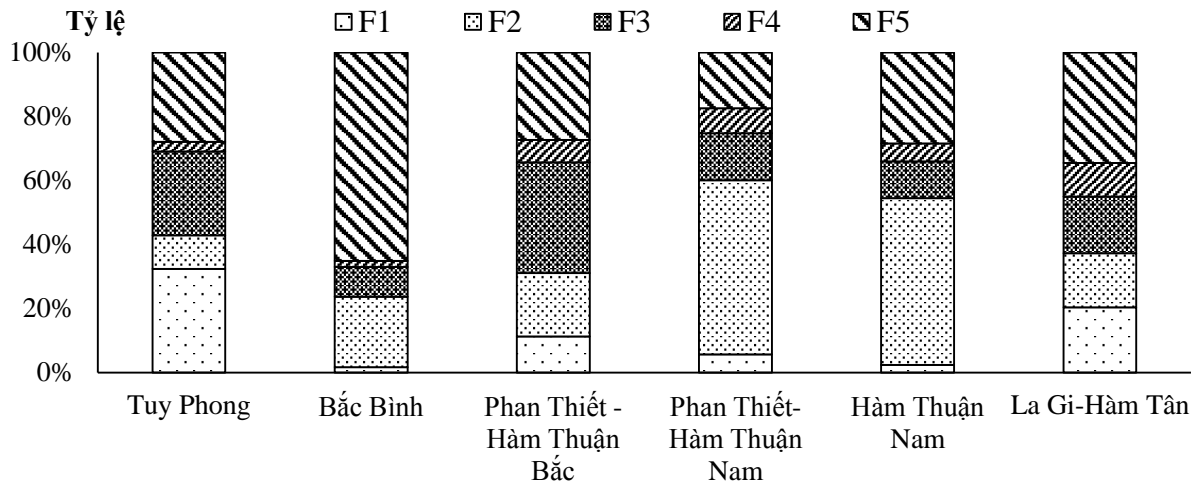
Dạng liên kết của Cd trong trầm tích sông và cửa sông tại các địa điểm thuộc khu vực Bình Thuận, nhận thấy có sự biến đổi theo mùa. Dạng F2 có sự phân bố cao nhất trong trầm tích, sau đó đến dạng F5, F3, F1 và cuối cùng là F4. Phân bố giá trị của các dạng này cũng rất khác nhau giữa các khu vực nghiên cứu. Nhìn chung, dạng tổng của F1 và F2 trong mùa mưa cao hơn mùa khô (Hình 3.12, Hình 3.13). Tỷ lệ F1, F2 cao sẽ có nguy cơ xảy ra quá trình giải phóng Cd từ trầm tích đi vào môi trường nước (làm tăng phát tán Cd gây ô nhiễm môi trường) và tích lũy vào thủy sinh vật.



Hình 3.12. Dạng liên kết Cd (%) trong trầm tích sông và vùng cửa sông ở thời điểm mùa mưa tại các khu vực ven biển của tỉnh Bình Thuận

Kết quả nghiên cứu cho thấy, dạng F2 là dạng biến động nhất so với bốn dạng còn lại. Điều này chứng tỏ liên kết Cd-CaCO₃ trong trầm tích là một liên kết lỏng lẻo

đễ bị biến đổi trong môi trường bởi các yếu tố khí hậu, thời tiết của vùng. Dạng F4 là dạng ổn định nhất, chứng tỏ tại khu vực này chưa có nhiều tác nhân ôxy hóa gây ảnh hưởng tới đời sống sinh vật và môi trường.



Hình 3.13. Dạng liên kết Cd (%) trong trầm tích sông và vùng cửa sông ở thời điểm mùa khô tại các khu vực ven biển của tỉnh Bình Thuận

Kết quả phân tích dạng liên kết Cd tại các địa điểm thuộc khu vực ở Bình Thuận trong mùa mưa cho thấy, tỷ lệ dạng trao đổi (F1) dao động trong khoảng 6,5 - 49,3%, dạng cacbonat (F2) dao động trong khoảng 18,3 - 53,9%, dạng liên kết Fe-Mn ôxít (F3) dao động trong khoảng 10,3 - 31,7 %, dạng liên kết hợp chất hữu cơ (F4) dao động trong khoảng 2,7 - 31,5 %, dạng còn lại (F5) dao động trong khoảng 9,1 - 31,1%. Tỷ lệ các dạng liên kết theo thứ tự: $F2 > F3 > F5 > F1 > F4$.

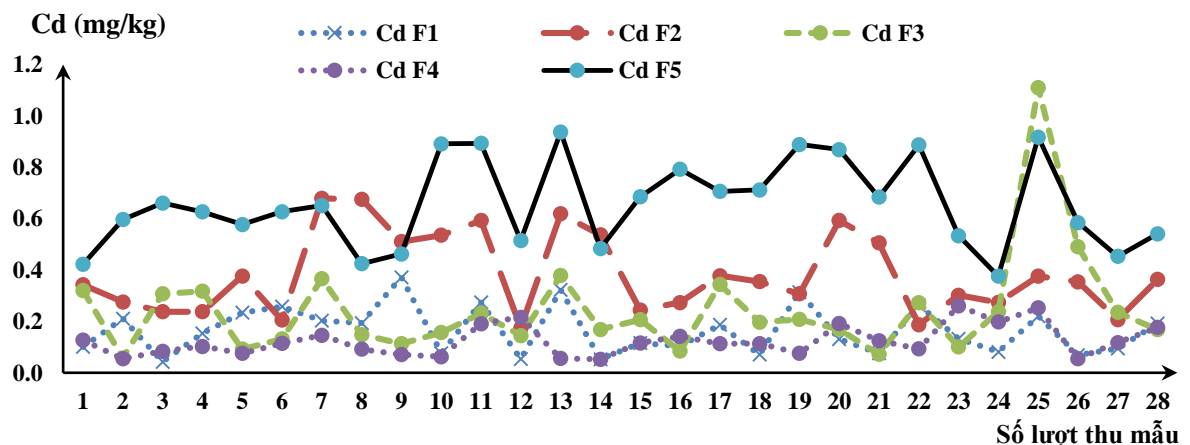
Vào mùa khô, tỷ lệ dạng F1 dao động trong khoảng 1,7 đến 32,4%, dạng F2 dao động trong khoảng 10,5 đến 54,5%, dạng F3 dao động trong khoảng 9,3 đến 34,6%, dạng F4 dao động trong khoảng 1,9 đến 10,5%, dạng F5 dao động trong khoảng 17,4 đến 65,1%. Tỷ lệ các dạng liên kết theo thứ tự: $F5 > F2 > F3 > F1 > F4$. Như vậy, phân bố tỷ lệ các dạng Cd mùa mưa và mùa khô khác nhau, do sự tiếp nhận nguồn trong mùa mưa và điều kiện địa hóa. Tuy nhiên, F2 và F5 chiếm tỷ lệ chủ yếu, tương đồng với nghiên cứu dạng Cd ở sông Cầu của Phạm Thị Thu Hà (2016) [126].

3.2.2. Dạng liên kết của Cd trong trầm tích ở vùng ven biển

Kết quả phân tích các mẫu phân tích trên cả 3 khu vực nghiên cứu ở Bình Thuận cho thấy F5 và F2 có hàm lượng cao nhất, có sự khác nhau giữa 3 khu vực. Hàm lượng Cd ở dạng trao đổi (F1) dao động từ 0,04 đến 0,37 mg/kg, trung bình 0,16 mg/kg; hàm lượng Cd ở dạng cacbonat (F2) dao động từ 0,18 đến 0,68 mg/kg, trung bình 0,35 mg/kg; hàm lượng Cd ở dạng liên kết Fe-Mn oxit (F3) dao động từ 0,06 đến 1,11 mg/kg, trung bình 0,24 mg/kg; Hàm lượng Cd ở dạng liên kết với hợp chất

hữu cơ (F4) dao động từ 0,05 đến 0,26 mg/kg, trung bình 0,12 mg/kg; Hàm lượng Cd ở cặn dư (F5) dao động từ 0,38 đến 0,94 mg/kg, trung bình 0,66 mg/kg.

Nhìn chung, theo kết quả phân tích cho thấy, phần lớn các mẫu phân tích có hàm lượng Cd dạng liên kết cặn dư (F5) chiếm tỷ lệ cao nhất trong số tất cả các dạng liên kết còn lại, ngoại trừ một số mẫu có sự thay đổi về thành phần các dạng khác cao hơn dạng cặn dư. Tiếp đến là hàm lượng Cd ở dạng liên kết cacbonat (F2). Dạng liên kết với hợp chất hữu cơ chiếm tỷ thấp so với các dạng liên kết còn lại. Biến động hàm lượng Cd của 5 dạng liên kết theo các trạm, cũng như thời gian thu mẫu cũng rất khác nhau, thể hiện sự luôn biến đổi chuyển hóa của các dạng liên kết (Hình 3.14, Phụ lục 4). Sự biến động, phân bố khác nhau này do phụ thuộc vào đặc điểm tính chất trầm tích, thành phần cơ giới, cấp hạt, điều kiện nền của trầm tích (pH, Eh), sự tiếp nhận về mức độ và dạng Cd từ lục địa đưa vào vùng, cũng như phụ thuộc vào điều kiện khí tượng hải dương (sóng, dòng chảy, sự lắng đọng và khuếch tán trầm tích) của mỗi vùng thu hoạch ĐVTMHHMV.

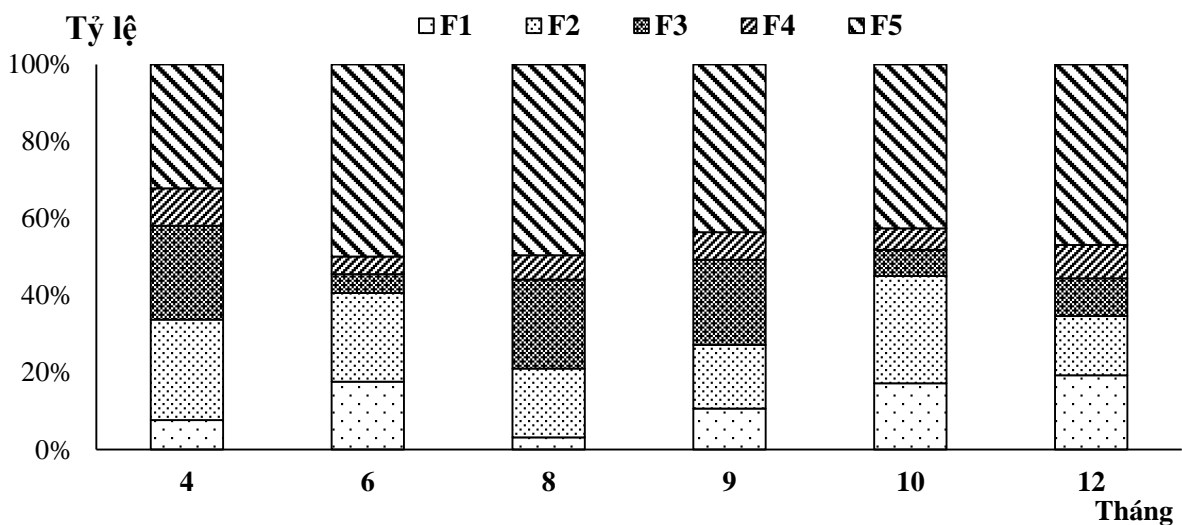


Hình 3.14. Biến động hàm lượng Cd ở các dạng liên kết trong trầm tích vùng ven biển tỉnh Bình Thuận

Dạng F1, F2 đây là những dạng trao đổi, hòa tan dễ bị biến động khi có sự biến đổi về môi trường. Có thể thấy rằng, hai dạng này có sự thay đổi lớn trong các mẫu trầm tích thu thập được. So sánh kết quả phân tích về dạng liên kết của Cd trong một số nghiên cứu có thể thấy hàm lượng Cd trong các dạng liên kết trong trầm tích vùng thu hoạch được nghiên cứu khá tương đồng với nghiên cứu về dạng tồn tại trong trầm tích ở một số khu vực khác trên thế giới: Nghiên cứu của Hoda H.H. Ahdry và cộng sự (2011) nghiên cứu dạng liên kết của Cd trong trầm tích ở phía Tây Bắc biển Đỏ, Egypt ghi nhận được dạng F2 trung bình 0,549 mg/kg; dạng F3 trung bình 0,18 mg/kg; dạng F4 trung bình 0,17 mg/kg; dạng F5 trung bình 0,31 mg/kg [141]; nghiên cứu của Liu và cộng sự (2022) ở vịnh Laizhou (Trung Quốc) cho thấy, F5 lớn nhất, dao động từ 0,658 đến 0,893 mg/kg, F4 dao động từ 0,124 đến 0,397 mg/kg [142].

• *Vùng Tuy Phong - Bình Thuận*

Kết quả phân tích dạng liên kết Cd trong trầm tích tại vùng ven biển (vùng thu hoạch ĐVTMHMV) ở Tuy Phong - Bình Thuận cho thấy, Cd tồn tại ở dạng F1, F2 phân bố chiếm tỷ lệ cao, dao động từ 3 đến 19% đối với dạng F1 và F2 từ 15 đến 28%; dạng F5 dao động từ 32 đến 50%; dạng F4 chiếm tỷ lệ thấp nhất dao động từ 4,6 đến 9,7%; dạng F3 chiếm từ 5 - 24%. Dạng F2 biến đổi mạnh giữa mùa mưa và mùa khô. Tổng hai dạng F1, F2 chiếm tỷ lệ cao, dao động từ 27,1 đến 44,6%, chỉ số RAC ở mức rủi ro trung bình (11 - 30%) đến rủi ro cao (31 - 50%). Theo tháng, tháng 8 và tháng 9 ghi nhận chỉ số RAC ở rủi ro trung bình, các tháng 4, 6, 10, 12 ở mức rủi ro cao - (Hình 3.15).



Hình 3.15. Phân bố các dạng liên kết của Cd trong trầm tích vùng thu hoạch ở vùng Tuy Phong - Bình Thuận

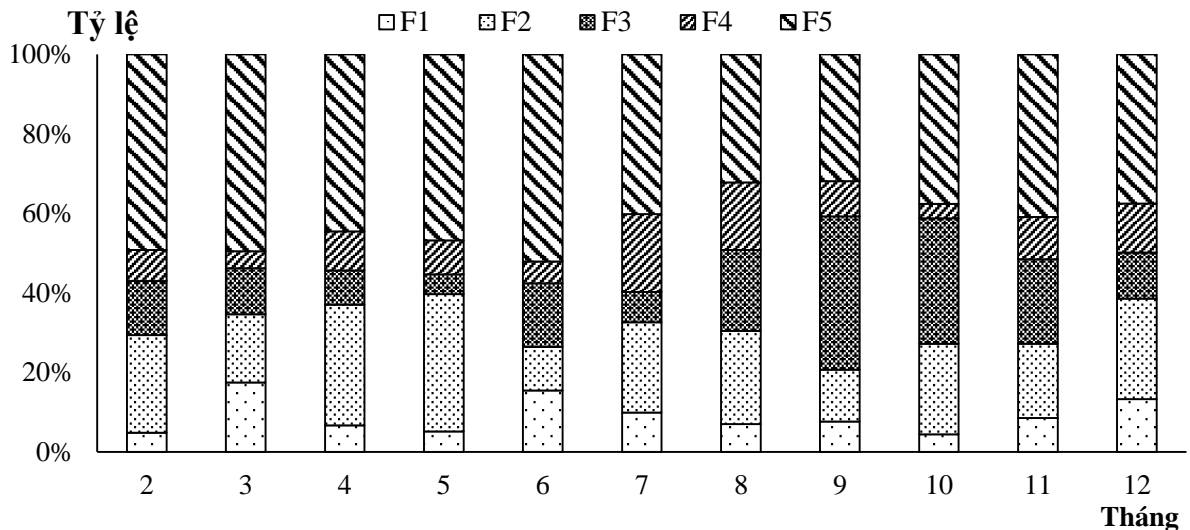
Phân bố dạng liên kết của Cd trong trầm tích của khu vực này theo xu hướng $F5 > F2 > F3 > F1 > F4$ (Hình 3.15). Như vậy, khả năng Cd tách khỏi từ trầm tích (khi có yếu tố thuận lợi) khuếch tán ngược trở lại vào môi trường nước biển phía trên xâm nhập vào sinh vật ở mức cao, đặc biệt trong những tháng mùa mưa.

Như vậy, Cd trong vùng thu hoạch nhuyễn thể hai mảnh vỏ ở Tuy Phong - Bình Thuận có tổng dạng F1 và F2 chiếm tỷ lệ khá cao. Chỉ số RAC ở mức rủi ro cao (31 - 50%) chiếm 4 tháng trong tổng 6 tháng được khảo sát thu mẫu trầm tích ở vùng Tuy Phong - Bình Thuận, điều này thể hiện khả năng rất dễ bị phá vỡ liên kết, giải phóng Cd vào môi trường nước và sinh vật, tiềm ẩn nguy cơ tích lũy trong cơ thể ĐVTMHMV.

• *Vùng La Gi - Bình Thuận*

Tại khu vực La Gi- Bình Thuận, tỷ lệ Cd tồn tại trong trầm tích ở dạng F1 dao động trong khoảng từ 6 đến 20%, dạng F2 dao động trong khoảng từ 10 đến 34%,

dạng F3 dao động trong khoảng từ 5 đến 39%, dạng F4 dao động trong khoảng từ 4 đến 21%, dạng F5 dao động trong khoảng từ 23 đến 46% (Hình 3.16). Dạng F2 ghi nhận ở vùng La Gi cũng khá cao, với xu hướng này, liên kết kim loại ở dạng F2- dạng liên kết yếu có nguy cơ cao giải phóng Cd từ trầm tích vào nước, có thể xâm nhập vào chuỗi thức ăn thông qua chuỗi thức ăn và ảnh hưởng đến chất lượng nước, vấn đề an toàn thực phẩm các sản phẩm ĐVTMHSV, đặc biệt là trong những tháng mùa mưa.



Hình 3.16. Phân bố dạng liên kết của Cd trong trầm tích vùng thu hoạch ở vùng La Gi - Bình Thuận

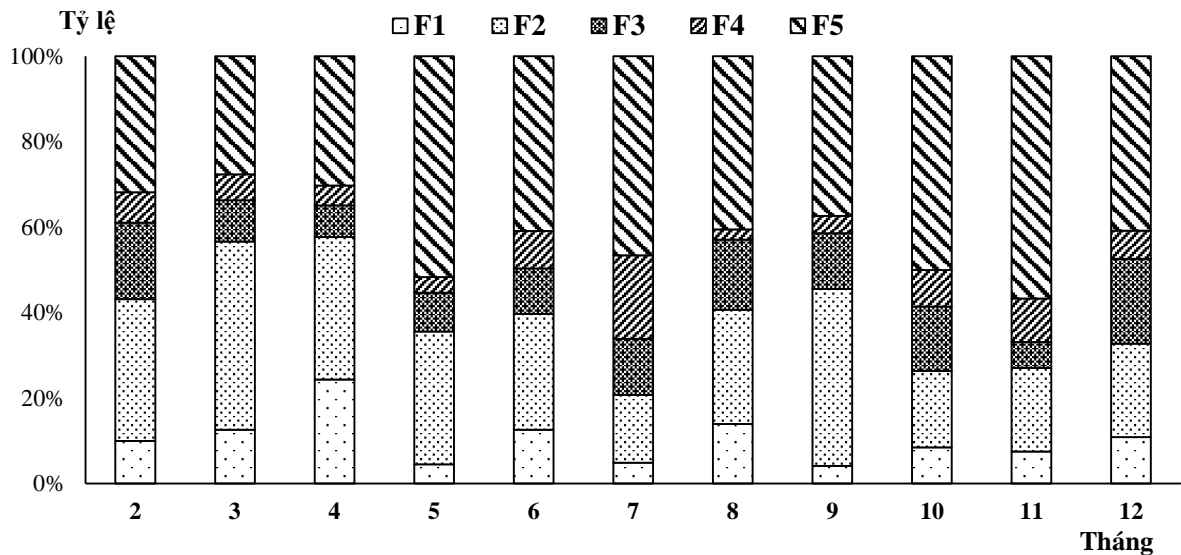
Hàm lượng Cd trong các dạng trầm tích biến đổi như sau: dao động từ 0,07 đến 0,32 mg/kg; dao động từ 0,18 đến 0,5 mg/kg; dao động từ 0,07 đến 1,1 mg/kg; dao động từ 0,05 đến 0,26 mg/kg; dao động từ 0,3 đến 0,91 mg/kg tương ứng với các dạng F1, F2, F3, F4, F5. Nhìn chung, hàm lượng Cd trong dạng cặn dư F5 là cao nhất và ổn định. Tuy nhiên, các dạng khác có sự biến động mạnh, trong đó có dạng F2, F3. Xu hướng biến đổi này do quá trình vận chuyển chất từ khu vực cửa sông ra vùng thu hoạch, quá trình lắng đọng trầm tích kéo theo quá trình vận chuyển các chất ô nhiễm, ảnh hưởng của chế độ thủy triều và dòng chảy đến lớp vật chất trên bề mặt trầm tích. Sự phân bố các dạng liên kết của Cd trong trầm tích khu vực này theo xu hướng $F5 > F2 > F3 > F4 > F1$.

Kết quả tính toán chỉ số RAC với tổng dạng F1 và F2 có tỷ lệ khá cao dao động từ 20,5 đến 39,7%. Chỉ số RAC ở mức độ rủi ro ở mức trung bình đến cao giống với vùng Tuy Phong, tuy nhiên giá trị của chỉ số RAC thấp hơn.

• *Vùng Phan Thiết - Bình Thuận*

Tại khu vực Phan Thiết - Bình Thuận, tỷ lệ Cd tồn tại trong trầm tích ở dạng F1 chiếm tỷ lệ thấp, dao động trong khoảng từ 4 đến 24%, dạng F2 chiếm tỷ lệ cao dao

động trong khoảng từ 22 đến 50%, dạng F3 dao động trong khoảng từ 7 đến 27%, dạng F4 chiếm tỷ lệ thấp nhất, dao động trong khoảng từ 2 đến 19%, dạng F5 dao động trong khoảng từ 16 đến 52% (Hình 3.17). Tuy nhiên, Cd trong trầm tích liên kết với cacbonat (F2) có hàm lượng Cd chênh lệch rất lớn qua các thời điểm (tháng) thu mẫu, cũng như giữa các khu vực nghiên cứu, điều này cho thấy có sự biến động lớn, xảy ra mạnh các phản ứng oxi hóa khử ảnh hưởng đến sự phân bố của Cd trong khu vực này.



Hình 3.17. Phân bố dạng liên kết của Cd trong trầm tích vùng thu hoạch ở vùng Phan Thiết - Bình Thuận

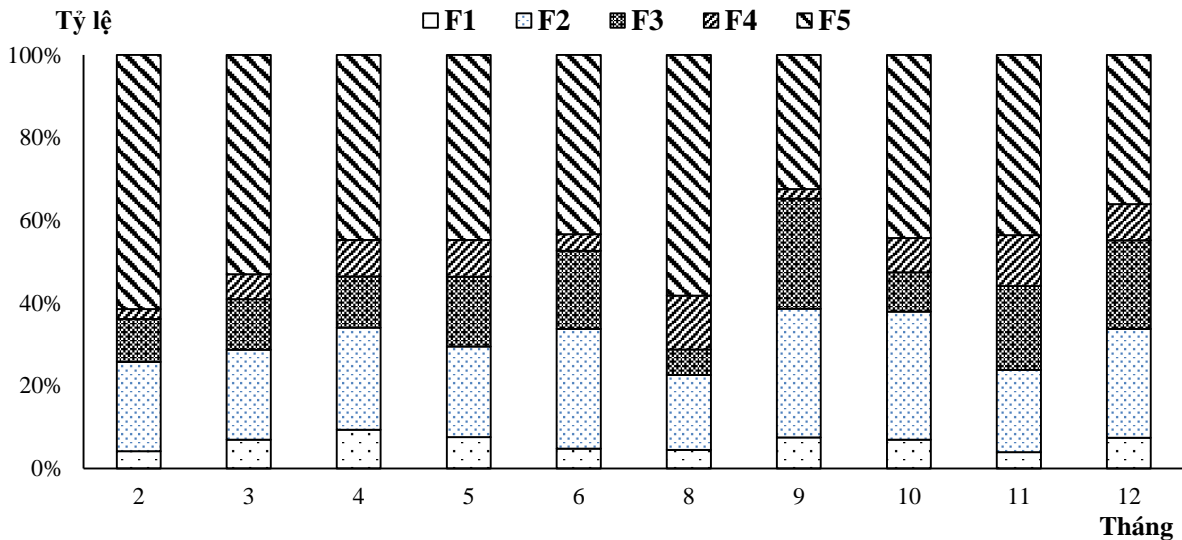
Hàm lượng Cd trong các dạng liên kết ở vùng Phan Thiết - Bình Thuận như sau: F1 dao động từ 0,05 đến 0,37 mg/kg; F2 dao động từ 0,17 đến 0,68 mg/kg; F3 dao động từ 0,08 đến 0,37 mg/kg; F4 dao động từ 0,05 đến 0,21 mg/kg; F5 dao động từ 0,51 đến 0,89 mg/kg. Xu thế phân bố hàm lượng của các dạng liên kết Cd ở Phan Thiết - Bình Thuận cũng theo xu hướng $F5 > F2 > F3 > F1 > F4$ giống với vùng Tuy Phong, nhưng khác thứ tự F4 và F1 so với vùng La Gi.

Nhìn chung, tại khu vực Phan Thiết - Bình Thuận có dạng trao đổi (F1) ở mức thấp, nhưng dạng liên kết với cacbonat (F2) chiếm tỷ cao trong tất cả các đợt thu mẫu. Do đó, lượng Cd tồn tại trong tổng F1 và F2 ở vùng Phan Thiết ở mức rất cao, cao hơn vùng Tuy Phong và La Gi. Trong 3 vùng nghiên cứu ở Bình Thuận, chỉ số RAC ở vùng Phan Thiết (32,6 - 58,4%) cao hơn nhiều so với vùng Tuy Phong và La Gi, ở mức rủi ro cao đến rủi ro rất cao, thể hiện nguy cơ Cd giải phóng từ trầm tích đi vào môi trường nước, vào cơ thể sinh vật là rất lớn.

• Vùng Kiên Lương - Kiên Giang

Tại khu vực Kiên Lương - Kiên Giang, tỷ lệ dạng F1 dao động từ 4 đến 24%, dạng F2 dao động từ 21 đến 34%, dạng F3 dao động từ 9 đến 21%, dạng F4 dao động

từ 2 đến 28%, dạng F5 dao động từ 28 đến 61%. Tại khu vực này, có sự biến động hàm lượng Cd ở các dạng nghiên cứu một cách rõ rệt trong các đợt thu mẫu đặc biệt là hàm lượng Cd dạng F2 tăng mạnh vào những tháng mùa mưa (Hình 3.18).

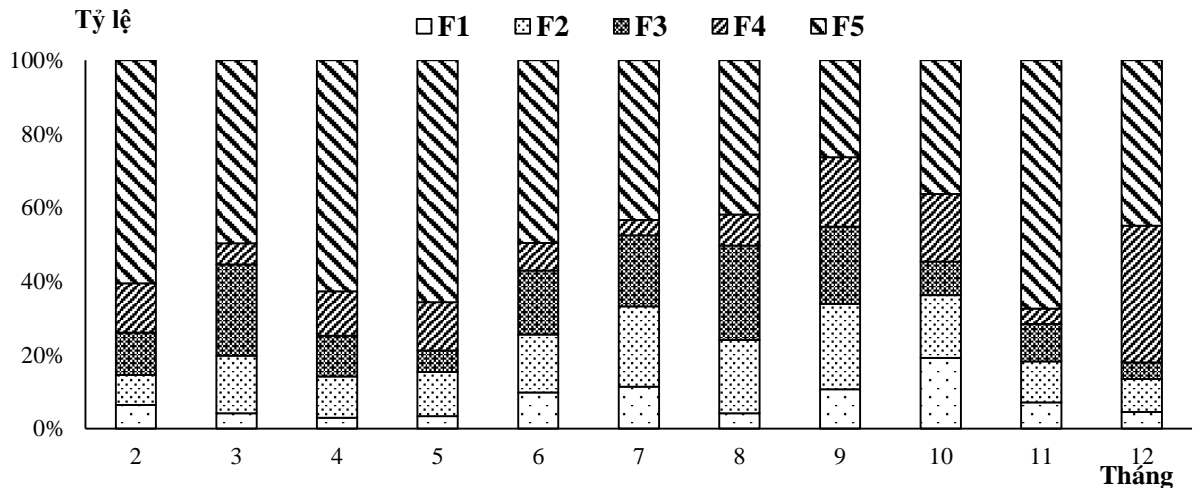


Hình 3.18. Phân bố dạng liên kết của Cd trong trầm tích vùng thu hoạch ở khu vực Kiên Lương - Kiên Giang

Nhìn chung, tại khu vực này sự phân bố dạng liên kết của kim loại Cd theo xu hướng $F5 > F2 > F3 > F4 > F1$, tương đồng xu thế với khu vực Phan Thiết và La Gi - Bình Thuận, khác với xu thế của vùng Tuy Phong - Bình Thuận. Tổng dạng F1 và F2 của Cd trong trầm tích dao động trong khoảng từ 22,4 - 44,0%, thấp hơn so với vùng Tuy Phong và Phan Thiết - Bình Thuận, nhưng tương đồng với vùng La Gi - Bình Thuận. Với xu hướng này, kim loại liên kết ở dạng F2 - dạng liên kết linh động có nguy cơ cao giải phóng Cd từ trầm tích vào nước, theo chuỗi thức ăn xâm nhập vào cơ thể ĐVTMHSV, ảnh hưởng tới chất lượng vệ sinh an toàn thực phẩm, đặc biệt trong những tháng mùa mưa.

• Vùng Vân Đồn - Quảng Ninh

Sự phân bố các dạng của Cd trong trầm tích khu vực Vân Đồn - Quảng Ninh cho thấy, dạng F1 và F2 chiếm tỷ lệ nhỏ nhất, lần lượt dao động trong khoảng từ 4 đến 19% và từ 8 đến 35%, dạng F3 dao động trong khoảng từ 10 đến 26%, dạng F4 dao động trong khoảng từ 4 đến 31% và dạng F5 dao động trong khoảng từ 27 đến 65% chiếm tỷ lệ cao nhất. Như vậy, thứ tự phân bố tỷ lệ các dạng liên kết kim loại Cd tồn tại trong trầm tích tại khu vực này theo thứ tự như sau: $F5 > F2 > F3 > F4 > F1$ (Hình 3.19). Tuy nhiên, dạng F2 (trung bình 18,0%) lớn hơn không nhiều so với dạng F3 (trung bình 16,3%) và F4 (trung bình 15,3%), có sự khác biệt so với các khu vực của Bình Thuận và khu vực Kiên Lương - Kiên Giang.



Hình 3.19. Phân bố các dạng liên kết của Cd trong trầm tích vùng thu hoạch thuộc Vân Đồn - Quảng Ninh

Như vậy, trong trầm tích vùng thu hoạch tại Vân Đồn - Quảng Ninh, chiếm đa phần là sự phân bố của kim loại nặng bền vững chứa trong thành phần khoáng. Khả năng kim loại nặng phá vỡ khỏi liên kết trong trầm tích đi vào trong môi trường nước xảy ra thấp. Tổng dạng liên kết F1 và F2 của Cd ở Vân Đồn - Quảng Ninh dao động từ 13,4 - 42,2%, trung bình 27,4% ở mức thấp hơn 30% - mức rủi ro thấp. Tuy nhiên, với điều kiện nền, thế oxy hóa khử (Eh) thay đổi, chúng dễ dàng bị oxy hóa và gây ô nhiễm thứ cấp với môi trường xung quanh. 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.

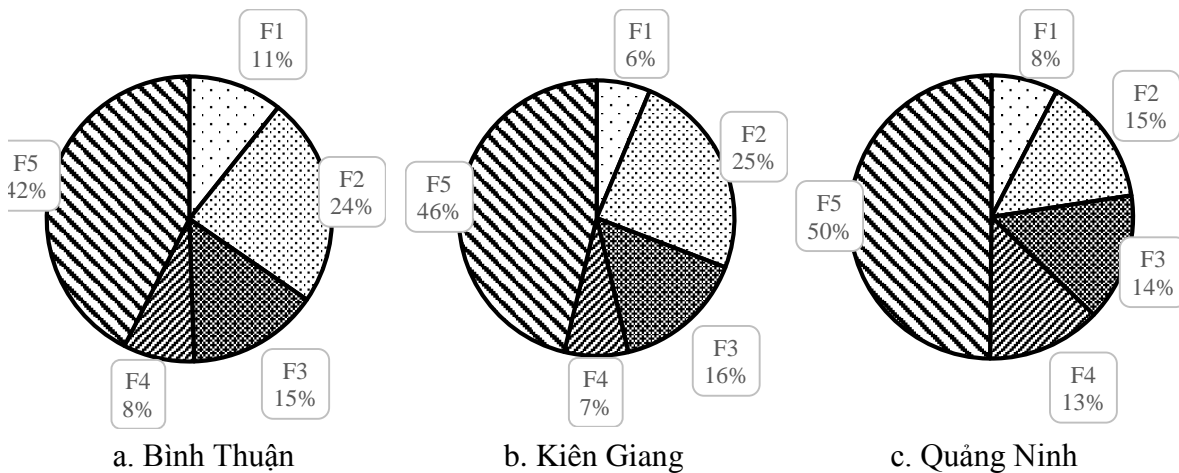
Nhìn chung, phân bố thứ tự các dạng liên kết của Cd ở các khu vực nghiên cứu vùng ven biển của Bình Thuận, Kiên Giang và Quảng Ninh đều có F5 có hàm lượng cao nhất, tiếp đến là F2 và F3, thấp nhất là F1, F4. Trong 5 khu vực điều tra khảo sát, dạng liên kết Cd trong trầm tích vùng biển Tuy Phong ($F5 > F2 > F3 > F1 > F4$) và Phan Thiết ($F5 > F2 > F3 > F1 > F4$) có thứ tự các dạng liên kết của Cd F1 và F4 khác với vùng La Gi ($F5 > F2 > F3 > F4 > F1$), Vân Đồn ($F5 > F2 > F3 > F4 > F1$) và Kiên Lương ($F5 > F2 > F3 > F4 > F1$) - (Bảng 3.7).

Bảng 3.7. Giá trị trung bình của các dạng liên kết Cd ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, Kiên Giang và Quảng Ninh

Vùng ven biển		F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)
Bình Thuận	Tuy Phong	12,6 ±6,4	21,1 ±5,3	15,2 ±8,9	7,0 ±1,9	44,1 ±6,6
	Phan Thiết	10,3 ±5,8	28,4 ±9,3	12,6 ±4,4	7,4 ±4,7	41,3 ±9,3
	La Gi	9,2 ±4,4	22,1 ±6,9	16,9 ±10,4	9,8 ±5,0	42,0 ±6,9
Kiên Lương - Kiên Giang		6,3 ±1,8	24,5 ±4,6	15,5 ±6,4	7,5 ±3,7	46,2 ±9,1
Vân Đồn - Quảng Ninh		7,6 ±4,9	15,0 ±5,2	14,6 ±7,4	13,0 ±9,5	49,8 ±13,1

Nghiên cứu của Hoàng Thị Quỳnh Diệu (2018) về dạng liên kết của Cd ở vùng nuôi nghêu cửa sông Tiền cho thấy, xu hướng phân bố của các dạng liên kết theo thứ tự $F5 > F2 > F1 > F3 > F4$ [127], phân bố này tương đồng với khu vực nghiên cứu ở Bình Thuận, Kiên Giang, Quảng Ninh về thứ tự $F5 > F2$ có tỷ lệ lớn nhất, nhưng khác về thứ tự của F1.

Tuy các khu vực nghiên cứu cùng có thứ tự $F5 > F2 > F3$, nhưng mức chênh lệch giá trị của các dạng liên kết ở các địa điểm cũng rất khác nhau. Chênh lệch giá trị F2 và F3 ở khu vực Quảng Ninh thấp hơn nhiều so với Bình Thuận và Kiên Giang, nhưng chênh lệch giữa F5 và F2 ở vùng Quảng Ninh lại lớn nhất (Hình 3.20).



Hình 3.20. Tỷ lệ các dạng liên kết (%) của Cd trong trầm tích vùng ven biển ở Bình Thuận, Kiên Giang và Quảng Ninh

3.2.3. Mối tương quan giữa các dạng liên kết của Cd trong trầm tích

Kết quả phân tích mối tương quan giữa các dạng liên kết của Cd trong trầm tích và hàm lượng tổng Cd cho thấy, có mối tương quan dương giữa thành phần Cd tổng và các dạng của chúng. Điều này cho thấy, khi hàm lượng Cd tổng tăng thì hàm lượng Cd trong các dạng liên kết trong trầm tích cũng tăng theo. Tuy nhiên, sự tương quan giữa các dạng liên kết với hàm lượng Cd tổng có mức độ khác nhau. Theo kết quả phân tích, hệ số tương quan của các dạng F1, F2, F3, F4, F5 với Cd tổng theo thứ tự như sau $r=0,31$; $r=0,64$; $r=0,41$; $r=0,05$; $r=0,58$ (Bảng 3.8, Hình 3.21 - Hình 3.25).

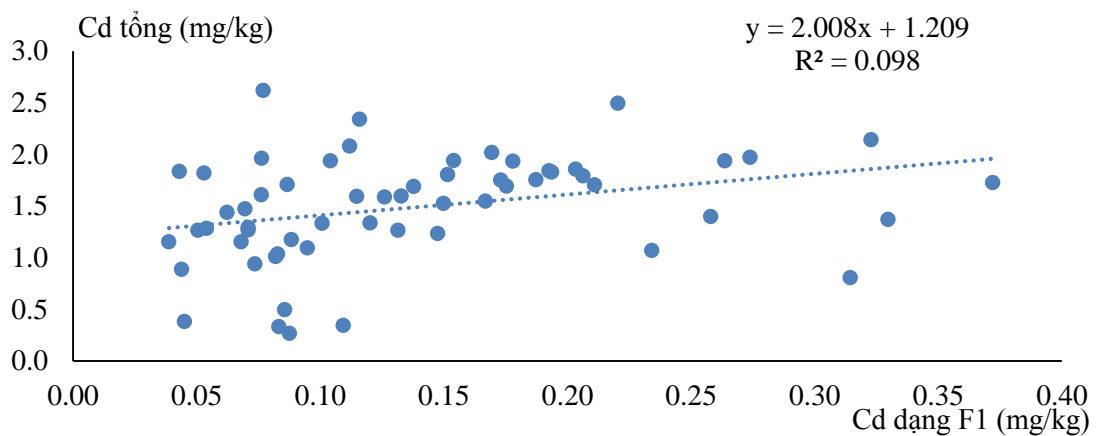
Thông qua hệ số tương quan có thể thấy rằng, dạng F2, F5 của Cd có mối tương quan khá cao, F1, F3 ở mức trung bình, F4 tương quan yếu hoặc không tương quan với hàm lượng Cd tổng. Điều này cho thấy khi hàm lượng Cd tổng trong trầm tích tăng, thành phần Cd dạng liên kết cacbonat, và dạng cặn dư trong trầm tích tăng hoặc ngược lại. Mối tương quan giữa các dạng liên kết với nhau cũng chỉ ở mức tương quan yếu (Bảng 3.8), điều này cho thấy rõ sự biến động rất lớn của các dạng theo sự biến đổi của điều kiện môi trường.

Bảng 3.8. Hệ số tương quan giữa các dạng liên kết Cd với hàm lượng Cd tổng ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, Kiên Giang và Quảng Ninh

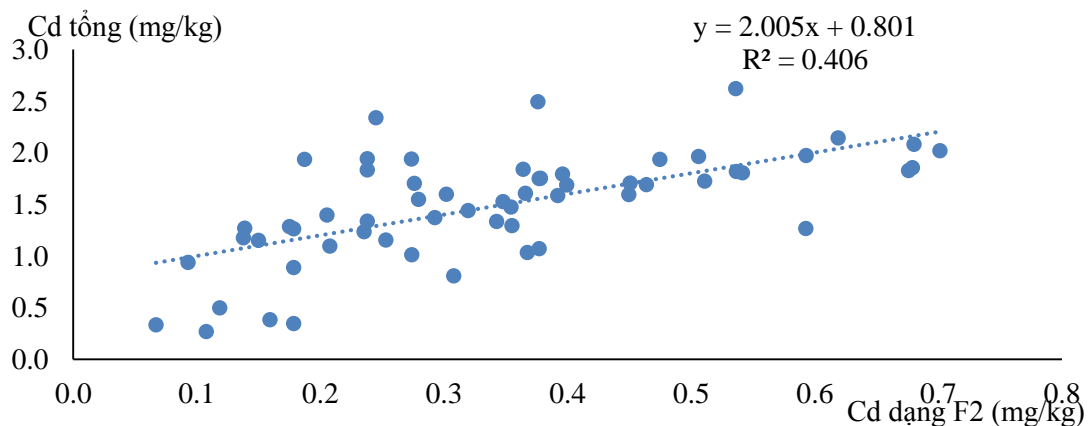
		Cd_F1	Cd_F2	Cd_F3	Cd_F4	Cd_F5	Cd_Tong
Cd_F1	Hệ số tương quan (r)	1					
	Mức ý nghĩa (Sig.)						
	n	59					
Cd_F2	Hệ số tương quan (r)	0,361**	1				
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,005					
	n	59	59				
Cd_F3	Hệ số tương quan (r)	0,135	0,318*	1			
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,308	0,014				
	N	59	59	59			
Cd_F4	Hệ số tương quan (r)	-0,017	-0,140	0,009	1		
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,901	0,292	0,946			
	n	59	59	59	59		
Cd_F5	Hệ số tương quan (r)	0,154	0,370**	0,267*	0,062	1	
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,245	0,004	0,041	0,643		
	n	59	59	59	59	59	
Cd_Tong	Hệ số tương quan (r)	0,314*	0,639**	0,407**	0,045	0,581**	1
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,016	0,053E-06	0,001	0,732	0,0014E-03	
	n	59	59	59	59	59	59

*. Mỗi tương quan có ý nghĩa thống kê với $p < 0,05$.

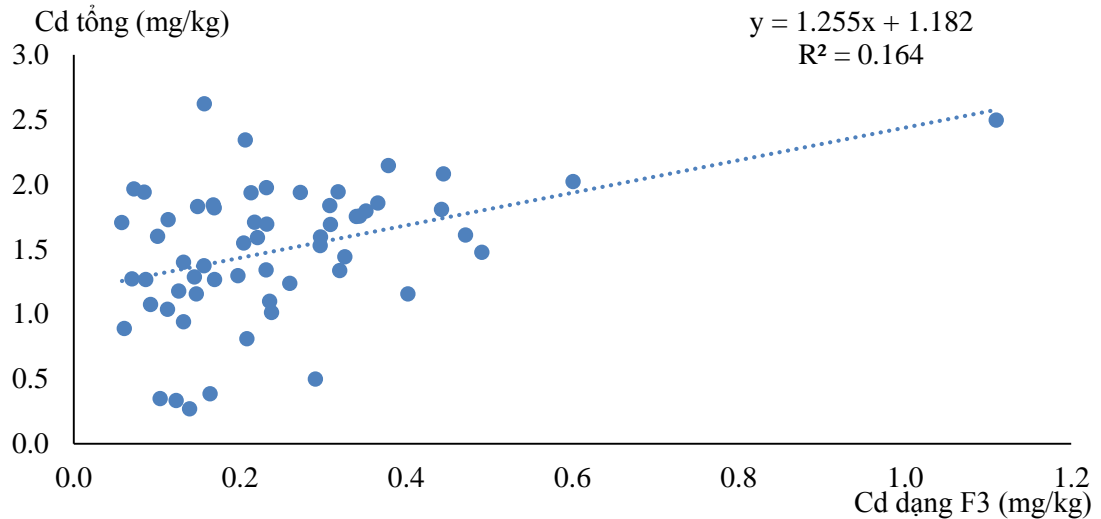
**.. Mỗi tương quan có ý nghĩa thống kê với $p < 0,01$.



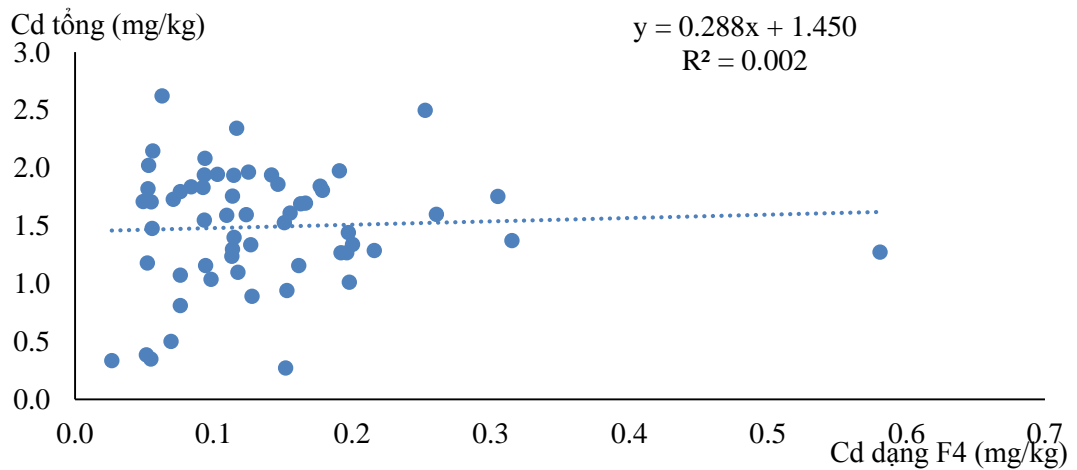
Hình 3.21. Tương quan hàm lượng Cd tổng và dạng trao đổi (F1) của Cd



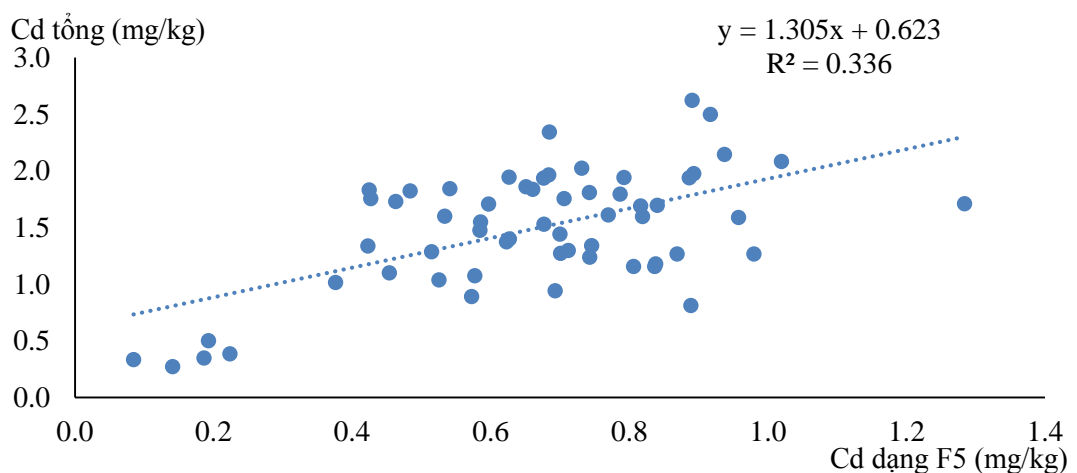
Hình 3.22. Tương quan hàm lượng Cd tổng và dạng liên kết với cacbonat (F2)



Hình 3.23. Tương quan hàm lượng Cd tổng và dạng liên kết với Fe-Mn oxit (F3)



Hình 3.24. Tương quan hàm lượng Cd tổng và dạng liên kết chất hữu cơ (F4)



Hình 3.25. Tương quan hàm lượng Cd tổng và dạng cặn dư (F5)

Kết quả phân tích hồi quy đa biến (y là hàm lượng Cd tổng và x_i là các dạng F1, F2, F3, F4, F5) ghi nhận được hệ số $R^2 = 0,579$, R^2 điều chỉnh = 0,540 và có ý nghĩa thống kê (Sig. < 0,05). Hàm lượng Cd dạng F2 và F5 thể hiện rõ sự tương quan

chặt và ảnh hưởng lớn đối với biến phụ thuộc là hàm lượng Cd tổng ($p < 0,05$). Các dạng F1, F3, F4 có tương quan với hàm lượng Cd tổng, nhưng ở mức không có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$) - (Bảng 3.9).

Bảng 3.9. Kết quả phân tích hồi quy giữa hàm lượng Cd tổng với 5 dạng liên kết Cd ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận, Kiên Giang và Quảng Ninh (n=59)

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,761
R Square	0,579
Adjusted R Square	0,540
Standard Error	0,351
Observations	59

<i>ANOVA</i>					
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	5	8,965	1,793	14,594	0,005E-06
Residual	53	6,511	0,123		
Total	58	15,476			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>
Intercept	0,222	0,173	1,282	0,205	-0,125	0,568
F1 (mg/kg)	0,535	0,614	0,872	0,387	-0,696	1,765
F2 (mg/kg)	1,366	0,334	4,088	0,00012	0,696	2,037
F3 (mg/kg)	0,497	0,296	1,680	0,099	-0,096	1,090
F4 (mg/kg)	0,498	0,538	0,925	0,359	-0,582	1,578
F5 (mg/kg)	0,807	0,221	3,656	0,00055	0,364	1,249

3.2.4. Đánh giá rủi ro của các dạng liên kết Cd trong trầm tích

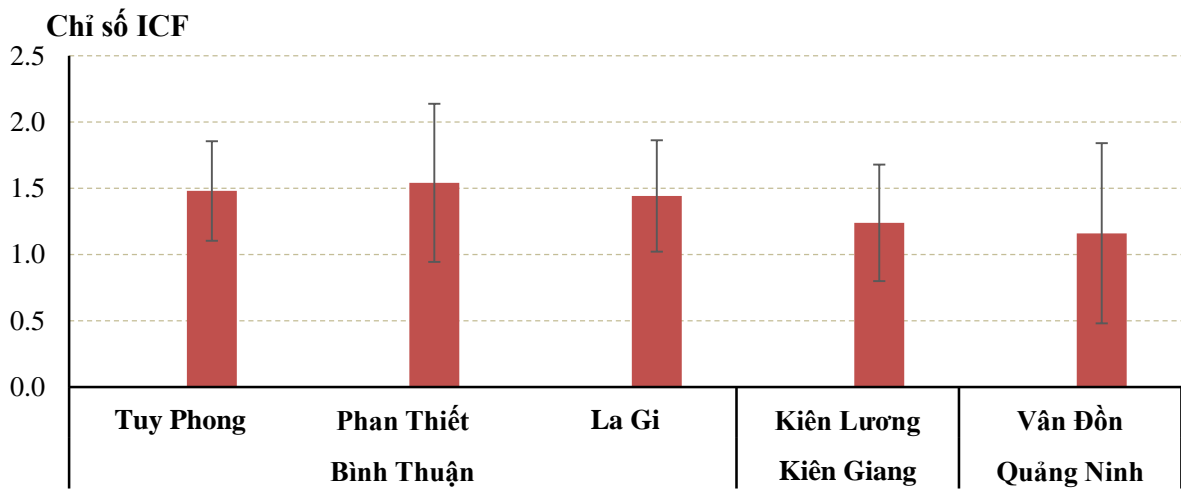
- Đánh giá mức độ ô nhiễm trầm tích theo các dạng liên kết có nguy cơ ảnh hưởng đến sinh vật bằng chỉ số ICF (Individual contamination factors).

Kết quả tính toán chỉ số ICF (công thức 2.2) ở các vùng biển nghiên cứu và tham chiếu tại Bảng 2.5 cho thấy, mức độ ô nhiễm Cd đều ở mức ô nhiễm trung bình (ICF nằm trong khoảng 1 - 3). So với kết quả đánh giá của Phạm Thị Thu Hà (2016) về ICF của Cd ở vùng sông cầu ở mức ô nhiễm thấp ($ICF < 1$) đến mức trung bình ($ICF = 1 - 3$) [126], kết quả nghiên cứu ở các khu vực Bình Thuận cao hơn, đều ở mức ô nhiễm trung bình ($ICF = 1 - 3$). Đối với ĐVTMHMV được đánh giá là có khả năng tích tụ cao và nhạy cảm với KLN, nên chỉ số ICF trầm tích dù ở mức ô nhiễm trung bình đã là vấn đề đã cần được quan tâm hơn, tiềm ẩn nguy cơ gây tích tụ.

Mức độ ô nhiễm ở Phan Thiết (1,54), Tuy Phong (1,48) và La Gi (1,44) của Bình Thuận không khác nhau nhiều ($p > 0,05$). Chỉ số ICF ở khu vực Kiên Lương -

Kiên Giang thấp hơn so với các khu vực của Bình Thuận, trung bình đạt 1,24. Chỉ số ICF thấp nhất là khu vực Vân Đồn - Quảng Ninh, trung bình đạt 1,16 - (Hình 3.26). Tuy có sự chênh lệch giá trị chỉ số ICF giữa các khu vực nghiên cứu, nhưng kết quả kiểm định chỉ ghi nhận khu vực La Gi - Bình Thuận và Vân Đồn - Quảng Ninh sai khác có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$).

Tuy mức độ ô nhiễm các dạng liên kết (F1, F2, F3, F4) của Cd ở mức trung bình, nhưng vấn đề cần quan tâm là tỷ lệ của 2 dạng F1 và F2 như đã đề cập ở trên, đây là 2 dạng có ảnh hưởng nhất đến môi trường nước và sinh vật.



Hình 3.26. Chỉ số ICF của Cd trong trầm tích ở các khu vực nghiên cứu

- Kết quả đánh giá mức độ rủi ro bằng chỉ số RAC (Risk Assessment Code)

Kết quả tính toán chỉ số RAC (công thức 2.3) cho thấy, các vùng biển Tuy Phong, Phan Thiết và La Gi của Bình Thuận và vùng biển Kiên Lương của Kiên Giang hầu hết ở mức rủi ro cao đối với sinh vật, giá trị trung bình đều ở mức rủi ro cao. Đặc biệt, ở vùng Phan Thiết - Bình Thuận đã bắt gặp những đợt có chỉ số RAC ở mức rủi ro rất cao ($RAC > 50\%$). Vùng Vân Đồn - Quảng Ninh ở mức rủi ro thấp (RAC trung bình $< 30\%$) - (Bảng 3.10).

Bảng 3.10. Chỉ số RAC (%) của Cd trong trầm tích ở các vùng ven biển Bình Thuận, Kiên Giang và Quảng Ninh

Vùng thu hoạch	Chỉ số RAC % (dạng F1 + F2) của Cd			
	Thấp nhất	Cao nhất	Trung bình	
Bình Thuận	Tuy Phong	27,1	44,6	33,7 ± 8,7
	Phan Thiết	32,6	58,5	38,7 ± 11,9
	La Gi	20,5	39,7	31,3 ± 5,9
Vân Đồn - Quảng Ninh	13,4	36,2	22,6 ± 8,6	
Kiên Lương - Kiên Giang	22,6	38,6	30,8 ± 5,7	

Chỉ số RAC này là cơ sở để đánh giá và làm sáng tỏ vấn đề thực tiễn nghề nuôi, sò lông và điệp quạt ở vùng biển Bình Thuận và nghề nuôi sò lông ở Kiên Giang đã từng bị tích tụ Cd ở mức vượt GHCP an toàn thực phẩm. Đối với vùng Vân Đồn - Quảng, chưa có thông tin bị nhiễm vượt GHCP ở vùng này và cũng rất tương đồng có chỉ số RAC ở mức rủi ro trung bình.

Nhiều kết quả nghiên cứu đã công bố chỉ số RAC của Cd (37%) cao hơn nhiều so với các thông số KLN (Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, As) khác [88, 127]. Điều này cho thấy Cd là thông số chủ yếu có dạng liên kết linh động, dễ bị phá vỡ liên kết trong trầm tích, đây có thể là một trong những yếu tố góp phần gây tích tụ Cd cao trong ĐVTMNMV, là thông số giám sát an toàn thực phẩm các sản phẩm ĐVTMNMV. Kết quả nghiên cứu của Hoàng Thị Quỳnh Diệu (2018) cho thấy chỉ số RAC của Cd cao nhất, cũng tương đồng ghi nhận Cd tích tụ trong nghề Bền Tre cao nhất so với các KLN khác [127]. Nghiên cứu của Phạm Thị Thu Hà (2016) cũng ghi nhận chỉ số RAC của Cd cao hơn kim loại Cu và Zn [126]. Nghiên cứu của Jain (2004) cho thấy RAC của Cd ở vùng cửa sông Yamuna của Ấn Độ cũng khá cao, nằm trong khoảng từ 30 - 50%, ở mức rủi ro cao, có thể gây tích lũy vào mạng lưới thức ăn, ảnh hưởng đến môi trường và sinh vật [88].

• **Như vậy**, kết quả phân tích các dạng F1, F2, F3, F4, F5 trong trầm vùng thu hoạch cho thấy: Tại vùng thu hoạch ở Bình Thuận đang ở mức nguy cơ ô nhiễm lớn, bởi biểu hiện ở các kim loại nặng liên kết yếu (F1, F2) trong trầm tích rất dễ tách khỏi trầm tích vào môi trường nước, xâm nhập vào sinh vật ở mức cao nhất; tiếp theo là vùng Kiên Lương - Kiên Giang và thấp nhất là vùng Vân Đồn - Quảng Ninh. Điều này được thể hiện rõ nhất ở dạng F2, khu vực Bình Thuận có tỷ lệ kim loại Cd phân bố dạng F2 ở mức cao nhất so với vùng Kiên Lương - Kiên Giang và Vân Đồn - Quảng Ninh. Kết quả tính chỉ số rủi ro RAC là chỉ số đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại nặng dựa theo thành phần tổng các dạng F1, F2 (dạng trao đổi, cacbonat) cho thấy: Đối với thông số Cd, tại khu vực Bình Thuận có mức độ rủi ro ở mức từ cao (31 - 50%) đến rất cao (> 50%), vùng Kiên Lương - Kiên Giang ở mức trung bình (11 - 30%) đến mức cao (31 - 50%), vùng Vân Đồn - Quảng Ninh ở mức trung bình (11 - 30%). Nguy cơ ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng của kim loại đối với môi trường nước và sinh vật tại những vùng của Bình Thuận ở mức cao, đặc biệt là sinh vật đáy như ĐVTMNMV rất dễ bị nhiễm (tích tụ). Nhiều kết quả nghiên cứu ở trong và ngoài nước cũng cho thấy RAC của Cd trong trầm tích khá cao, cao hơn nhiều so với KLN khác [25, 88, 97, 126, 127, 142].

Kết quả đánh giá Cd trong trầm tích cho thấy, (1) hàm lượng Cd tổng ở cả trong sông và vùng thu hoạch đều nằm trong khoảng GHCP theo QCVN, (2) chỉ số

CF ở mức ô nhiễm trung bình đến mức khá cao, (3) chỉ số ICF ở mức ô nhiễm nhẹ đến mức trung bình. Nhưng, chỉ số RAC lại ở mức rủi ro cao đến rất cao, thể hiện rõ đặc tính của Cd phân bố trong trầm tích và luôn có nguy cơ rủi ro cao gây ô nhiễm nước và gây tích tụ vào sinh vật, nhất là ĐVTMHSV.

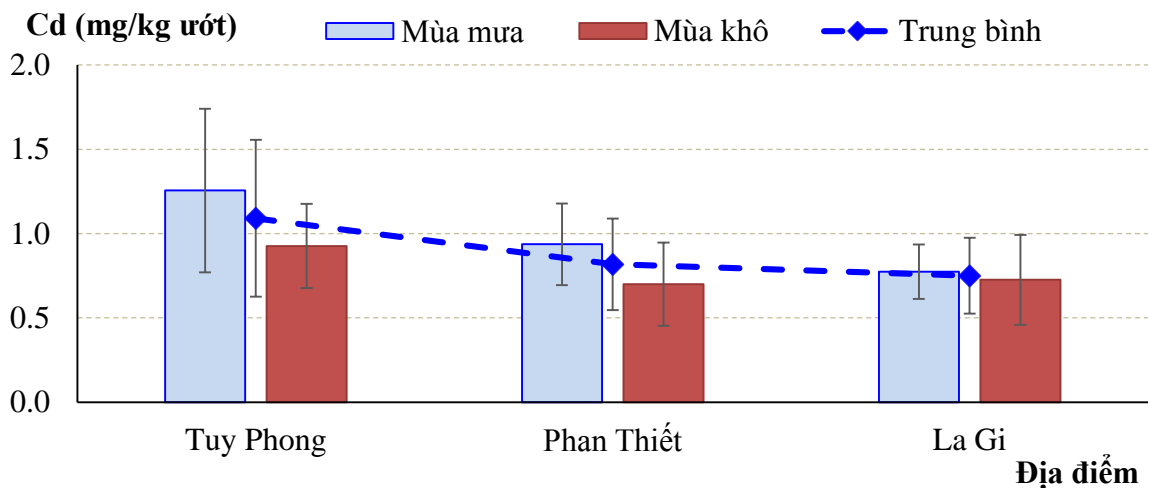
3.3. Nghiên cứu đánh giá sự tích tụ Cd trong nghêu lùa

3.3.1. Mức độ tích tụ Cd trong tổng mô của nghêu lùa

- Mức độ tích tụ Cd trong nghêu lùa

Kết quả phân tích Cd trong nghêu lùa ở các vùng thu hoạch ở tỉnh Bình Thuận biến động từ 0,64 - 2,58 mg/kg, trung bình $0,90 \pm 0,40$ mg/kg ướt. Tuy hàm lượng Cd trung bình thấp hơn GHCP (2,0 mg/kg) theo TCVN 8681:2011 và QCVN 8-2:2011/BYT, nhưng đã bắt gặp một số mẫu (với tỷ lệ 16,7%) ở vùng Tuy Phong có hàm lượng vượt GHCP này. Kết quả phân tích Cd trong nghêu lùa ở các vùng của Bình Thuận cao hơn vùng Vân Đồn - Quảng Ninh và Kiên Lương - Kiên Giang.

Theo các khu vực ở Bình Thuận, hàm lượng Cd trong nghêu lùa ở khu vực Tuy Phong cao nhất (trung bình 1,09 mg/kg), tiếp đến là khu vực Phan Thiết (trung bình 0,82 mg/kg) và thấp nhất là khu vực La Gi (trung bình 0,69 mg/kg) - (Hình 3.27, Phụ lục 5). Mức độ tích tụ Cd trong nghêu lùa ở 3 vùng tương đồng với giá trị của chỉ số rủi ro RAC của Cd ở 3 vùng nghiên cứu của Bình Thuận. Chỉ số RAC ở khu vực Tuy Phong và Phan Thiết lớn hơn RAC ở khu vực La Gi.

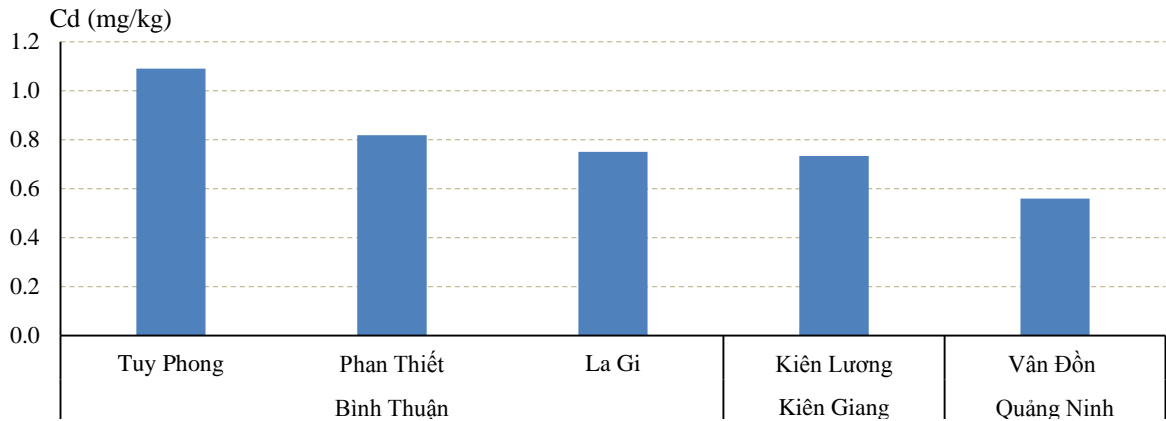


Hình 3.27. Hàm lượng Cd (mg/kg ướt) trong tổng mô của nghêu lùa ở các vùng ven biển của tỉnh Bình Thuận

Theo mùa, nhìn chung hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô của nghêu lùa cùng khoảng kích thước chiều dài vỏ (50 ± 5 mm) ở các tháng mùa mưa (1,19 mg/kg) cao hơn tháng mùa khô (1,02 mg/kg), ngược lại với xu hướng ở vùng Vân Đồn - Quảng Ninh. Nhìn chung, thống kê giá trị trung bình hàm lượng Cd tích tụ trong nghêu lùa

ở mùa mưa cũng cao hơn so với mùa khô. Hàm lượng Cd tích tụ trong nghêu lựa trung bình trong mùa mưa đạt $1,024 \pm 0,429$ mg/kg ướt, mùa khô đạt $0,728 \pm 0,272$ mg/kg ướt, sự sai khác có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$) ở khu vực Tuy Phong và Phan Thiết - Bình Thuận (Hình 3.27).

Kết quả phân tích Cd trong tổng mô của nghêu lựa ở vùng thu hoạch Tuy Phong - Bình Thuận đã bắt gặp một số mẫu có hàm lượng vượt GHCP, chủ yếu ở kích cỡ nghêu lớn (chiều cao vỏ >30 mm). Các vùng thu hoạch Phan Thiết, La Gi (Bình Thuận), Vân Đồn (Quảng Ninh) và Kiên Lương (Kiên Giang) đều có hàm lượng Cd nằm trong khoảng GHCP. Theo mùa, tích tụ Cd trong nghêu lựa ở vùng Bình Thuận và Kiên Giang tại các tháng mùa mưa cao hơn mùa khô. Mức độ tích tụ Cd trong tổng mô của nghêu lựa ở các khu vực Tuy Phong, Phan Thiết, La Gi (Bình Thuận) cao nhất, tiếp đến là vùng Kiên Lương (Kiên Giang) và thấp nhất là vùng Vân Đồn (Quảng Ninh) - (Hình 3.28).



Hình 3.28. Hàm lượng Cd (mg/kg ướt) trung bình trong tổng mô của nghêu lựa ở các vùng thu hoạch

So với các ĐVTMHMV khác, Cd tích tụ trong nghêu lựa ở Bình Thuận cũng khá cao. So với cùng đối tượng nghêu lựa, Cd trong nghêu lựa ở vùng Vân Đồn - Quảng Ninh, Kiên Lương - Kiên Giang cũng ở mức thấp hơn các vùng của Bình Thuận. Tuy nhiên, so với Cd tích tụ trong điệp quạt và sò lông cùng địa điểm nghiên cứu là Bình Thuận, Cd tích trong nghêu lựa ở mức thấp hơn (Bảng 3.11).

Bảng 3.11. Hàm lượng Cd (mg/kg ướt) trung bình trong tổng mô ĐVTMHMV ở 3 vùng ven biển

Vùng	Loại	Nghêu lựa	Điệp quạt	Sò lông
Quảng Ninh		0,56	1,18	1,11
Bình Thuận		0,90	1,96	1,42
Kiên Giang		0,73	-	1,30
GHCP		2,0	2,0	2,0

So sánh với các khu vực nghiên cứu khác, mức độ tích tụ Cd trong nghêu lựa ở Bình Thuận cao hơn so với vùng Quảng Ninh, Thâm Quyển và Quảng Tây - Trung Quốc, hồ Timsah của Ai Cập. So với các đối tượng ĐVTMHHMV khác, hàm lượng Cd tích tụ trong nghêu lựa cao hơn so với các loài ĐVTMHHMV khác ở vùng ven biển Hồ Chí Minh và Nha Trang, loài nghêu Bến Tre ở Hải Phòng; nhưng thấp hơn vùng cửa sông Hàn - Đà Nẵng và loài hầu đá ở vùng biển Hải Phòng (Bảng 3.12).

Bảng 3.12. Hàm lượng Cd trong ĐVTMHHMV ở một số vùng ven biển Việt Nam và một số khu vực trên thế giới

Vùng nghiên cứu	Loài	Hàm lượng Cd (mg/kg ướt)	Nguồn
Cửa sông Hàn, Đà Nẵng	<i>Meretrix meretrix</i> .	1,27 ± 0,52	Nguyễn Văn Khánh và cộng sự, 2015 [143]
	<i>Corbicula sp.</i>	1,52 ± 0,33	
	<i>Saccostrea sp.</i>	1,84 ± 0,87	
Phù Long, Cát Hải, Hải Phòng	<i>Meretrix lyrata</i>	0,78 ± 0,25	Lê Quang Dũng, 2013 [144]
	<i>Saccostrea glomerata</i>	4,58 ± 0,86	
Quần Mực, Kiên Thụy, Hải Phòng	<i>Meretrix lyrata</i>	1,15 ± 0,24	Trần Thị Minh Phương và cộng sự, 2015 [145]
	<i>Saccostrea glomerata</i>	5,85 ± 1,49	
Vịnh Nha Trang, Nha Trang, Khánh Hòa	<i>Marcia hiantina</i>	1,26 ± 0,21	Nguyễn Kim Phương và Nguyễn Công Khoa, 2013 [146]
Cần Giờ, Hồ Chí Minh, Vietnam	<i>Geloina coaxans</i>	0,285 ± 0,010	
	<i>Meretrix lyrata</i>	0,087 ± 0,009	
	<i>Anadara subcrenata</i>	0,635 ± 0,018	
	<i>Anadara granosa</i>	0,410 ± 0,025	
	<i>Perna viridis</i>	0,038 ± 0,004	
Hồ Timsah, Ai Cập	<i>Paphia undulata</i>	0,23	El-Shenawy và cộng sự (2016) [147]
Thâm Quyển, Trung Quốc	<i>Paphia undulata</i>	0,13 ± 0,03	Gong và cộng sự (2020) [148]
Ven biển Quảng Tây, Trung Quốc	<i>Paphia undulata</i>	0,19 ± 0,06	Qin và cộng sự 2021 [58]
Vân Đồn, Quảng Ninh, Việt Nam	<i>Mimachlamys nobilis</i>	1,043 ± 0,629 (mùa mưa)	Luu Ngọc Thiên, Nguyễn Công Thành, 2019 (Kết quả của luận án)
		1,435 ± 0,506 (mùa khô)	
	<i>Anadara subcrenata</i>	1,589 ± 0,497 (mùa mưa)	
		1,082 ± 0,344 (mùa khô)	
	<i>Paphia undulata</i>	0,420 ± 0,150 (mùa mưa)	
	0,697 ± 0,150 (mùa khô)		
Bình Thuận, Việt Nam	<i>Paphia undulata</i>	1,024 ± 0,429 (mùa mưa)	Kết quả của luận án
		0,728 ± 0,272 (mùa khô)	

- Tương quan giữa Cd tích tụ trong tổng mô với kích thước và trọng lượng ngẫu

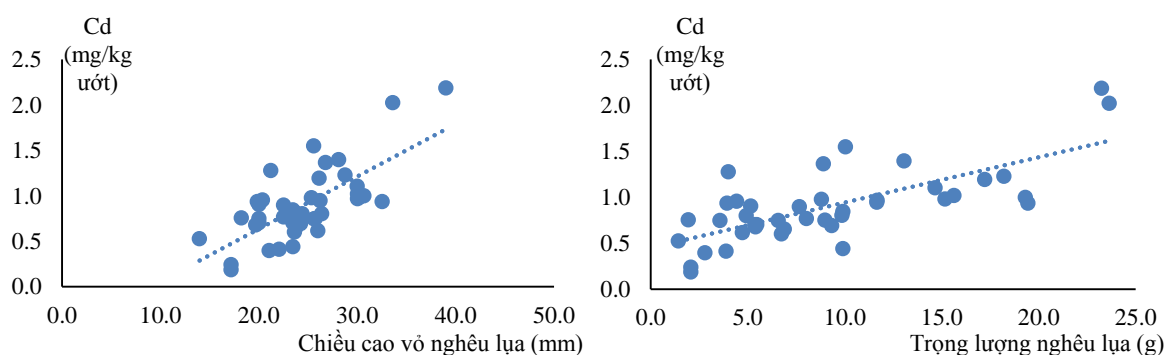
Kết quả thống kê, đánh giá mối tương quan giữa Cd tích tụ trong tổng mô với kích thước và trọng lượng ngẫu lựa cho thấy: Hàm lượng Cd tích tụ trong ngẫu lựa có tương quan tuyến tính chặt với chiều cao vỏ và trọng lượng cơ thể (Bảng 3.13, Hình 3.29). Điều này cho thấy, khi ngẫu lựa sinh trưởng phát triển càng tiếp xúc dài ngày trong môi trường thì mức độ tích tụ Cd trong cơ thể cũng ngày tăng lên (với khoảng kích thước chiều cao vỏ từ 14 - 39 mm và trọng lượng 1,4 - 23,6 g từ kết quả thu mẫu ngẫu lựa trong nghiên cứu này).

Bảng 3.13. Hệ số tương quan giữa hàm lượng Cd tổng mô với kích thước, trọng lượng ngẫu lựa ở vùng biển Bình Thuận

	Chiều cao vỏ (mm)	Trọng lượng cơ thể (g)	Hàm lượng Cd trong tổng mô (mg/kg)
Chiều cao vỏ (mm)	Hệ số tương quan (r)	1	
	Mức ý nghĩa (Sig.)		
	n	41	
Trọng lượng cơ thể (g)	Hệ số tương quan (r)	0,762**	1
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,007E-06	
	n	41	41
Hàm lượng Cd trong tổng mô (mg/kg)	Hệ số tương quan (r)	0,564**	0,723**
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,122E-03	0,096E-06
	n	41	41
			41

*. Mỗi tương quan có ý nghĩa thống kê với $p < 0,05$.

**.. Mỗi tương quan có ý nghĩa thống kê với $p < 0,01$.

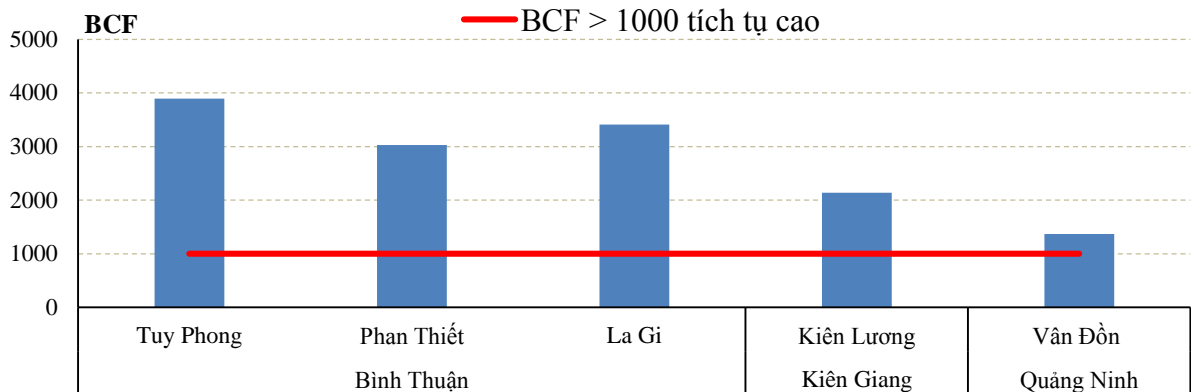


Hình 3.29. Tương quan hàm lượng Cd (mg/kg ướt) trong mô và kích thước, trọng lượng của ngẫu lựa ở vùng biển Bình Thuận

- Hệ số tích tụ BCF và BSAF của Cd trong ngẫu lựa

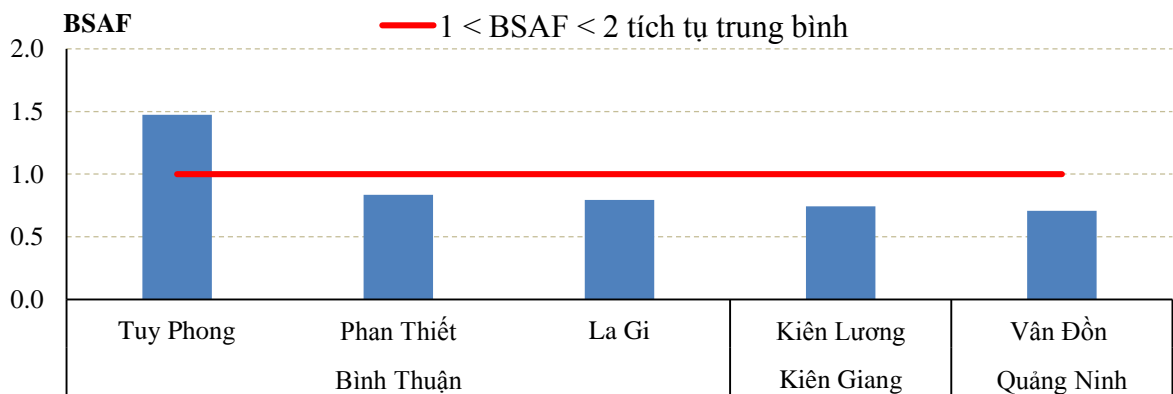
Kết quả tính toán hệ số tích tụ BCF cho thấy, hệ số tích tụ BCF trung bình ở vùng Bình Thuận khá cao, trung bình đạt 3.446. Theo khu vực nghiên cứu, khu vực ven biển Tuy Phong có hệ số tích tụ BCF cao nhất (trung bình 3.896), tiếp đến là vùng La Gi (trung bình 3.410), tiếp đến là vùng Phan Thiết (trung bình 3.031). So với vùng Kiên Lương - Kiên Giang (2.137) và Vân Đồn - Quảng Ninh (1.367), hệ số BCF

ở các vùng của tỉnh Bình Thuận cao hơn nhiều (Hình 3.30). Kết quả này cũng tương đồng với mức độ tích tụ Cd trong cơ thể nghề lụa, cũng như giá trị của chỉ số RAC ở mỗi vùng nghiên cứu.



Hình 3.30. Chỉ số BCF của Cd trong nghề lụa ở vùng biển nghiên cứu

Kết quả tính toán hệ số tích tụ BSAF cho thấy, hệ số tích tụ BSAF ở hầu hết các khu vực ở mức độ tích tụ thấp ($BCF < 1$), duy nhất có vùng Tuy Phong - Bình Thuận có mức độ tích tụ trung bình (Hình 3.31).



Hình 3.31. Chỉ số BSAF của Cd trong nghề lụa ở vùng biển nghiên cứu

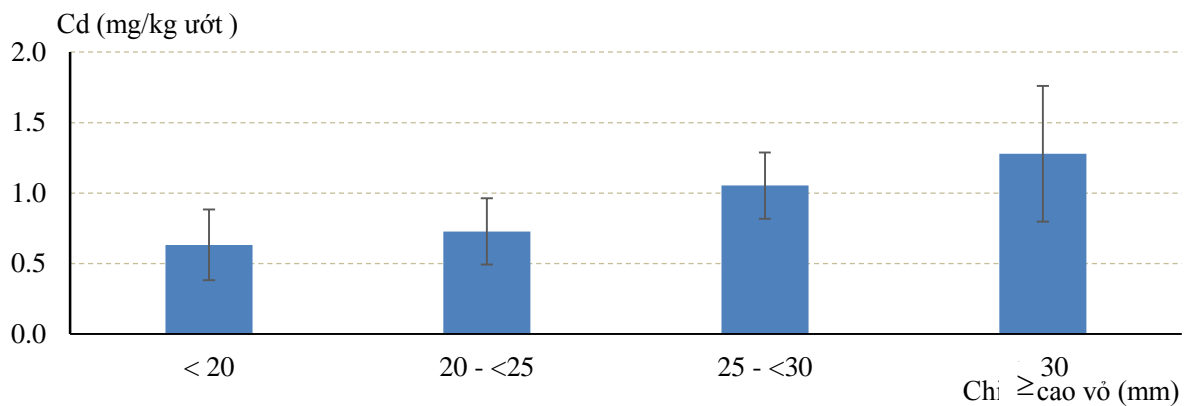
- Như vậy, mức độ tích tụ Cd trong đối tượng NTHMV theo thứ tự điệp quạt > sò lông > nghề lụa. Theo vùng nghiên cứu, mức độ nhiễm Cd trong nghề lụa ở vùng thu hoạch Tuy Phong, Phan Thiết, La Gi của Bình Thuận lớn nhất, tiếp đến là vùng Kiên Lương - Kiên Giang và thấp nhất là vùng Vân Đồn - Quảng Ninh. Theo 3 vùng của Bình Thuận, vùng Tuy Phong có mức độ tích tụ Cd trong nghề lụa lớn nhất, tiếp đến là vùng Phan Thiết và thấp nhất là vùng La Gi. Mức độ tích tụ Cd trong nghề lụa theo vùng có cùng xu hướng với chỉ số RAC và Cd trong TTLL&SVPD.

3.3.2. Mức độ tích tụ Cd theo kích thước của nghề lụa

Sự tích tụ kim loại nặng trong ĐVTMNMV ngoài các yếu tố khách quan do môi trường sống, khả năng tích tụ,... còn phụ thuộc vào thời gian sống trong môi trường đó. Đánh giá được mức độ tích tụ Cd theo kích thước của ĐVTMNMV góp phần

đánh giá được ngưỡng an toàn để thu hoạch đảm bảo chất lượng an toàn thực phẩm cho tiêu dùng nội địa và xuất khẩu.

Đối với loài nghêu lưa, kích thước vỏ trong các kích cỡ thương phẩm được chia thành ba nhóm kích thước: dưới 20 mm, từ 20 - 25 mm, từ 25 - 30 mm và > 30 mm. Theo chiều tăng của kích thước chiều cao vỏ của nghêu lưa trong các vùng thu hoạch đã tích tụ một lượng Cd tăng dần từ 0,63 đến 1,28 (mg/kg) đối với Cd. Nhìn chung, nghêu lưa có kích thước chiều cao vỏ >30 mm ở Bình Thuận có mức độ tích tụ Cd gần đạt GHCP (Hình 3.32). Kết quả đánh giá theo các nhóm kích thước của các loài nghêu lưa, sò lông ở 3 tỉnh Bình Thuận, Kiên Giang và Quảng Ninh cũng cho thấy sự gia tăng Cd theo chiều tăng của chiều cao vỏ (Bảng 3.14).



Hình 3.32. Hàm lượng Cd (mg/kg ướ) theo kích thước chiều cao vỏ của nghêu lưa ở vùng biển Bình Thuận

Bảng 3.14. Tích tụ kim loại nặng theo kích thước chiều cao vỏ của ĐVTMHHMV

Loài ĐVTMHHMV	Kích thước chiều cao vỏ (mm)	Quảng Ninh	Bình Thuận	Kiên Giang
		Cd (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cd (mg/kg)
Nghêu lưa	< 20	0,459	0,818	0,677
	từ 20 - 30	0,631	1,072	0,718
	> 30	0,665	1,252	0,926
Sò lông	< 30	0,879	1,057	0,861
	từ 30 - 40	1,329	1,263	1,360
	> 40	1,353	1,915	1,456

Nhìn chung, trong cùng khoảng nhóm kích thước chiều cao vỏ của mỗi loài ĐVTMHHMV (nghêu lưa, sò lông) cho thấy mức độ tích tụ Cd ở vùng Bình Thuận cao hơn vùng Kiên Giang, thấp nhất là vùng Quảng Ninh (Bảng 3.14).

Trong cùng đợt thu mẫu, nghêu lưa được phân loại thành các nhóm kích thước khác nhau. Kết quả phân tích mức độ tích tụ Cd theo kích thước của nghêu lưa ở vùng Tuy Phong trong cùng đợt thu mẫu (tháng 11/2015) cũng cho thấy tích tụ tăng theo chiều tăng kích thước (Bảng 3.15).

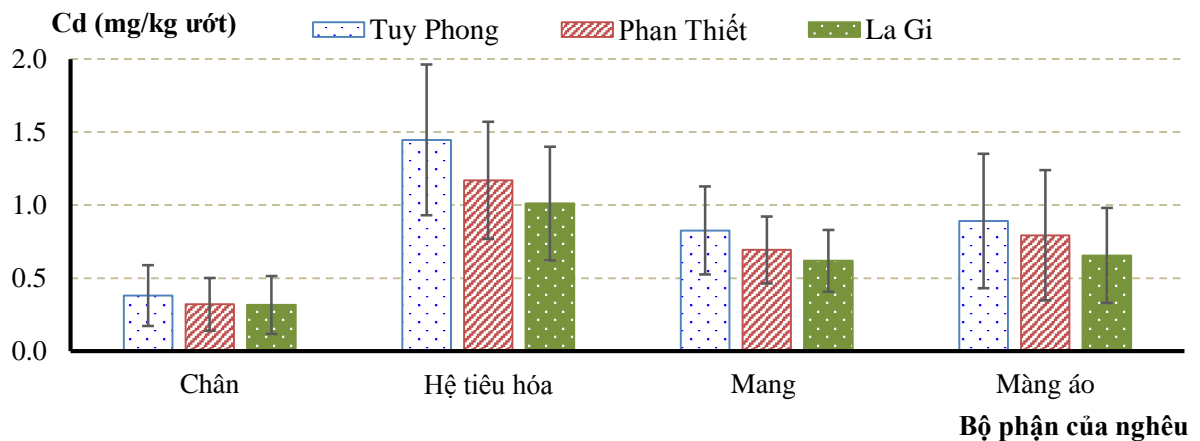
Bảng 3.15. Tích tụ kim loại Cd theo kích thước của nghêu lẹ ở Tuy Phong - Bình Thuận, tháng 11/2015

Ký hiệu mẫu	Kích thước vỏ (mm)			Cd (mg/kg)
	Dài	Rộng	Cao	
Tổng thể nghêu lẹ Tuy Phong (KT1)	34,5	11,5	19,7	0,679
Tổng thể nghêu lẹ Tuy Phong (KT2)	35,1	12,5	22,5	0,769
Tổng thể nghêu lẹ Tuy Phong (KT3)	51,1	16,1	28,1	1,098
Tổng thể nghêu hoa Tuy Phong (KT4)	62,4	21,0	33,6	2,583

3.3.3. Mức độ Cd tích tụ theo bộ phận nghêu lẹ

Theo những nghiên cứu trước, sự tích tụ kim loại nặng trên cơ thể ĐVTMNMV theo hai con đường: thứ nhất là quá trình trao đổi qua môi trường nước nhiễm qua mang, gan, thận,...; thứ hai là con đường thấp thụ thức ăn thông qua hệ tiêu hóa, rồi đến các bộ phận. Ngoài ra, sự tích tụ kim loại nặng còn được thể hiện qua màng áo, chân,... và các bộ phận khác trên cơ thể ĐVTMNMV. Với mục tiêu nhằm đáp ứng tiêu chuẩn an toàn thực phẩm, chúng tôi tiến hành đánh giá mức độ tích tụ Cd trong một số bộ phận cơ thể nhằm khuyến cáo tách bỏ những bộ phận có mức độ tích tụ cao trước khi chế biến, tiêu thụ và sử dụng. Mặt khác, nó góp phần làm sáng tỏ nguồn, nguyên nhân gây nhiễm vào cơ thể.

Kết quả phân tích Cd theo các bộ phận của nghêu lẹ cho thấy, Cd tích tụ trong hệ tiêu hóa cao nhất, tiếp đến màng áo, mang và thấp nhất là chân. Mức độ tích tụ các bộ phận của nghêu ở vùng Tuy Phong cao nhất, tiếp đến là Phan Thiết, thấp nhất là vùng La Gi (Hình 3.33). Kết quả phân tích chuỗi dữ liệu cho thấy, tích tụ Cd trong bộ phận màng áo và hệ tiêu hóa khác nhau không có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$), các bộ phận còn lại có mức độ tích tụ Cd khác nhau có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$). Tương tự, Cd trong tổng mô và Cd trong màng áo khác nhau không có ý nghĩa thống kê.



Hình 3.33. Hàm lượng Cd (mg/kg ướ) trong một số bộ phận của nghêu lẹ ở vùng biển Bình Thuận

Theo mùa, mức độ tích tụ Cd ở các bộ phận ngẫu lựa cũng khác nhau theo mùa mưa và mùa khô. Nhìn chung, tích tụ Cd trong bộ phận mang và hệ tiêu hóa trong mùa mưa cao hơn mùa khô đều thể hiện ở cả 3 vùng (Tuy Phong, Phan Thiết và La Gi), điều này thể hiện sự ảnh hưởng lớn của nguồn thức ăn (TTLL và SVPD) có hàm lượng Cd trong mùa mưa (13,08 mg/kg) cao hơn mùa khô (9,55 mg/kg) dẫn đến tích tụ Cd trong hệ tiêu hóa và mang cao hơn. Các bộ phận màng áo và chân ngẫu lựa có mức độ tích tụ Cd ở 3 vùng phức tạp hơn, không thể hiện rõ xu hướng theo mùa mưa và mùa khô (Bảng 3.16).

Bảng 3.16. Tích tụ Cd (mg/kg ướt) theo các bộ phận của ngẫu lựa ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận

Vùng	Mùa	Chân (mg/kg ướt)	Hệ tiêu hóa (mg/kg ướt)	Mang (mg/kg ướt)	Màng áo (mg/kg ướt)
Tuy Phong	Mùa mưa	0,418 ± 0,211	1,611 ± 0,645	0,908 ± 0,251	1,055 ± 0,469
	Mùa khô	0,242 ± 0,119	0,842 ± 0,268	0,484 ± 0,179	0,586 ± 0,251
Phan Thiết	Mùa mưa	0,316 ± 0,167	1,211 ± 0,166	0,756 ± 0,252	0,698 ± 0,324
	Mùa khô	0,325 ± 0,194	1,127 ± 0,539	0,630 ± 0,183	0,889 ± 0,523
La Gi	Mùa mưa	0,300 ± 0,198	1,098 ± 0,221	0,728 ± 0,120	0,541 ± 0,129
	Mùa khô	0,330 ± 0,198	0,937 ± 0,476	0,525 ± 0,227	0,753 ± 0,402

Mức độ tích tụ kim loại Cd theo một số bộ phận cơ thể của một số ĐVTMHHMV được trình bày ở Bảng 3.17. Qua Bảng 3.17 cho thấy, cả 3 loài ĐVTMHHMV đều tích tụ Cd trong hệ tiêu hóa cao nhất, tiếp đến là màng áo và mang, thấp nhất là chân (đối với ngẫu lựa và sò lông) và còi (đối với điệp quạt). Mức độ tích tụ trong các bộ phận của điệp quạt cao nhất, tiếp đến là sò lông và thấp nhất ngẫu lựa (Bảng 3.17). Hệ tiêu hóa của cả 3 đối tượng ĐVTMHHMV đều ghi nhận Cd cao nhất, vấn đề này có liên quan đến hàm lượng Cd tích tụ trong TTLL&SVPD khá cao, đây là nguồn thức ăn mà đối tượng nghiên cứu ăn lọc theo cách thụ động, dẫn đến Cd được đưa vào cơ thể và tích tụ lại theo thời gian.

Bảng 3.17. Tích tụ Cd (mg/kg ướt) theo các bộ phận cơ thể của ĐVTMHHMV

Bộ phận ĐVTMHHMV	Ngẫu lựa Cd (mg/kg)	Sò lông Cd (mg/kg)	Điệp quạt Cd (mg/kg)
Hệ tiêu hóa	1,35	1,81	2,78
Màng áo	0,91	1,36	1,63
Mang	0,71	1,62	1,32
Chân	0,41	0,68	0,51
Còi	-	-	0,39

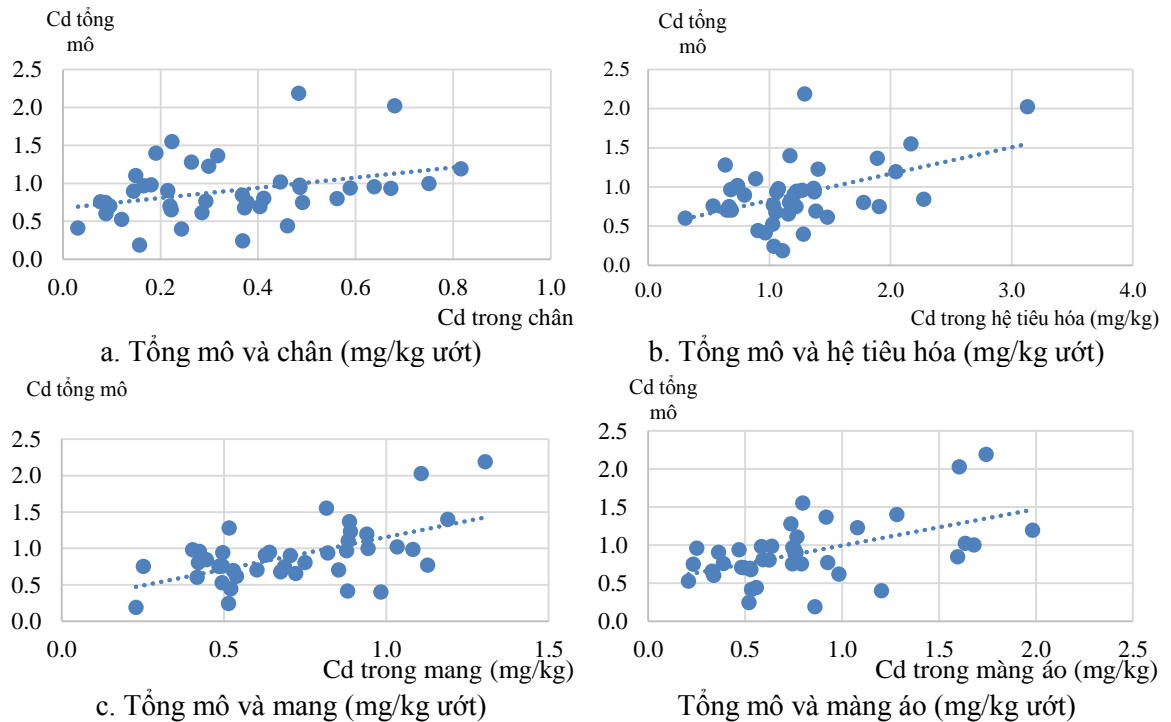
Kết quả đánh giá mối tương quan giữa hàm lượng Cd tổng mô và các bộ phận ngẫu nhiên lựa cho thấy đều thể hiện mối tương quan dương và có ý nghĩa thống kê ($p < 0,01$ đối với hệ tiêu hóa, mang và màng áo, $p < 0,05$ đối với chân). Điều này thể hiện khi ngẫu nhiên bị nhiễm Cd đều xảy ra tích tụ ở các bộ phận, tuy nhiên mức độ tích tụ giữa các bộ phận là khác nhau (Bảng 3.18, Hình 3.34, Hình 3.35, Phụ lục 6).

Bảng 3.18. Hệ số tương quan hàm lượng Cd giữa các bộ phận ngẫu nhiên lựa

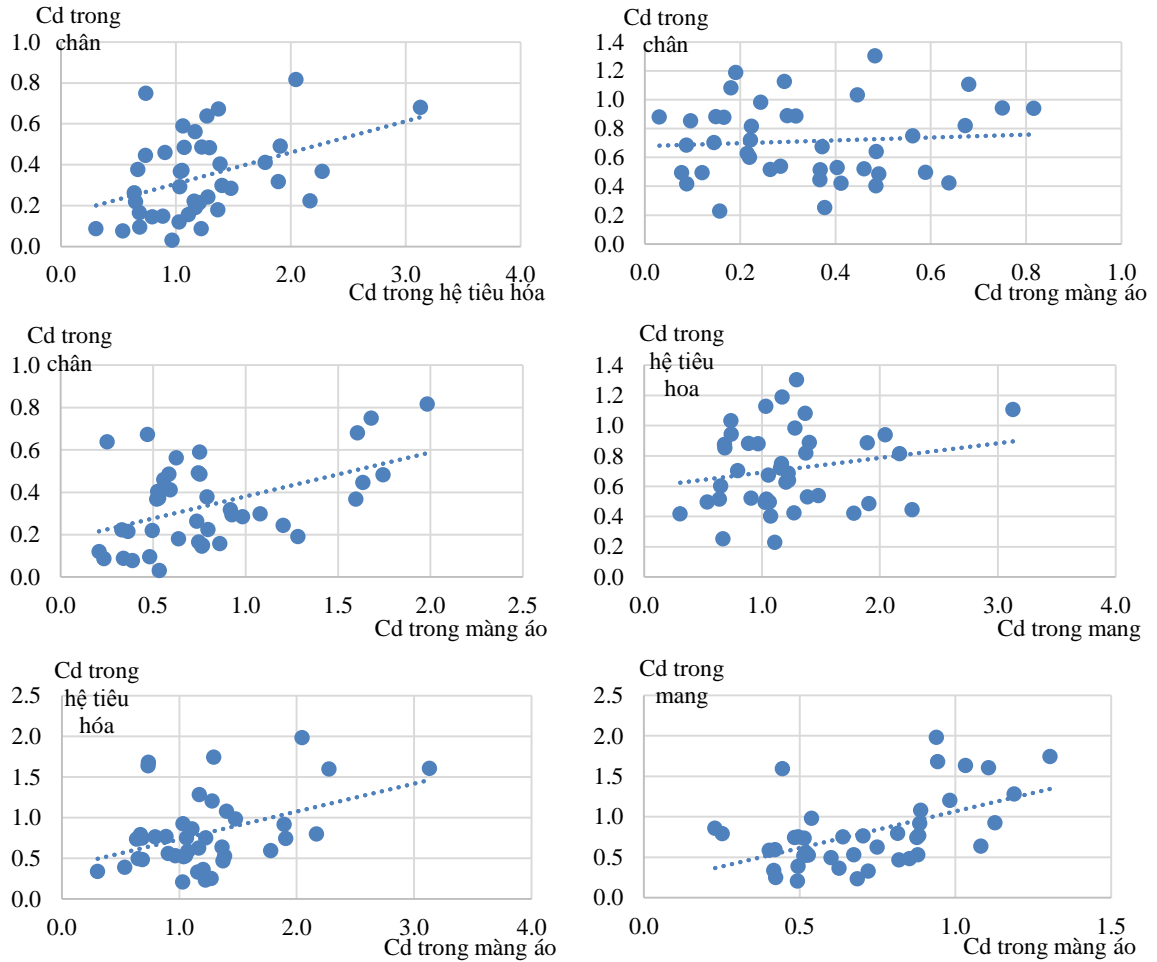
		Cd_Tổng mô	Cd_Chân	Cd_Hệ tiêu hóa	Cd_Mang	Cd_Màng áo
Cd_Tổng mô	Hệ số tương quan (r)	1				
	Mức ý nghĩa (Sig.)					
	n	41				
Cd_Chân	Hệ số tương quan (r)	0,333*	1			
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,033				
	n	41	41			
Cd_Hệ tiêu hóa	Hệ số tương quan (r)	0,452**	0,413**	1		
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,003	0,007			
	n	41	41	41		
Cd_Mang	Hệ số tương quan (r)	0,576**	0,075	0,197	1	
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,00008	0,639	0,217		
	n	41	41	41	41	
Cd_Màng áo	Hệ số tương quan (r)	0,533**	0,468**	0,411**	0,530**	1
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,00034	0,002	0,008	0,00037	
	n	41	41	41	41	41

*. Mối tương quan có ý nghĩa thống kê với $p < 0,05$.

***. Mối tương quan có ý nghĩa thống kê với $p < 0,01$.



Hình 3.34. Tương quan hàm lượng Cd (mg/kg ướn) trong tổng mô với một số bộ phận của ngẫu nhiên ở vùng biển Bình Thuận



Hình 3.35. Tương quan hàm lượng Cd (mg/kg ướt) tích tụ trong giữa các bộ phận của nghêu lùa ở vùng biển Bình Thuận

Kết quả phân tích hồi quy tuyến tính giữa biến phụ thuộc là hàm lượng Cd tổng mô và các biến độc lập là tích tụ Cd trong các bộ phận cho thấy, hàm lượng Cd trong nghêu lùa ở cả 4 bộ phận đều có ảnh hưởng đến mức độ tích tụ Cd tổng mô ($F = 8,513$, Sig. $F < 0,05$). Tuy nhiên, trong 4 bộ phận, tích tụ Cd trong mang có ảnh hưởng lớn nhất và có ý nghĩa thống kê đến sự biến động mức tích tụ Cd trong tổng mô của nghêu lùa (hệ số Beta là 0,447, Sig. $< 0,05$) - (Bảng 3.19).

Bảng 3.19. Mô hình hồi quy tuyến tính giữa hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô và Cd tích tụ trong các bộ phận nghêu lùa ở vùng biển Bình Thuận

Mô hình	Hệ số chưa chuẩn hóa		Hệ số đã chuẩn hóa	t	Sig.	Thống kê cộng tuyến	
	B	Std. Error	Beta			Tolerance	VIF
1 (Hằng số)	-2,976	170,809		-0,017	0,986		
Cd Chân	0,269	0,291	0,133	0,922	0,363	0,683	1,463
Cd Hệ tiêu hóa	0,191	0,102	0,256	1,879	0,068	0,768	1,302
Cd Mang	0,687	0,222	0,447	3,088	0,004	0,680	1,470
Cd Màng áo	0,115	0,149	0,128	0,768	0,448	0,512	1,952

Biến độc lập: Hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô

Kết quả phân tích mối tương quan cho thấy rõ sự tích tụ Cd vào cơ thể nghêu lùa là sự tích tụ đa bộ phận, như nhiều loài ĐVTMHMV khác. Việc tìm ra mối tương quan giữa Cd tổng thể và trên từng bộ phận của nghêu lùa nhằm góp phần đánh giá, luận giải chính xác con đường chính gây ra sự tích tụ Cd vào cơ thể nghêu lùa.

Mức độ tích tụ Cd cao trong ĐVTMHMV nói chung và trong nghêu lùa nói riêng có thể do ảnh hưởng của các chất ô nhiễm có nguồn gốc từ lục địa. Tại Bình Thuận, các hoạt động của con người như khai thác mỏ, luyện kim, nhiệt điện,... tạo ra lượng thải lớn (bao gồm chất thải rắn, nước thải và bụi), những chất thải này chứa nồng độ cao các KLN và có thể tác động tiêu cực đến môi trường tự nhiên và hệ sinh thái thủy sinh.. Ngoài ra, các hoạt động nông nghiệp khác cũng góp phần làm tăng nguồn ô nhiễm. Vì vậy, nước thải có chứa kim loại nặng được xả trực tiếp từ sông ra biển và cùng với sự biến đổi lý học, hóa học, sinh học trong môi trường và sinh vật sẽ gây tích tụ KLN trong thủy sinh vật và sinh vật đáy (gồm cả ĐVTMHMV), trong cả mạng lưới thức ăn, cuối cùng là con người chịu ảnh hưởng.

3.3.4. Mối liên hệ giữa sự tích tụ Cd trong nghêu lùa và Cd trong môi trường

Để đồng bộ và ít biến động của biến phụ thuộc là Cd tích tụ trong nghêu lùa, nghiên cứu sinh chọn lọc dữ liệu nghêu lùa có kích thước chiều cao vỏ từ 20 ÷ 30 mm (kích thước thương phẩm) làm biến phụ thuộc và hàm lượng Cd trong các thành phần môi trường nước, trầm tích (tổng và các dạng liên kết, nguồn thức ăn (TTLL&SVPD), chỉ số ICF, RAC là biến độc lập. Từ đó, sử dụng mô hình hồi quy tuyến tính trên phần mềm SPSS để đánh giá mức độ ảnh hưởng, mối liên quan của các biến độc lập đến biến phụ thuộc (mức độ tích tụ Cd trong nghêu lùa ở Bình Thuận). Kết quả này góp phần khu trú được nguồn chính của Cd từ môi trường và nguồn thức ăn gây tích tụ Cd trong nghêu lùa ở vùng ven biển tỉnh Bình Thuận.

Kết quả tính toán, đánh giá mối tương quan giữa hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô nghêu lùa và hàm lượng Cd trong thành phần môi trường và nguồn thức ăn ở vùng biển Bình Thuận cho thấy:

(1) Hàm lượng Cd tích tụ trong nghêu lùa có mối tương quan có ý nghĩa thống kê ($r = 0,601$, $p < 0,05$) với hàm lượng Cd trong TTLL & SVPD (nguồn thức ăn thụ động của ĐVTMHMV);

(2) Thể hiện mối tương quan yếu giữa hàm lượng Cd tích tụ trong nghêu lùa với hàm lượng Cd tổng trong trầm tích ($r = 0,341$, Sig. $> 0,05$), không có ý nghĩa về mặt thống kê;

(3) Không thể hiện rõ mối tương quan giữa hàm lượng Cd tích tụ trong nghêu lùa với hàm lượng Cd trong nước biển (Bảng 3.20).

Bảng 3.20. Hệ số tương quan giữa hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô ngẫu nhiên lựa và Cd trong thành phần môi trường và nguồn thức ăn ở vùng biển Bình Thuận

		Cd_Tổng mô ngẫu nhiên lựa	Cd_Nước	Cd_TTLL& SVPD	Cd_Tổng trong trầm tích
Cd_Tổng mô ngẫu nhiên lựa	Hệ số tương quan (r)	1			
	Mức ý nghĩa (Sig.)				
	n	27			
Cd_Nước	Hệ số tương quan (r)	0,096	1		
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,632			
	n	27	27		
Cd_TTLL& SVPD	Hệ số tương quan (r)	0,601**	0,078	1	
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,001	0,697		
	n	27	27	27	
Cd_Tổng trong trầm tích	Hệ số tương quan (r)	0,341	0,274	0,288	1
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,081	0,166	0,146	
	n	27	27	27	27

*. Mỗi tương quan có ý nghĩa thống kê với $p < 0.05$; **. Mỗi tương quan có ý nghĩa thống kê với $p < 0.01$

Kết quả phân tích, đánh giá mối liên hệ giữa hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô ngẫu nhiên lựa với các dạng liên kết Cd trong trầm tích cho thấy: (1) Hàm lượng Cd tích tụ trong ngẫu nhiên lựa tương quan tuyến tính và có ý nghĩa thống kê với dạng F1 và F2; (2) có mối tương quan với dạng F3 nhưng ở mức không có ý nghĩa thống kê; (3) dạng F4 và F5 không thể hiện rõ mối liên hệ với hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô của ngẫu nhiên lựa (Bảng 3.21).

Bảng 3.21. Hệ số tương quan giữa hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô ngẫu nhiên lựa và các dạng liên kết của Cd trong trầm tích ở vùng biển Bình Thuận

		Cd_Tổng mô ngẫu nhiên lựa	Cd_F1	Cd_F2	Cd_F3	Cd_F4	Cd_F5
Cd_Tổng mô ngẫu lựa	Hệ số tương quan (r)	1					
	Mức ý nghĩa (Sig.)						
	n	27					
Cd_F1	Hệ số tương quan (r)	0,429*	1				
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,026					
	n	27	27				
Cd_F2	Hệ số tương quan (r)	0,513**	0,168	1			
	Mức ý nghĩa (p)	0,006	0,402				
	n	27	27	27			
Cd_F3	Hệ số tương quan (r)	0,356	0,098	0,638**	1		
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,069	0,627	0,00035			
	N	27	27	27	27		
Cd_F4	Hệ số tương quan (r)	0,041	-0,033	0,314	0,396*	1	
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,839	0,869	0,111	0,041		
	n	27	27	27	27	27	
Cd_F5	Hệ số tương quan (r)	0,029	0,489**	0,312	0,180	0,194	1
	Mức ý nghĩa ((Sig.)	0,885	0,010	0,113	0,369	0,332	
	n	27	27	27	27	27	27

*. Mỗi tương quan có ý nghĩa thống kê với $p < 0.05$; **. Mỗi tương quan có ý nghĩa thống kê với $p < 0.01$.

Kết quả đánh giá mối liên hệ này góp phần minh chứng rất rõ Cd ở dạng liên kết linh động, dễ bị phá vỡ liên kết như F1 và F2 luôn tiềm ẩn nguy cơ ảnh hưởng đến môi trường và tích tụ vào sinh vật, nhất là sinh vật sống đáy và ăn lọc thụ động như nghêu lùa. Kết quả nghiên cứu của Hoàng Thị Quỳnh Diệu (2018) ở vùng cửa sông Tiền cũng cho thấy Cd tích tụ trong nghêu Bến Tre có mối tương quan chặt dạng liên kết F1 và F2 của Cd trong trầm tích [127].

Kết quả đánh giá mối liên quan giữa hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô nghêu lùa với chỉ số ICF và RAC có tương quan tuyến tính. Chỉ số RAC có tương quan chặt hơn chỉ số ICF, do chỉ số ICF được tính bao gồm cả dạng F4 (Bảng 3.22).

Bảng 3.22. Hệ số tương quan giữa hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô nghêu lùa và chỉ số ICF, RAC của Cd trong trầm tích ở vùng biển Bình Thuận

		Cd_Tổng mô nghêu lùa	Chỉ số ICF	Chỉ số RAC
Cd_Tổng mô nghêu lùa	Hệ số tương quan (r)	1		
	Mức ý nghĩa (Sig.)			
	n	27		
Chỉ số ICF	Hệ số tương quan (r)	0,439*	1	
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,022		
	n	27	27	
Chỉ số RAC	Hệ số tương quan (r)	0,572**	0,394*	1
	Mức ý nghĩa (Sig.)	0,002	0,042	
	n	27	27	27

*. Mối tương quan có ý nghĩa thống kê với $p < 0,05$.

**. Mối tương quan có ý nghĩa thống kê với $p < 0,01$.

Từ kết quả đánh giá tương quan cho thấy, hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô nghêu lùa có mối liên quan chặt (Sig. $< 0,05$) với hàm lượng Cd trong TTLL&SVDP (nguồn thức ăn), Cd ở dạng liên kết F1 và dạng F2 trong trầm tích; có mối tương quan với Cd dạng F3 và Cd tổng số trong trầm tích (Sig. $> 0,05$); hàm lượng Cd trong nước, dạng F4 và F5 trong trầm tích có tương quan yếu (không thể hiện rõ mối tương quan). Chỉ số ICF và RAC được xây dựng dựa trên các dạng liên kết Cd trong trầm tích có mối tương quan tuyến tính với hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô nghêu lùa. Từ những mối tương quan này, làm cơ sở để lựa chọn làm các biến độc lập để đánh giá mô hình hồi quy tuyến tính với biến phụ thuộc là tích tụ Cd trong nghêu lùa.

Mô hình hồi quy được thiết lập với Cd tích tụ trong nghêu lùa có kích thước chiều cao vỏ từ $20 \div 30$ mm làm biến phụ thuộc và hàm lượng Cd trong các thành phần môi trường nước, trầm tích (tổng và các dạng liên kết, nguồn thức ăn (TTLL&SVDP), chỉ số ICF, RAC là biến độc lập. Phân tích, xây dựng mô hình tuyến tính được thực hiện đã loại bỏ dần những mô hình, biến độc lập không thể hiện mối tương quan (chỉ số Sig. $> 0,05$ và VIF > 2 của các biến độc lập), không đáp ứng các

điều kiện, yêu cầu của mô hình (qua chỉ số F, Sig. $F > 0,05$, R^2 và R^2 hiệu chỉnh của mô hình hồi quy). Kết quả xây dựng mô hình hồi quy đã lựa chọn được mô hình (với $R^2 = 0,61$ và R^2 hiệu chỉnh = $0,56$, Sig. F của mô hình $< 0,05$, VIF < 2) gồm các biến độc lập là hàm lượng Cd trong TTLL&SVDP, chỉ số RAC (tổng dạng liên kết F1 + F2 của Cd) và hàm lượng Cd dạng liên kết F3 trong trầm tích có ảnh hưởng, tác động 56,1% đến biến động của hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô hình ngẫu nhiên. Trong đó, hàm lượng Cd ở dạng F1 + F2 trong trầm tích và Cd trong TTLL&SVDP có ảnh hưởng đến Cd tích tụ trong ngẫu nhiên lớn hơn Cd dạng F3 (Bảng 3.23, Phụ lục 6).

Bảng 3.23. Mô hình hồi quy tuyến tính giữa hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô hình ngẫu nhiên và Cd trong TTLL&SVDP, RAC, Cd dạng F3 ở vùng biển Bình Thuận

Model	Hệ số chưa chuẩn hóa		Hệ số đã chuẩn hóa		Thống kê cộng tuyến		
	B	Std. Error	Beta	t	Sig.	Tolerance	VIF
1 (Hằng số)	-455,983	278,805		-1,635	0,116		
Cd_TTLL&SVDP	0,019	0,006	0,420	3,034	0,006	0,881	1,135
Chỉ số RAC	0,025	0,008	0,441	3,217	0,004	0,898	1,113
Cd dạng F3	0,834	0,367	0,299	2,275	0,033	0,978	1,022

Biến phụ thuộc: Hàm lượng Cd tích tụ trong tổng mô hình

• Như vậy, mức độ tích tụ Cd trong ngẫu nhiên ở vùng ven biển Bình Thuận có mối liên quan chặt chẽ với hàm lượng Cd trong nguồn thức ăn là TTLL&SVDP và hàm lượng Cd ở dạng liên kết linh động trong trầm tích. Số liệu khảo sát đã phân tích ở Mục 3.1, Mục 3.2 và Mục 3.3 cũng cho thấy mức độ tích tụ Cd của ngẫu nhiên ở khu vực Tuy Phong, Phan Thiết (Bình Thuận) cao nhất, tiếp đến là khu vực La Gi (Bình Thuận), Kiên Lương (Kiên Giang), thấp nhất là khu vực Vân Đồn (Quảng Ninh) tương đồng với phân bố của hàm lượng Cd trong TTLL&SVDP, hàm lượng Cd ở dạng liên kết F1 + F2 (chỉ số RAC) của các khu vực này. Do điều kiện đặc trưng của vùng ven biển, quá trình lắng đọng và khuếch tán trầm tích ngược lại môi trường nước luôn xảy ra. Trong khi đó, ngẫu nhiên với đặc trưng sống đáy và ăn lọc thu động sẽ đưa TTLL&SVDP, cũng như các hạt trầm tích có liên kết Cd linh động vào cơ thể. Qua đó cho thấy, nguồn Cd trong TTLL&SVDP, Cd dạng linh động trong trầm tích có thể là nguồn chính gây tích tụ Cd vào ngẫu nhiên ở vùng ven biển Bình Thuận.

3.4. Nghiên cứu khả năng tích tụ Cd trong ngẫu nhiên ở quy mô thí nghiệm

Thí nghiệm được triển khai với 02 nguồn có khả năng gây tích tụ: (1) môi trường nước; (2) nguồn thức ăn:

(1) Đánh giá khả năng tích tụ từ môi trường nước (ion hòa tan):

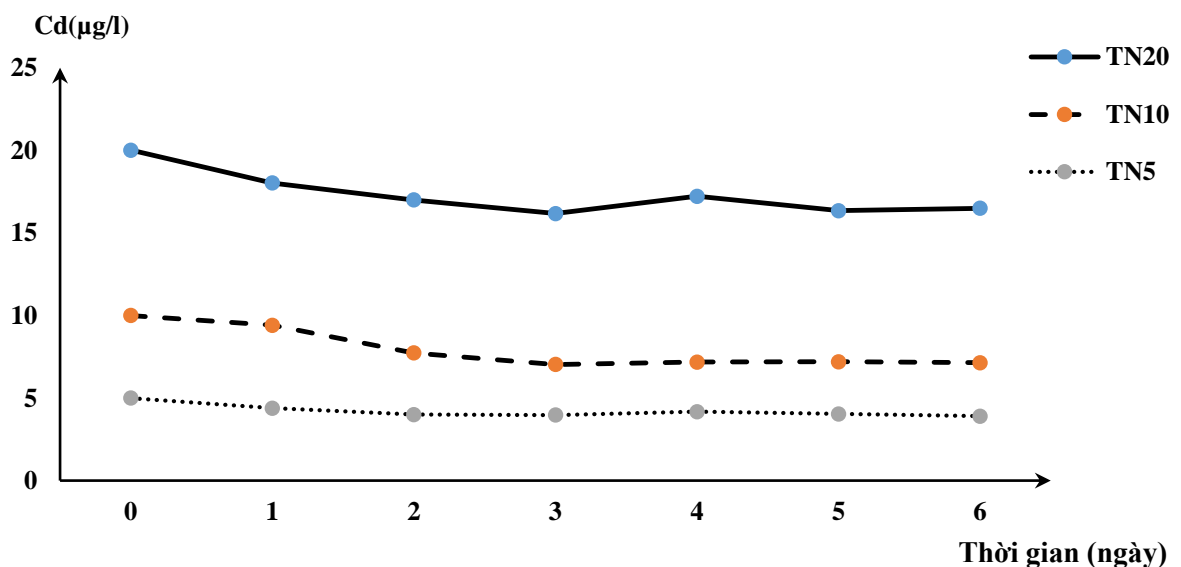
- a) Thí nghiệm không bổ sung thức ăn (tảo) với nồng độ Cd: 5, 10 và 20 $\mu\text{g/l}$
 b) Thí nghiệm có bổ sung thức ăn (tảo) với nồng độ Cd: 2, 5 và 10 $\mu\text{g/l}$
- (2) Đánh giá khả năng tích tụ từ nguồn thức ăn (trầm tích lơ lửng và SVPD):
 a) Thí nghiệm thức ăn cộng kết với Cd ở hàm lượng 0,2mg/l (TN21).
 b) Thí nghiệm thức ăn cộng kết với Cd ở hàm lượng 0,5mg/l (TN22).

Mục tiêu của các lô thí nghiệm này chỉ dừng lại ở việc đánh giá có hay không có nhiễm Cd từ môi trường nước, trầm tích, từ nguồn thức ăn (dựa vào khoảng hàm lượng Cd giám sát được từ hiện trường) gây tích tụ Cd trong nghêu lùa.

3.4.1. Thử nghiệm khả năng tích tụ từ ion Cd trong nước

• **Kết quả lô thí nghiệm 1a: Thí nghiệm khả năng tích tụ ion hòa tan và không bổ sung thức ăn (tảo) với nồng độ Cd: 5 10, và 20 $\mu\text{g/l}$:**

Nồng độ Cd^{2+} trong nước biển trong các lô thí nghiệm có xu hướng giảm ở mức độ thấp, gần như không đáng kể trong ngày đầu tiên. Tuy nhiên, chưa ghi nhận được quá trình tích tụ trên mô thịt tổng thể nghêu lùa tại các lô thí nghiệm khảo sát 5 $\mu\text{g/l}$ và 10 $\mu\text{g/l}$, bắt đầu có sự tích tụ kim loại nặng tại lô thí nghiệm 20 $\mu\text{g/l}$. Tiếp tục có sự giảm nhẹ về nồng độ Cd trong nước biển thí nghiệm nuôi tại lô thí nghiệm khảo sát 10 $\mu\text{g/l}$ và 20 $\mu\text{g/l}$ trong ngày thứ hai và thứ ba. Sau 7 ngày nghiên cứu sự tích tụ của nhuyễn thể, nồng độ Cd^{2+} trong nước biển tại hai lô thí nghiệm 10 $\mu\text{g/l}$ và 20 $\mu\text{g/l}$ (theo lý thuyết) đã giảm một lượng Cd từ 1 - 2 $\mu\text{g/l}$ (Hình 3.36).



Hình 3.36. Hàm lượng Cd^{2+} ($\mu\text{g/l}$) trong nước biển lô thí nghiệm tích tụ Cd

Hàm lượng Cd (mg/kg) trên mô thịt của nghêu lùa tại các lô thí nghiệm (*mẫu đối chứng không nhiễm Cd*) có sự khác nhau rõ rệt. Lô thí nghiệm có Cd^{2+} trong nước biển 5 $\mu\text{g/l}$ chưa có sự tích tụ Cd trên mô thịt nghêu lùa sau 6 ngày tích tụ trong khi

bắt đầu có sự tích lũy Cd trên mô thịt tổng thể ngẫu lựa ở lô thí nghiệm 10 µg/l từ ngày thứ 4 tích tụ. Sau đó hàm lượng này tăng nhẹ sau những ngày tiếp theo. Tại lô thí nghiệm 20 µg/l, đã có sự tích tụ Cd trên mô thịt ngẫu lựa ngay từ ngày đầu tiên. Hàm lượng cadimi trên ngẫu lựa tại lô thí nghiệm này tăng dần theo thời gian tích tụ. Sau 6 ngày tích tụ, hàm lượng Cd trên ngẫu lựa đã tăng một lượng đáng kể từ 0,226 mg/kg lên 0,494 mg/kg. Mức độ tích tụ Cd trên cơ thể ngẫu lựa tại nồng độ 20 µg/l dao động từ 0,1 - 0,16 mg/kg/ngày.

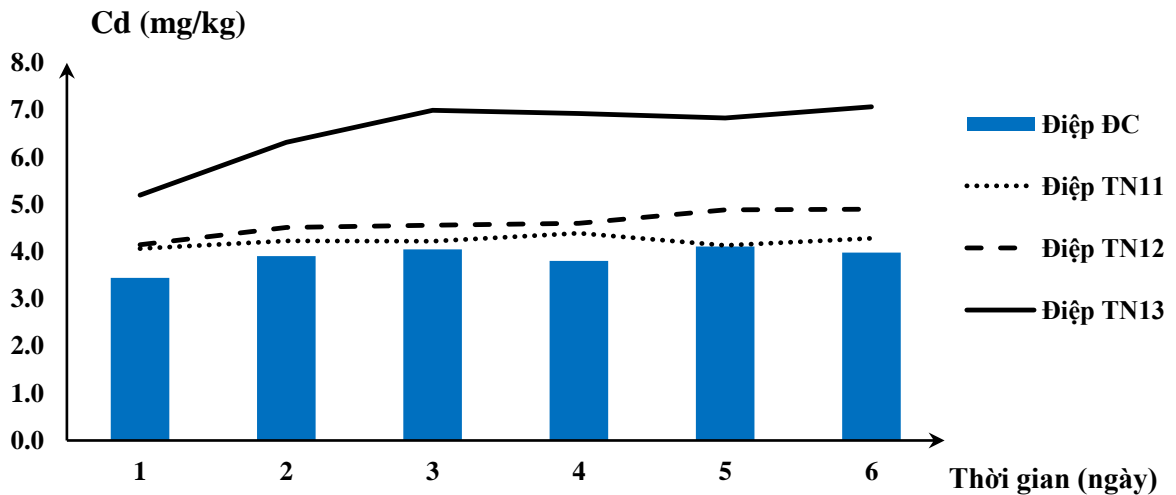
Như vậy, tại thí nghiệm này có thể kết luận: Trong thời gian tích tụ 7 ngày thí nghiệm, lượng Cd²⁺ hòa tan trong nước biển có nồng độ 5 µg/l khi không bổ sung thức ăn (hoặc bổ sung một lượng nhỏ tảo nano) chưa xảy ra hiện tượng nhiễm trên mô thịt của ngẫu lựa với những mẫu ngẫu lựa ban đầu chưa bị nhiễm. Bắt đầu có sự tích tụ kim loại Cd trên mô thịt ngẫu lựa tại hai mức nồng độ khảo sát là 10 µg/l và 20 µg/l. Khả năng tích tụ Cd trong ngẫu lựa được thể hiện rõ nhất ở nồng độ cadimi khảo sát là 20 µg/l (Bảng 3.24).

Bảng 3.24. Hàm lượng Cd tổng (mg/kg) trên ngẫu lựa thí nghiệm khảo sát tích tụ Cd thông qua sự trao đổi ion kim loại môi trường nước bị nhiễm.

Thời gian (ngày)	Cd (mg/kg)			
	Ngẫu lựa TN5	Ngẫu lựa TN10	Ngẫu lựa TN20	Mẫu Ngẫu lựa đối chứng
1	kph	kph	0,226	kph
2	kph	kph	0,322	kph
3	kph	kph	0,335	kph
4	kph	0,096	0,443	kph
5	kph	0,101	0,508	Kph
6	kph	0,105	0,494	Kph

kph: không phát hiện khi đo

Theo kết quả khảo sát tại vùng thu hoạch ĐVTMHSV nhận thấy trên cơ thể điệp quạt tích tụ kim loại nặng cao hơn so với ngẫu lựa, do vậy việc tiến hành thí nghiệm tích tụ với điệp quạt được khảo sát ở nồng độ thấp hơn so với ngẫu lựa. Mục đích của việc này nhằm kiểm định sự sai khác trong ngưỡng có thể gây tích tụ trên loài điệp quạt. Thí nghiệm khảo sát sự tích tụ Cd trên điệp quạt được thực hiện tại các nồng độ ion Cd²⁺ là 2 µg/l, 5 µg/l và 10 µg/l, tương ứng với các thí nghiệm TN11, TN12, TN13 (Hình 3.37).



Hình 3.37. Hàm lượng Cd tổng (mg/kg) trên diệp quạt thí nghiệm khảo sát tích tụ Cd thông qua sự trao đổi ion kim loại môi trường nước bị nhiễm

Kết quả thí nghiệm cho thấy, khả năng tích tụ Cd trên cơ thể diệp quạt giữa các nồng độ là khác nhau. Tại nồng độ khảo sát Cd chứa trong nước biển 2 $\mu\text{g/l}$ và 5 $\mu\text{g/l}$ khả năng tích tụ trên mô thịt diệp thể hiện chưa rõ ràng tại 4 ngày đầu, bắt đầu có sự tích tụ Cd từ ngày thứ 5 tại lô thí nghiệm 5 $\mu\text{g/l}$. Tuy nhiên, sự tích tụ này là rất chậm và không đáng kể. Tại nồng độ Cd khảo sát 10 $\mu\text{g/l}$, khả năng tích tụ Cd được thể hiện rõ ngay từ ngày đầu tiên và tăng dần vào các ngày tiếp theo. Tuy nhiên sau 3 ngày tích tụ mức độ tích tụ có xu hướng không tăng nhiều vào các ngày tiếp theo. Theo kết quả kiểm định t-test ($\alpha = 0,05$) sự sai khác với mẫu đối chứng theo thời gian trong thí nghiệm này nhận thấy các thí nghiệm đều có ý nghĩa thống kê.

Như vậy, tại thí nghiệm khảo sát sự tích tụ Cd trên hai loài diệp quạt và nghêu lựa không bổ sung thức ăn (hoặc một lượng nhỏ tảo nano), khả năng nhiễm kim loại nặng thông qua quá trình trao đổi qua mang, khả năng khuếch tán kim loại nặng từ môi trường nhiễm vào cơ thể sinh vật xảy ra ở mức chậm và cần một hàm lượng Cd tích tụ ở mức cao hơn môi trường thực địa ($>5 \mu\text{g/l}$ vì kết quả ghi nhận Cd ion hòa tan lớn nhất tại vùng ven biển cũng chỉ đạt 2,86 $\mu\text{g/l}$) thì mới xảy ra quá trình tích tụ Cd trên cơ thể nhuyễn thể (nghêu lựa và diệp quạt).

3.4.2. Thử nghiệm khả năng tích tụ ion Cd trong nước và bổ sung thức ăn không bị nhiễm

• **Kết quả lô thí nghiệm:** *Thí nghiệm khả năng tích tụ ion hoàn tan và có bổ sung thức ăn (tảo) với nồng độ Cd: 2, 5, 10 $\mu\text{g/l}$.*

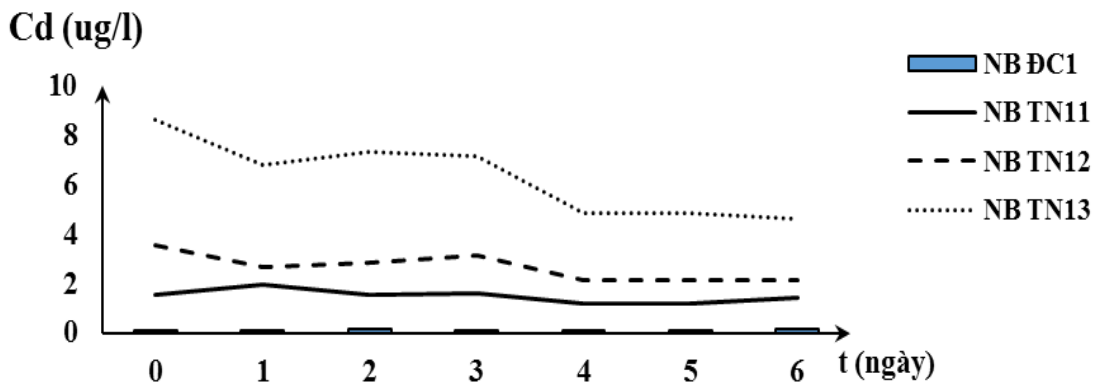
- Kết quả thí nghiệm về thông số Cd

Tại thí nghiệm này chúng tôi khảo sát nồng độ Cd^{2+} chứa trong nước biển ở các mức nồng độ 2 $\mu\text{g/l}$ (TN11), 5 $\mu\text{g/l}$ (TN12) và 10 $\mu\text{g/l}$ (TN13). Trong quá trình thí

nghiệm một lượng tảo nâu (tảo chaetoceros) được bổ sung trong quá trình thí nghiệm 2 lần/ngày.

Kết quả phân tích các mẫu nước biển, mẫu ngẫu lựa, sò lông cho thấy có sự tích lũy Cd trên tất cả các mẫu của hai đối tượng nghiên cứu, các mẫu thí nghiệm trong quá trình nuôi đồng thời có quá trình giảm nồng độ ion Cd^{2+} . Cụ thể như sau: Hàm lượng Cd^{2+} chứa trong nước biển có xu hướng giảm dần theo thời gian tại các lô thí nghiệm.

Tuy nhiên, quá trình giảm kim loại giữa các lô thí nghiệm là không giống nhau. Điều này chứng tỏ có sự tích lũy kim loại nặng Cd^{2+} vào trong sò lông, ngẫu lựa và tảo Chaetoceros theo các mức tích lũy nhất định. Nhìn chung, trong các lô thí nghiệm, hàm lượng Cd^{2+} trong nước biển có xu hướng giảm theo thời gian (Hình 3.38).



Hình 3.38. Hàm lượng Cd^{2+} trong nước biển thí nghiệm khảo sát tích tụ kim loại nặng trên ngẫu lựa, sò lông bổ sung thức ăn (tảo chaetoceros)

Kết quả phân tích hàm lượng Cd^{2+} chứa trong nước biển nhận thấy tại lô thí nghiệm 10 $\mu g/l$ (tính theo lý thuyết) có sự giảm rõ nét về hàm lượng Cd^{2+} theo thời gian. Lô thí nghiệm 2 $\mu g/l$ và 5 $\mu g/l$ hàm lượng Cd^{2+} trong nước biển giảm ở mức tương đối thấp (Bảng 3.25).

Bảng 3.25. Hàm lượng Cd^{2+} trong nước biển lô thí nghiệm tích tụ Cd thông qua sự trao đổi ion hòa tan và bổ sung tảo chaetoceros

Thời gian (ngày)	Cd($\mu g/l$)			
	NB ĐC1	NB TN11	NB TN12	NB TN13
0	0,112	1,551	3,585	8,621
1	0,112	1,949	2,645	6,792
2	0,173	1,56	2,842	7,314
3	0,105	1,577	3,162	7,174
4	0,079	1,198	2,166	4,858
5	0,072	1,198	2,166	4,858
6	0,165	1,442	2,147	4,607

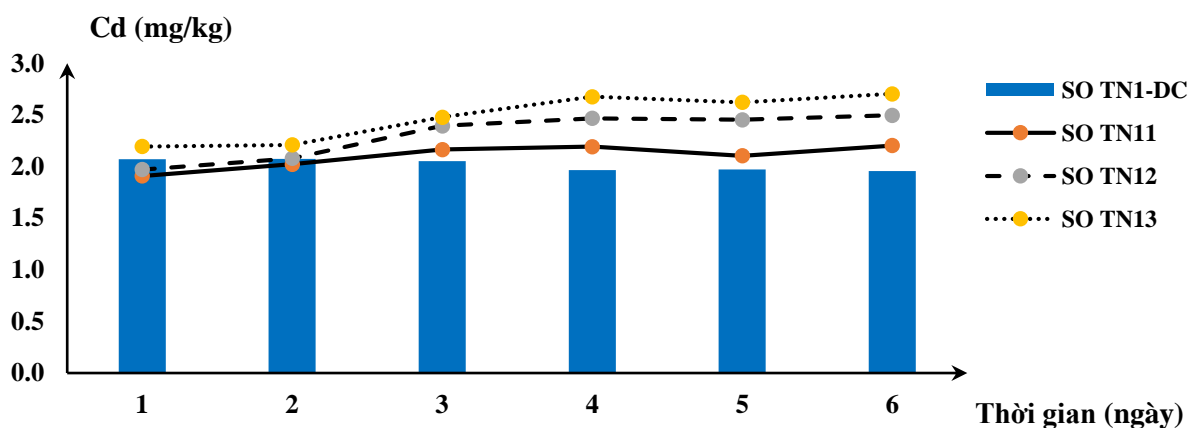
Theo kết quả phân tích hàm lượng Cd^{2+} trên mô thịt của sò lông và nghêu lụa nhận thấy có sự tích lũy kim loại nặng trên cơ thể hai loài này (Bảng 3.26). Trong đó, khả năng tích lũy trên cơ thể nghêu lụa ở mức cao hơn so với sò lông (theo kết quả nghiên cứu so sánh giữa mẫu đối chứng và mẫu bị nhiễm kim loại nặng).

Bảng 3.26. Kết quả phân tích Cd (mg/kg) trên sò lông và nghêu lụa thí nghiệm tích tụ Cd thông qua trao đổi môi trường nước, bổ sung tảo chaetoceros

Thời gian (ngày)	Sò lông TN				Nghêu lụa TN			
	Sò ĐC	Sò TN11	Sò TN12	Sò TN13	Nghêu ĐC	Nghêu TN11	Nghêu TN12	Nghêu TN13
1	1,977	1,908	1,97	2,194	0,012	0,481	0,387	0,401
2	2,073	2,021	2,079	2,209	0,018	0,762	0,859	1,133
3	2,050	2,164	2,393	2,477	0,013	0,554	0,714	1,169
4	1,966	2,192	2,466	2,675	0,01	0,601	0,865	1,482
5	1,972	2,104	2,453	2,621	0,015	0,656	1,187	1,534
6	1,955	2,203	2,495	2,704	0,019	0,892	1,089	1,814

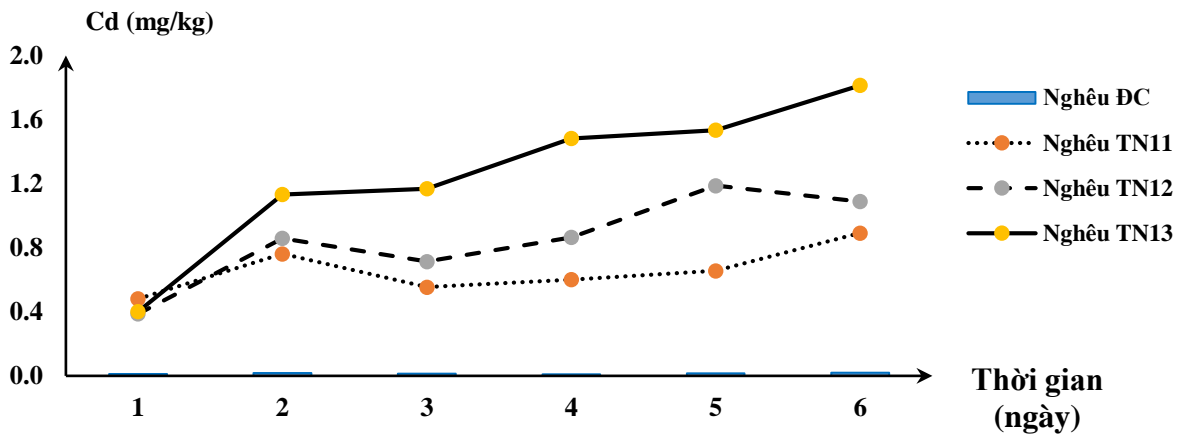
Từ kết quả phân tích hàm lượng Cadimi (mg/kg) trên mô thịt tổng thể của sò lông tại hai lô thí nghiệm chứa ion Cd^{2+} 2 $\mu\text{g/l}$ và 5 $\mu\text{g/l}$, khả năng tích tụ Cadimi trên cơ thể loài này là chưa rõ ràng tại mức nồng độ khảo sát 2 $\mu\text{g/l}$. Có sự tích tụ cadimi trên mô thịt tổng thể của sò lông tại lô thí nghiệm ion Cd^{2+} với nồng độ 5 $\mu\text{g/l}$.

Tại lô thí nghiệm khảo sát chứa ion Cd^{2+} có nồng độ theo lý thuyết khảo sát là 10 $\mu\text{g/l}$, sự tích tụ trên cơ thể sò lông được thể hiện rõ. Như vậy, có thể khẳng định với thời gian thí nghiệm là 7 ngày với việc bổ sung thức ăn không bị nhiễm kim loại nặng, nồng độ cadimi thích hợp để gây nhiễm trên sò lông là trong điều kiện thí nghiệm là 5 $\mu\text{g/l}$ (Hình 3.39).



Hình 3.39. Hàm lượng Cd^{2+} trong sò lông thí nghiệm khảo sát tích tụ Cd và có bổ sung thức ăn (tảo chaetoceros)

Theo kết quả phân tích hàm lượng Cadimi (mg/kg) trên mô thịt của nghêu lùa. Hàm lượng cadimi tăng theo thời gian khảo sát. Tại mức nồng độ cadimi khảo sát từ 2 $\mu\text{g/l}$ trở lên. Mức độ tích tụ cadimi thể hiện ngay trong ngày đầu tiên (Hình 3.40). So sánh với thí nghiệm không bổ sung thức ăn (hoặc bổ sung một lượng nhỏ tảo nano), thí nghiệm bổ sung thường xuyên thức ăn là tảo đa bào (tảo chaetoceros) bước đầu có thể rút ra kết luận có sự khác nhau giữa khả năng tích lũy kim loại Cd^{2+} trong hai loài tảo nano và tảo đáy chaetoceros.



Hình 3.40. Hàm lượng Cd^{2+} trong nghêu lùa thí nghiệm khảo sát tích tụ kim loại nặng trên nhuyễn thể hai mảnh vỏ, có bổ sung thức ăn (tảo chaetoceros)

Theo nghiên cứu sự tích tụ Cd^{2+} trên loài tảo chaetoceros của Sjahrul và Arifin (2012) với liều lượng Cd^{2+} là 0,5 mg/l loài này đã tích lũy một lượng Cd^{2+} rất lớn trên cơ thể trong thời gian là 15 phút (1055.27 mg/g Chaetoceros) đặc biệt tại khoảng pH là 8 (pH này phù hợp trong nuôi trồng thủy sản trong nước biển) sự tích lũy Cd^{2+} đạt mức cao nhất nguyên nhân bởi các liên kết $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{M}-\text{S}$, $\text{O}-\text{H}$ và $\text{S}-\text{S}$ trong thành phần tế bào loài này liên kết chặt chẽ với Cd^{2+} [103]. Đây chính là nguyên nhân gây ra sự sai khác về hàm lượng cadimi trên cơ thể nghêu lùa giữa thí nghiệm bổ sung tảo đáy chaetoceros và không bổ sung thức ăn trước đó. Kết quả này cho thấy ở cùng một nồng độ Cd^{2+} ở mức thấp, sự có mặt bởi các loài tảo khác nhau tích tụ kim loại nặng cũng gây ra sự tích tụ lên cơ thể nghêu lùa.

Tuy nhiên, do quá trình chuyển hóa cadimi trên cơ thể nghêu lùa đồng thời với việc nuôi chung cùng nhuyễn thể sò lông bị nhiễm cadimi cùng với điều kiện khác nhau giữa thực nghiệm và điều kiện chuẩn trong phòng thí nghiệm nên cần có những nghiên cứu khác để có thể kết luận về việc sử dụng tảo đáy đa bào (tảo chaetoceros) trong nuôi trồng thủy sản loài nghêu lùa có trong tự nhiên. Đây là một loài tảo có khả năng liên kết mạnh trong môi trường chứa kim loại nặng đặc biệt là những kim loại nguy hiểm có tích lũy như Cd. Các nghiên cứu tiếp theo về liều lượng sử dụng tảo này là rất cần thiết.

3.4.3. Thử nghiệm khả năng tích tụ Cd từ nguồn thức ăn bị nhiễm Cd

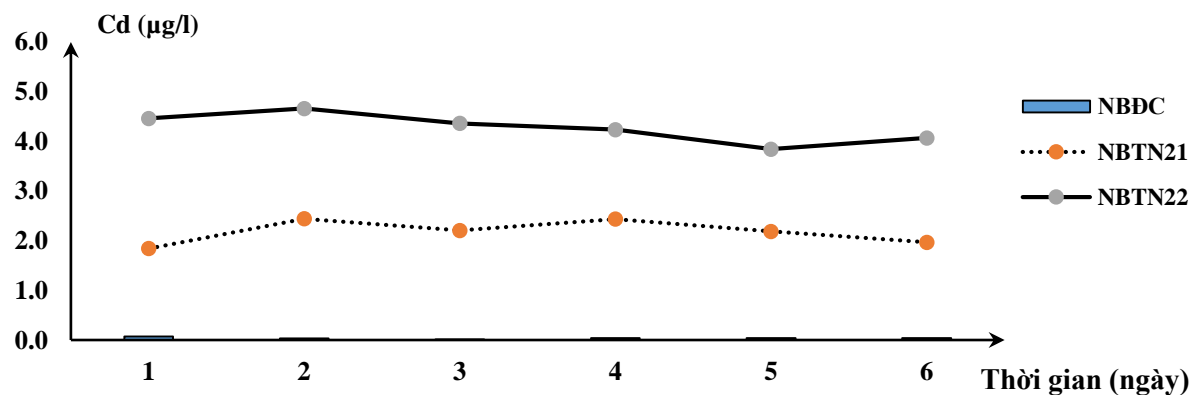
• **Kết quả lô thí nghiệm:** *Thí nghiệm khả năng tích tụ từ nguồn thức ăn bị nhiễm Cd:* Phơi nhiễm thức ăn trong dung dịch 0,2 mg/l-TN21; 0,5 mg/l-TN22.

- Kết quả thí nghiệm về thông số Cd

Nhuuyễn thể là động vật ăn lọc vì vậy sau khi tích tụ các kim loại nặng vào dạ dày thông qua con đường thức ăn (digestive pathway). Các kim loại sau khi tích tụ vào cơ thể, cơ thể nhuyễn thể hai mảnh vỏ không có khả năng đào thải các kim loại này ra ngoài. Để thực hiện thí nghiệm này, một lượng trầm tích lơ lửng được tích tụ kim loại nặng trong một khoảng thời gian ngắn với nồng độ thích hợp để không gây chết sinh vật phù du chứa trong đó.

Trong thí nghiệm này trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du (suspended matter) được tiến hành ngâm trong hai nồng độ chứa Cd^{2+} là 0,2 mg/l và 0,5 mg/l (tương ứng với lô thí nghiệm TN21 và TN22). Sau hai ngày tích tụ, trầm tích lơ lửng này được lọc trên lưới lọc có kích thước 10 μm sau đó tiến hành thí nghiệm. Hàm lượng kim loại nặng chứa trong trầm tích lơ lửng được xác định tại trước và sau khi ngâm. Ngoài ra hàm lượng Cd chứa trong trầm tích lơ lửng sau khi kết thúc thí nghiệm cũng cần được xác định. Nồng độ kim loại nặng trong nước biển, sò lông, nghêu lựa được lấy ra và phân tích hàng ngày trong quá trình thí nghiệm.

Hàm lượng Cd trong nước biển tại các lô thí nghiệm khảo sát cao hơn so với mẫu đối chứng, chứng tỏ có quá trình hòa tan, khuếch tán một lượng kim loại nặng từ trầm tích lơ lửng bị nhiễm kim loại nặng vào trong nước. Hàm lượng Cd trong mẫu nước biển có xu hướng giảm dần theo thời gian chứng tỏ có quá trình tích tụ Cd từ môi trường nước vào sinh vật (sò lông, nghêu lựa, điệp quạt) - (Hình 3.43).

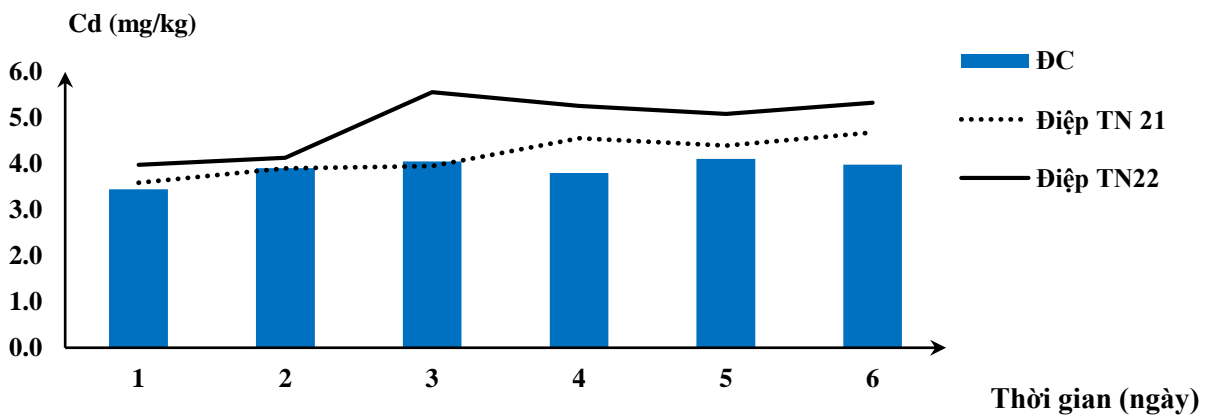


Hình 3.41. Nồng độ ion Cd^{2+} hòa tan trong nước biển thí nghiệm khảo sát sự tích tụ Cd^{2+} trên nghêu lựa thông qua hấp thu thức ăn.

Kết quả phân tích Cd trên mô thịt sò lông, nghêu lựa cho thấy, tại thí nghiệm thức ăn này ở mức cao hơn các lô thí nghiệm tích tụ Cd thông qua quá trình khuếch

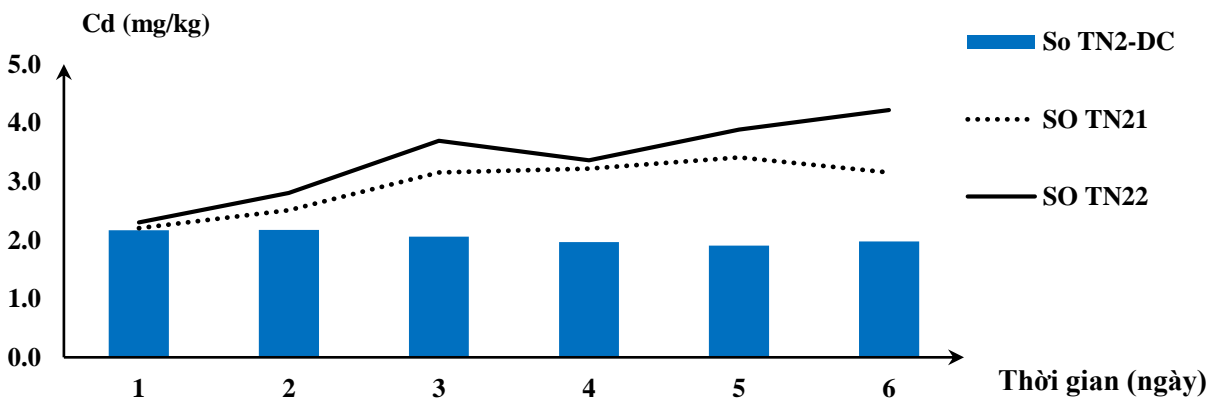
tán trao đổi (hàm lượng Cd tích tụ trên cơ thể sò lông, ngẫu lựa sau 6 ngày là 4,216 mg/kg và 2,076 mg/kg trong khi tại thí nghiệm trao đổi là 2,616 mg/kg và 1,814 mg/kg). Điều này, chứng tỏ tại thí nghiệm này vừa có quá trình tích tụ kim loại nặng từ môi trường trao đổi vào nhuyễn thể hai mảnh vỏ, vừa có sự tích tụ kim loại nặng thông qua thức ăn (tảo đáy, trầm tích lơ lửng).

Kết quả phân tích Cd trên mô thịt của điệp quạt cũng cho thấy, hàm lượng Cd tích tụ cao trên cơ thể thông qua thí nghiệm thức ăn (Hình 3.42). Sau thời gian thí nghiệm là 6 ngày trên cơ thể điệp quạt đã tích tụ lượng Cd từ 0,7 đến 1,4 mg/kg (so với mẫu đối chứng). So sánh với các thí nghiệm trên sò lông và ngẫu lựa nhận thấy hàm lượng tích tụ cao nhất Cd trên cơ thể điệp quạt.

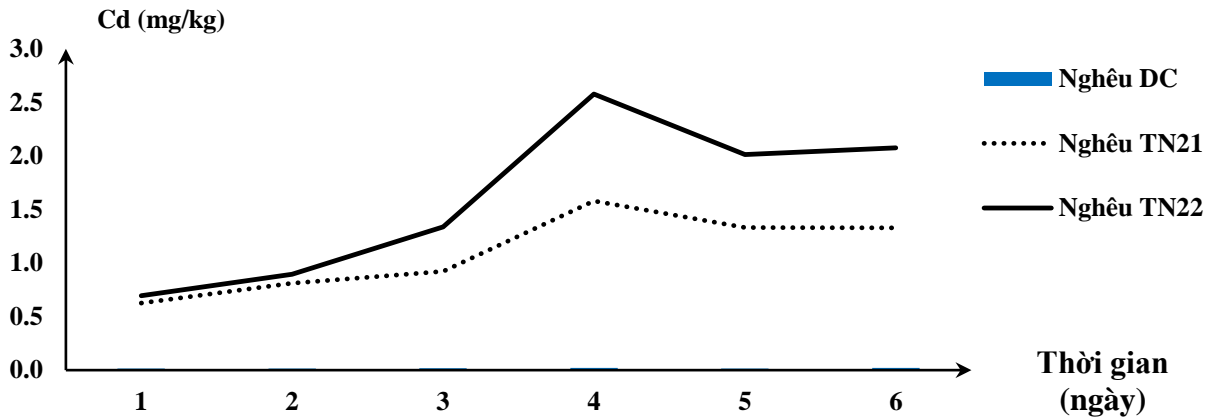


Hình 3.42. Hàm lượng Cd trong cơ thể điệp quạt tại lô thí nghiệm tích tụ Cd thông qua hấp thu thức ăn

Từ kết quả thí nghiệm nhận thấy, hàm lượng Cd trong các thí nghiệm có sự chênh lệch với mẫu sò (Hình 3.43) và ngẫu (Hình 3.44) đối chứng ngay từ ngày đầu tiên. Tuy nhiên, hàm lượng Cd chỉ bắt đầu tăng trong ngày thứ 3 tích lũy. Nồng độ Cd trên cơ thể điệp quạt có xu hướng tăng dần theo thời gian. Khả năng tích tụ trên cơ thể điệp quạt thể hiện rõ trong thời gian từ 3 - 4 ngày. Thức ăn có nồng độ Cd cao hơn thì khả năng tích tụ Cd nhiều hơn.



Hình 3.43. Hàm lượng Cd trong cơ thể sò lông tại lô thí nghiệm tích tụ Cd thông qua hấp thu thức ăn



Hình 3.44. Hàm lượng Cd trong cơ thể nghêu lụa tại lô thí nghiệm tích tụ Cd thông qua hấp thu thức ăn

Có thể nhận thấy quá trình tích tụ kim loại nặng bắt đầu từ quá trình trao đổi của cơ thể của nhuyễn thể với môi trường nước bị nhiễm với nồng độ đủ lớn như nghiên cứu trước đó sau đó là quá trình tích tụ kim loại Cd^{2+} thông qua đường thức ăn bị nhiễm (khoảng 3 - 4 ngày), tiếp theo đó là sự cân bằng về nồng độ Cd^{2+} nhiễm trong cơ thể của nghêu lụa do đó hàm lượng Cd^{2+} có xu hướng giảm do quá trình tiêu hóa thức ăn của nghêu lụa ra môi trường do thí nghiệm không bổ sung lượng thức ăn bị nhiễm liên tục trong thí nghiệm.

Kết quả phân tích so sánh ANOVAR ($\alpha = 0,05$) tại các lô thí nghiệm TN21 và TN22 nhận thấy không có sự sai khác trên tất cả các mô tổng thể của mẫu nghêu lụa, sò lông, điệp quạt, chứng tỏ cơ chế tích tụ Cd trên thí nghiệm thức ăn cần được nghiên cứu sâu hơn qua việc phân tích Cd hệ thống tiêu hóa (dạ dày, gan) trên các loài này đây là cơ quan tích lũy tiêu hóa thức ăn chủ yếu trên các loài ĐVTMHHMV.

Như vậy, tại thí nghiệm khảo sát khả năng tích tụ kim loại nặng Cd vào cơ thể ĐVTMHHMV (nghêu lụa, sò lông, điệp quạt), cơ chế để tìm ra quá trình chuyển hóa Cd từ môi trường trầm tích lơ lửng, sinh vật phù du vào cơ thể nhuyễn thể hai mảnh vỏ còn nhiều vấn đề khác cần được nghiên cứu thêm. Tuy nhiên có thể nhận thấy việc tích tụ Cd trên nhuyễn thể theo hai con đường đó là sự trao đổi khuếch tán của ion Cd trong nước vào cơ thể và quá trình hấp thụ thức ăn trên nhuyễn thể hai mảnh vỏ. Việc bổ sung thức ăn có khả năng hấp thụ mạnh Cd cũng gây tích tụ cho ĐVTMHHMV.

- Như vậy, nghêu lụa bị nhiễm kim loại nặng (Cd) theo hai con đường: (1) Con đường thứ nhất là sự trao đổi khuếch tán trong dung dịch nước biển bị nhiễm kim loại nặng Cd với hàm lượng cao; (2) con đường thứ hai là sự tích lũy kim loại nặng thông qua quá trình tiêu thụ thức ăn trong môi trường từ sinh vật phù du và trầm tích lơ lửng bị nhiễm Cd. Với các nồng độ kim loại nặng khác nhau chứa trong nước biển hay thức ăn của nhuyễn thể (trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du), nhuyễn thể sẽ tích tụ

một lượng kim loại nhất định. Nước biển có hàm lượng Cd^{2+} hòa tan dưới $5 \mu\text{g/l}$ không có sự tích tụ trên cơ thể nghêu lùa trong khi tại nồng độ này đã bắt đầu có sự tích tụ chậm trên sò lông và điệp quạt. Tuy nhiên, nếu bổ sung một lượng thức ăn có khả năng hấp thụ mạnh kim loại Cd^{2+} , quá trình tích tụ Cd^{2+} trên nhuyễn thể xảy ra mạnh ngay ở nồng độ Cd^{2+} dưới $5 \mu\text{g/l}$. Sự tích tụ được tăng lên khi nồng độ khảo sát tăng. Việc bổ sung thức ăn không bị nhiễm kim loại nặng Cd trong quá trình thí nghiệm cũng làm tăng hàm lượng tích lũy Cd trên nghêu lùa. Việc bổ sung thức ăn nhiễm Cd từ môi trường nhiễm kim loại nặng $0,2 \text{ mg/l}$ và $0,5 \text{ mg/l}$ gây ra sự tích tụ kim loại nặng trên nghêu lùa, sò lông, điệp quạt.

3.4.4. Nguồn gây tích tụ Cd trong nghêu lùa

Sự tích tụ KLN trong nhuyễn thể phụ thuộc hai yếu tố cơ bản là sự có mặt của nguồn ô nhiễm như trong môi trường sống, thức ăn (trầm tích lơ lửng, mùn bã hữu cơ, sinh vật phù du) và khả năng tích tụ KLN của bản thân ĐVTMHHMV ở môi trường đó. Các nguyên nhân gây nhiễm KLN vào cơ thể nghêu lùa ở vùng ven biển Bình Thuận có thể là: (1) xâm nhập (trao đổi) ion trong môi trường vào cơ thể NTHMV; (2) từ nguồn thức ăn. Từ những kết quả phân tích, đánh giá nguồn số liệu thực địa và quy mô thí nghiệm cho thấy:

(1) Nguyên nhân nhiễm Cd từ môi trường nước vào cơ thể nghêu lùa được loại trừ, không phải là nguồn chính, bởi:

- Từ những kết quả phân tích, đánh giá Cd ở các hợp phần môi trường cho thấy, hàm lượng Cd tồn tại trong môi trường nước vùng thu hoạch rất thấp, thấp hơn GHCP ($5\mu\text{g/l}$ đối với Cd) theo QCVN 10-MT :2015/BTNMT. Hàm lượng Cd lớn nhất quan trắc được cũng chỉ đạt $2,86 \mu\text{g/l}$;

- Kết quả phân tích thống kê dữ liệu không ghi nhận rõ mối liên quan giữa hàm lượng Cd tích tụ trong nghêu lùa với hàm lượng Cd trong môi trường nước;

- Trong khi đó, kết quả thí nghiệm tích tụ Cd ở mức hàm lượng $2 \mu\text{g/l}$ và $5 \mu\text{g/l}$ không ghi nhận mức độ tích tụ trên nghêu lùa và sò lông. Riêng điệp quạt, ghi nhận được hiện tượng nhiễm Cd ở nồng độ $5 \mu\text{g/l}$, nhưng không có ý nghĩa thống kê. Các lô thí nghiệm ở nồng độ $10 \mu\text{g/l}$ mới ghi nhận được hiện tượng nhiễm trên sò lông, nghêu lùa và điệp quạt.

(2) Nguyên nhân nhiễm từ nguồn thức ăn: Đây được xác định là nguồn và nguyên nhân chính gây nhiễm Cd trên nghêu lùa, bởi:

- Các kết quả giám sát hiện trường vùng thu hoạch không ghi nhận được bất thường ngoại trừ hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD rất cao (Bảng 3.27):

+ Kết quả phân tích đánh giá hàm lượng Cd trong môi trường nước rất thấp.

+ Hàm lượng Cd trong môi trường trầm tích cũng thấp hơn GHCP.

+ Duy nhất hàm lượng Cd trong TTLL&SVDP trong vùng thu hoạch rất cao, (trung bình 11,32 mg/kg), gấp khoảng hơn 10 nghìn lần so với hàm lượng trong môi trường nước. Cd gấp hơn 6 lần đối với Cd trong môi trường trầm tích. Kết quả phân tích thống kê cho thấy, hàm lượng Cd tích tụ trong nghêu lùa có mối tương quan chặt với hàm lượng Cd trong TTLL&SVDP.

Bảng 3.27. Hàm lượng Cd trong các hợp phần môi trường theo mùa ở 3 vùng thu hoạch ĐVTMHHMV

Hợp phần môi trường	Mùa	Quảng Ninh	Bình Thuận	Kiên Giang
Môi trường nước ($\mu\text{g/l}$)	Mưa	0,427	0,353	0,414
	Khô	0,390	0,237	0,271
	TB	0,408	0,295	0,342
Môi trường TTLL&SVDP (mg/kg)	Mưa	7,651	13,043	9,729
	Khô	7,199	9,590	7,699
	TB	7,425	11,317	8,714
Môi trường trầm tích (mg/kg)	Mưa	1,06	1,96	1,43
	Khô	0,90	1,62	1,15
	TB	0,98	1,79	1,29

+ Trong trầm tích các dạng liên kết F1, F2 của Cd tại vùng thu hoạch ở Bình Thuận > Kiên Giang > Quảng Ninh. Tương đồng với mức độ nhiễm Cd trong cơ nghêu lùa, sò lông và điệp quạt. Kết quả thống kê dữ liệu cho thấy mối tương quan chặt giữa hàm lượng Cd tích tụ trong nghêu với Cd ở dạng F1 và F2 (dạng linh động) trong trầm tích.

+ Tổng dạng liên kết F1, F2 của Cd trong môi trường trầm tích ở các khu vực Phan Thiết, Tuy Phong, La Gi của vùng ven biển Bình Thuận được tính qua chỉ số RAC ở mức rủi ro cao đến rất cao, cao hơn so với vùng Kiên Lương - Kiên Giang và Vân Đồn - Quảng Ninh.

+ Từ giá trị trung bình của Cd theo các hợp phần môi trường và ĐVTMHHMV ở mỗi vùng cho thấy thứ tự hàm lượng như sau: TTLL&SVDP >> Trầm tích > ĐVTMHHMV >> Nước.

+ Theo bộ phận cơ thể, mức độ tích tụ Cd theo thứ tự sau : Hệ tiêu hóa > màng áo > mang > chân > còi (còi đối với điệp quạt). Điều này chứng tỏ rằng, nguồn thức ăn (TTLL&SVDP) trong vùng thu hoạch bị nhiễm Cd.

- Kết quả thí nghiệm đánh giá khả năng tích tụ kim loại do nguồn thức ăn đã minh chứng rất rõ về khả năng nhiễm từ nguồn này:

+ Đối với lô thí nghiệm trao đổi ion, nhưng có bổ sung thức ăn là tảo, khả năng tích tụ ở nghêu lùa, sò lông thể hiện cao hơn, nồng độ ion kim loại thể hiện sự tích tụ này là 5 $\mu\text{g/l}$. Mức độ tích tụ của nghêu lùa sau 6 ngày dao động từ 0,1 đến 0,15 (mg/kg/ngày), điệp quạt dao động từ 0,03 đến 0,06 mg/kg/ngày.

+ Đối với thí nghiệm thức ăn bị nhiễm: Khả năng tích tụ KLN trong thức ăn (trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du) xảy ra đồng thời cùng với sự tích tụ kim loại nặng trong nhuyễn thể thông qua sự trao đổi ion kim loại nặng. Nguyên nhân, trong điều kiện nhiệt độ, pH thích hợp các ion tích tụ trong trầm tích lơ lửng khuếch tán vào một phần vào trong môi trường nước Sự tích tụ kim loại nặng thông qua thức ăn chủ yếu tích tụ trên hệ thống tiêu hóa của ĐVTMHHMV. Tại thí nghiệm này, sau 6 ngày cho tích tụ, nghêu lùa, sò lông, điệp quạt đều cho thấy có sự tích tụ kim loại Cd. Tuy nhiên, sự tích tụ Cd này chưa thể hiện rõ nét, do thành phần thức ăn nghèo sinh vật sau quá trình tích tụ với nồng độ cao. Mức độ tích tụ Cd dao động từ 0,04 đến 0,1 mg/kg/ngày, như vậy có sự tích tụ Cd trong ĐVTMHHMV ở thí nghiệm này.

- Mặt khác, từ chuỗi số liệu lịch sử nhiều năm về thực vật phù du ở vùng biển Việt Nam cho thấy, vùng ven biển Kiên Giang và ven biển Bình Thuận - nơi là vùng thu hoạch nghiên cứu có mật độ TVPD gần như cao nhất trong cả hai mùa gió Đông Bắc (mùa khô) và Tây Nam (mùa mưa). Trong khi đó, SVPD được đánh giá là tích lũy kim loại cao và là nguồn thức ăn của NTHMV. Kết quả đánh giá hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD ở vùng thu hoạch tỉnh Bình Thuận và Kiên Giang rất cao. Do vậy, theo chuỗi thức ăn các kim loại nặng được tích lũy trong cơ thể ĐVTMHHMV.

3.4.5. Đề xuất một số giải pháp giảm thiểu tích tụ Cd trong nghêu lùa

- Từ nguồn và nguyên nhân gây nhiễm Cd trong nghêu lùa nêu trên, cần có những giải pháp sau thu hoạch (nuôi lùa) để giảm thiểu KLN tồn tại trong thức ăn còn tồn dư trong hệ tiêu hóa của ĐVTMHHMV. Nhiều kết quả nghiên cứu đã cho thấy, khi kim loại nặng đã tích tụ trong ĐVTMHHMV được đánh giá rất khó đào thải. Tuy nhiên, lượng kim loại tồn dư trong nguồn thức ăn tồn tại trong cơ thể cần được làm sạch nhằm giảm thiểu tối đa lượng kim loại tồn dư trong sản phẩm.

- Tăng cường năng lực thực hiện Chương trình giám sát nhuyễn thể hai mảnh vỏ của Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn có sự phối hợp của địa phương và đa ngành trong quản lý, giám sát và giảm thiểu phát thải ô nhiễm. Rà soát thực trạng môi trường vùng thu hoạch trọng điểm để có kế hoạch bảo vệ và phát triển vùng thu hoạch ĐVTMHHMV trọng điểm.

- Bổ sung hợp phần môi trường cần giám sát là nguồn thức ăn TTLL&SVPD trong vùng thu hoạch; xây dựng GHCP các thông số trong hợp phần môi trường này.

- Đối với vùng thu hoạch tỉnh Bình Thuận: Cần tăng cường kiểm soát nguồn thải các huyện vùng ven biển như huyện Bắc Bình, Hàm Thuận Nam, đặc biệt là nguồn từ hoạt động khai khoáng.

- Về kích cỡ thu hoạch an toàn thực phẩm: Đối với nghêu lựa nên thu hoạch ở kích cỡ chiều cao vỏ dưới 30mm sẽ an toàn thực phẩm về thông số Cd.

- Trên cơ sở mức độ tích tụ của 3 loài ĐVTMHHMV ở các vùng thu hoạch trọng điểm của Bình Thuận, cơ quan chuyên ngành cần khuyến cáo lượng ĐVTMHHMV sử dụng trên ngày/tuần nhằm đảm bảo an toàn cho sức khỏe của con người.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Từ nghiên cứu tổng quan và kết quả nghiên cứu thực nghiệm, luận án đã đưa ra được một số kết quả chính như sau:

- Biên động hàm lượng Cd trong môi trường nước sông và nước biển ở vùng thu hoạch ĐVTMMHV của Bình Thuận thấp hơn GHCP. Phân bố hàm lượng Cd trong nước giảm dần từ trong sông ra vùng thu hoạch. Theo mùa, hàm lượng Cd trong các tháng mùa mưa cao hơn các tháng mùa khô, thể hiện đặc trưng của vùng biển ven bờ;
- Trong TTLL&SVPD, hàm lượng Cd biến động rất lớn, từ 0,15 mg/kg đến 88,66 mg/kg, trung bình 11,32 mg/kg, mùa mưa cao hơn nhiều so với mùa khô. Trong cả hai mùa, phân bố hàm lượng Cd thể hiện rất rõ xu hướng tăng dần từ trong sông ra vùng ven biển và giảm ở vùng biển xa bờ. Ở vùng thu hoạch, hàm lượng Cd trong TTLL & SVPD rất cao, cao gấp khoảng hơn 10 nghìn lần so với hàm lượng trong môi trường nước và gấp khoảng hơn 6 lần Cd trong trầm tích;
- Hàm lượng Cd trong trầm tích ở các vùng ven biển Bình Thuận đạt 1,79 mg/kg, cao hơn so với nhiều vùng biển khác. Theo mặt cắt từ trong sông ra vùng thu hoạch, Cd trong trầm tích thể hiện xu hướng phân bố tăng dần. Biên động hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD và Cd trong trầm tích từ trong sông ra vùng thu hoạch có xu hướng nghịch biến với hàm lượng Cd trong nước, cùng xu hướng phân bố tăng dần của độ muối và pH của nước. Mức độ gia tăng hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD từ trong sông ra cửa sông và vùng thu hoạch lớn hơn mức độ gia tăng của Cd trong trầm tích;
- Phân bố dạng liên kết của Cd trong trầm tích ở vùng ven biển Bình Thuận theo xu hướng $F5 > F2 > F3 > F1 > F4$, khác với vùng Kiên Giang và Quảng Ninh về thứ tự $F1, F4$. Cd ở dạng $F2, F3, F5$ có tương quan với hàm lượng Cd tổng trong trầm tích. Dạng liên kết $F2$ luôn có hàm lượng cao ở các khu vực được nghiên cứu và có mối tương quan dương cao hơn các dạng khác, sự thay đổi hàm lượng Cd tổng sẽ kéo theo sự thay đổi lớn của dạng $F2$. Chỉ số ICF của Cd trong trầm tích vùng ven biển Bình Thuận ở mức ô nhiễm trung bình, tuy nhiên phân bố của Cd dạng linh động $F1 + F2$ chiếm tỷ lệ lớn. Chỉ số rủi ro RAC của Cd ở mức rủi ro cao đến rất cao; RAC ở vùng Phan Thiết đạt 38,7%, vùng Tuy Phong đạt 33,7%, 31,3% ở La Gi, cao hơn vùng Quảng Ninh và Kiên Giang, thể hiện nguy cơ rủi ro tích tụ Cd đối với sinh vật;
- Hàm lượng Cd tích tụ trong nghêu lùa ở các vùng ven biển tỉnh Bình Thuận biến động từ 0,64 - 2,58 mg/kg ướt, trung bình $0,90 \pm 0,40$ mg/kg ướt. Theo bộ phận nghêu lùa, mức độ tích tụ Cd theo thứ tự sau: Hệ tiêu hóa > màng áo > mang > chân. Cd trong

bộ phận màng áo và hệ tiêu hóa có sự khác nhau giữa mùa mưa và mùa khô. Cd tích tụ trong các bộ phận có mối tương quan dương với Cd trong tổng mô của nghêu lẹa. Theo kích thước, mức độ tích tụ Cd tăng theo chiều tăng của chiều cao vỏ và trọng lượng của nghêu lẹa. Trong cùng khoảng kích thước, mức độ tích tụ Cd trong mùa mưa cao hơn mùa khô;

- Mức độ tích tụ Cd trong nghêu lẹa ở ven biển Bình Thuận có mối tương quan chặt với hàm lượng Cd trong TTLL&SVPD và chỉ số RAC - tương ứng với tổng hàm lượng Cd ở dạng liên kết linh động F1 + F2 trong trầm tích. Từ những kết quả nghiên cứu ở thực địa và quy mô phòng thí nghiệm, đã bước đầu xác định nguồn gây tích tụ Cd trong nghêu lẹa ở Bình Thuận chủ yếu từ nguồn thức ăn là Cd trong trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du.

KIẾN NGHỊ

- Nghiên cứu thời gian nuôi lưu nghêu lẹa sau thu hoạch, kết hợp bổ sung thức ăn để giảm thiểu tích tụ Cd nhằm đảm bảo an toàn thực phẩm;
- Nghiên cứu chuyên sâu hơn về dạng tồn tại, dạng liên kết của Cd trong trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du, tác động đến thủy sinh vật;
- Bổ sung hợp phần môi trường cần giám sát vùng thu hoạch ĐVTMHHMV là kim loại Cd, Pb, Hg trong trầm tích lơ lửng và sinh vật phù du, đây chính là nguồn thức ăn của ĐVTMHHMV.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

Trong quá trình nghiên cứu thực hiện luận án, tác giả đã công bố 5 bài báo. Trong đó:

01 bài báo đăng trên tạp chí quốc tế;

04 bài đăng trên tạp chí trong nước, với 02 bài báo đăng tải bằng tiếng Anh.

1. Luu Ngoc Thien, **Nguyễn Công Thành**, 2017, Nghiên cứu sơ bộ tích tụ Cadimi trên nghêu lựa, điệp quạt trong điều kiện phòng thí nghiệm, *Tạp chí Khoa học - Công nghệ Thủy sản*, số 1/2017, tr. 60-67.
2. Luu Ngoc Thien, **Nguyen Cong Thanh**, 2018, Distribution of Cadmium in Seawater, Sediment and Soft Tissue of Bivalve in Van Don Coastal on Quang Ninh, Vietnam, *Asian Journal of Chemistry*, 30(7), pp. 1487-1490. <https://doi.org/10.14233/aichem.2018.21189>.
3. **Nguyễn Công Thành**, Luu Ngoc Thien, Nguyễn Thị Huệ, 2018, Biến động cadimi (Cd) trong môi trường vùng thu hoạch nhuyễn thể hai mảnh vỏ ở tỉnh Bình Thuận, *Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển nông thôn*, Chuyên đề Nghiên cứu nghề cá biển - Bộ NN&PTNT, tháng 12/2018, tr. 180-187.
4. **Nguyen Cong Thanh**, Nguyen Thi Hue, 2022, Initial assessment of Cadimi accumulation in soft tissue of *Mimachlamys nobils* clams collected from coastal areas of Binh Thuan, *Vietnam Journal of Science and Technology*, 60(5B), pp. 31-38.
5. **Nguyen Cong Thanh**, Luu Ngoc Thien, Nguyen Thi Hue, Nguyen Quang Hung, 2023, Fraction distribution of Cadimi in surface sediment collected from bivalve species harvesting areas in Binh Thuan province (Tuy Phong, Phan Thiet, La Gi). *Vietnam Journal of Marine Science and Technology*, 23(1), pp. 93-102.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Goyer R.A., 1996, *Toxic effects of metals. In: Klaasen, CD. Casarett & Doull's toxicology. The basic science of poisons*, 5 th. Ed, New York: Graw Hill, 691p.
2. Quayle D.B., G.F. Newkirk, 1989, *Farming Bivalve Molluscs: Method for Study and Development*. Advances in World Aquaculture, volume I, 294p.
3. Gaw, S.K, 1997, *Interactions of copper, lead and zine with stormwater Impacted sediments in puhinui stream, Manukau city, New Zealand*, Ph.D. Thesis, University of Auckland.
4. Burden, F.R., 2002, *Soils and Sediments*. Environmental Monitoring Handbook, New York. N.Y.: McGraw - Hill Education, 800p.
5. Shulkin V.M., Presley B.J., 2003, Metal concentration in mussel *Crenomytillus grayanus* and oyster *Crassostrea gigas* in relation to contamination of ambient sediments, *Environment International*, 29(4), pp. 493-502.
6. Huanxin W., Lejun Z., 2000, Bioaccumulation of heavy metals in oyster (*Crassostrea virginica*) tissue and shell, *Environmental Geology*, 39(11), pp. 1216-1226.
7. Phillips D.J.H., Yim W.W.S., 1981, A Comparative Evaluation of Oysters, Mussels and Sediments as Indicators of Trace Metals in Hong Kong Waters, *Marine Ecology-Progress Series*, 6, pp. 285-293.
8. Jon B., 2003, *Meretrix meretrix as an Indicator of Heavy Metal Contamination in Maputo Bay*. Program for Aquatic and Environmental Engineering, Department of Earth Sciences, Uppsala University, Sweden.
9. Coksu M.Z.L., Akar M., Cevic F., Findik, O., 2005, Bioaccumulation of Some Heavy Metals (Cd, Fe, Zn, Cu) in Two Bivalvia Species (*Pinctada radiata* Leach, 1814 and *Brachidontes pharaonis* Fischer, 1870), *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 29, pp. 89-93.
10. Sarkar S.K., Cabral E., Chatterjee M., Cardoso I., Bhattacharya A.K., Satrathy K.K., 2008, Biomonitoring of Heavy Metals Using the Bivalve Molluscs in Sunderban Mangrove Wetland, Northeast Coast of Bay of Bengal (India): Possible Risks to Human Health, *CLEAN - Soil, Air, Water*, 36, pp. 187-194.
11. Huang H., Wu J., 2007, Heavy Metal Monitoring Using Bivalved Shellfish from Zhejiang Coastal Waters, East China Sea, *Environmental Monitoring and Assessment*, 129(1-3), pp. 315-320.

12. Lakshmanan P.T., Nambisan P.N.K., 1989, Bioaccumulation and depuration of some trace metals in the mussel, *Perna viridis* (Linnaeus), *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 43, pp. 131-138.
13. Astudillo L.R., Yen I.C., Bekele I., 2005, Heavy metals in sediments, mussels and oysters from Trinidad and Venezuela, *Revista de Biología Tropical*, 53(1), pp. 41-53.
14. Nguyễn Chính, 1996, *Một số loài động vật thân mềm (Mollusca) có giá trị kinh tế ở vùng biển Việt Nam*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 132 trang.
15. Abbott R.T., Dance S.P., 1986, *Compendium of Seashells, A color Guide to more than 4200 of the World's Marine Shells*, E.P. Dutton Inc., New York, 410p.
16. Rabanal H. R., Phongsuwana U., Saraya A., Poochareon W., 1977, *Shellfisheries of Thailand: Background and Proposal for Development*, South China Sea Fisheries Development and Coordinating Programme, 1977, Manila, Philippines.
17. Hứa Thái Tuyên, Võ Sĩ Tuấn, Nguyễn Thị Kim Bích, Đặc điểm sinh học của nghêu lùa *Paphia undulata* (Born, 1778) ở vùng biển Bình Thuận, 2006, *Tuyển tập nghiên cứu biển*, XV, tr. 194 - 200.
18. Carter J.G., 1980, *Environmental and biological controls of bivalve shell mineralogy and microstructure, Skeletal Growth of Aquatic Organisms*, New York Press, pp. 69-114.
19. Soegianto A., Supriyanto A., 2008, Concentration of pathogenic bacteria and trace metals in bivalve mollusk *Anadara granosa* (Bivalvia: Arcidae) harvested from East Java Coast, Indonesia, *Cahiers de Biologie Marine*, 49, pp. 201-207.
20. Hossen M.F, Hamdan S., Rahman M.R., 2015, Review on the Risk Assessment of Heavy Metals in Malaysian Clams, *The Scientific World Journal*, 2015, pp. 1-7.
21. Lias L., Jamil T., Aliaa S. N., 2013, A preliminary study on heavy metal concentration in the marine bivalves *Marcia marmorata* species and sediments collected from the coastal area of Kuala Perlis, North of Malaysia, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 4(1), p. 48-54.
22. Yusof A. M., Yanta N. F., Wood A. K. H., 2004, The use of bivalves as bio-indicators in the assessment of marine pollution along a coastal area, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 259 (1), pp. 119-127.
23. Edward F. B., Yap C. K., Ismail A., Tan S.G., 2009, Interspecific variation of heavy metal concentrations in the different parts of tropical intertidal bivalves, *Water, Air, and Soil Pollution*, 196 (1-4), pp. 297-309.

24. Helmers E., 1994, Speciation of cadmium in seawater- a direct voltammetric approach, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 350, pp. 62-67.
25. Liu B., Hu K., Jiang Z., Yang J., Luo X., Liu, A., 2011, Distribution and Enrichment of Heavy Metals in a Sediment Core from the Pearl River Estuary, *Environmental Earth Sciences*, 62, pp. 265-275.
26. Mackay D.J, 1983, Metal-organic complexes in sea water - An investigation of naturally-occurring complexes of Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Mg, and Cd using high performance liquid chromatography with atomic fluorescence detection, *Marine Chemistry*, 13, pp. 169-180.
27. Wright D.R., Welbourn P.M., 1994, Cadmium in the aquatic environment: a review of ecological, physiological and toxicological effects on biota, *Environmental Reviews*, 2(2), pp. 187-214.
28. Smith L.A., Means J.L., Chen A., Alleman B., Chapman C.C., Tixier J.S.J., Brauning S.E., Gavaskar A.R., Royer M.D., 1995, *Remedial Options for Metal-Contaminated Sites*, Lewis Publisher, Boca Raton, FL.
29. Lê Trọng Dũng, Nguyễn Hồng Thu, Lê Hùng Phú, Phạm Hồng Ngọc, Đào Việt Hà, 2019, Hàm lượng một số kim loại nặng và hữu cơ ở các bãi nuôi nghêu huyện Bình Đại, Ba Tri và Thạch Phú tỉnh Bến Tre, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ biển*, 10 (4A), tr. 151-158.
30. Feng H., Han X.F., Zhang W.G., Yu, L.Z., 2004, A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due turbanization, *Marine Pollution Bulletin*, 49, pp. 910-915
31. Yao Q.Z., Zhang J., Wu Y. Xiong H., 2007, Hydrochemical processes controlling arsenic and selenium in the Changjiang River (Yangtze River) system, *Science of The Total Environment*, 377(1), pp. 93-104.
32. Prasath P., Kumar P.V, Jeyakumar S., 2008, Seasonal variations of trace metals in clam (*Meretrix casta*) at Tharangambadi and Vanjur estuaries, southeast coast of India, *Scientific Transactions in Environment and Technovation*, 1(3), pp. 134-138.
33. Lim H.S., Lee J.S., Chon H.T., Sager M., 2008, Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au–Ag mine in Korea, *Journal of Geochemical Exploration*, 96, pp. 223-230
34. Fytianos K., Lourantou A., 2004, Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece, *Environment International*, 30, pp. 11-17.

35. Ngiam L.-S., Lim P.-E., 2001, Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes, *The Science of the Total Environment*, 275(1-3), pp. 53-61.
36. Pardo R., Barrado E., Pérez L., Vega M., 1990, Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga River, *Water Research*, 24(3), pp. 373-379.
37. Yap C.K., Ismail A., Tan S.G., Omar H., 2002, 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.
38. Akcay H., Oguz A., Karapire C., 2003, Study of heavy metal pollution and speciation in BuyakMenderes and Gediz river sediments, *Water Research*, 37, pp. 813-822.
39. Yang. Z, Wang. Y, Shen Z., Niu J, Tang Z., 2009, 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*, 166, pp. 1186-1194.
40. Herbert E.A., 1993, The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards, *The Science of the Total Environment*, 134(1), pp. 23-45.
41. Álvarez-Iglesias P., Rubio B., Vilas F., 2003, Pollution in intertidal sediments of San Simón Bay (Inner Ria de Vigo, NW of Spain): Total heavy metal concentrations and speciation, *Marine Pollution Bulletin*, 46, pp. 491-521.
42. Baruah N.K., Kotoky P., Bhattacharyyab K.G., Borah G.C., 1996, Metal speciation in Jhanji River sediments, *The Science of the Total Environment*, 193, pp. 1-12.
43. Zerbe J., Sobczynski T., Elbanowska H., Siepak J., 1998, Speciation of heavy metals in bottom sediments of lakes, *Polish Journal of Environmental Studies*, 8, pp. 331-340.
44. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals, *Analytical Chemistry*, 51(7), pp. 844-851.
45. Dang P., Gu X., Lin C., Xin M., Zhang H., Ouyang W., Liu X., He M., Wang B., 2021, Distribution, sources, and ecological risks of potentially toxic elements in the Laizhou Bay, Bohai Sea: Under the long-term impact of the Yellow River input, *Journal of Hazardous Materials*, 413(3): 125429, doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125429.

46. Kumar K.S., Sajwan K.S., Richardson J.P., Kannan K., 2008, Contamination profiles of heavy metals, organochlorine pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in sediment and oyster collected from marsh/estuarine Savannah GA, USA, *Marine Pollution Bulletin*, 56, pp. 136-149.
47. Lim H.S., Lee J.S., Chon H.T., Sager M., 2008, Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au–Ag mine in Korea, *Journal of Geochemical Exploration*, 96, pp. 223-230.
48. Weng H.X., Zhu Y.M., Qin Y.C., Chen J.Y., Chen X.H., 2008, Accumulation discrepancy of heavy metal and organic pollutants in three near-shore depositional environments, southeastern China, *Journal of Asian Earth Science*, 31, pp. 522-532.
49. Lê Huy Bá, 2006, *Độc học môi trường cơ bản*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hồ Chí Minh, 645 trang.
50. Anandkumar A., Nagarajan R., Prabakaran K., Bing C.H., Rajaram R., Li J., Du D., 2019, Bioaccumulation of trace metals in the coastal Borneo (Malaysia) and health risk assessment, *Marine Pollution Bulletin*, 145(August 2019), pp. 56-66.
51. Jacobson K.B., Turner J.E., 1980, The interaction of cadmium and certain other metal ions with proteins and nucleic acids, *Toxicology* 16, pp. 1-37.
52. Waalkes M.P., 2000, Cadmium Carcinogenesis in Review, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 79, pp. 241-244.
53. Gao Y., Wang R., Li Y., Ding X., Jiang Y., Feng J., Zhu L., 2021, Trophic transfer of heavy metals in the marine food web based on tissue residuals, *Science of The Total Environment*, 772 (June 2021), 145064, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145064.
54. Gonçalves J.M., Rocha T., Mestre N.C., Fonseca T.G., Bebianno M.J., 2020, Assessing cadmium-based quantum dots effect on the gonads of the marine mussel *Mytilus galloprovincialis*, *Marine Environmental Research*, 156, 104904, <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2020.104904>
55. Soto M., Kortabitarte M., Marigomez I., 1995, Bioavailable heavy metals in estuarine waters as assessed by metallshell-weight indices in sentinel mussels *Mytilus galloprovincialis*, *Marine Ecology Progress Series*, 125, pp. 127-136.
56. El-Moselhy K.M., 2006, Bioaccumulation of mercury in some marine organisms from lake Timsah and Bitter lakes (Suez canal Egypt), *Egyptian journal of aquatic research*, 32(1), pp. 124-134.

57. Alyahya H., El-Gendy A.H., Al-Farraj S., El-Hedeny M., 2011, Evaluation of Heavy Metal Pollution in the Arabian Gulf Using the Clam *Meretrix meretrix* Linnaeus, 1758, *Water, Air, & Soil Pollution*, 214, pp. 499-507.
58. Qin L., Zhang R., Liang Y., Wu L., Zhang Y., Mu Z., Deng P., Yang L., Zhou Z., Yu Z., 2021, Concentrations and health risks of heavy metals in five major marketed marine bivalves from three coastal cities in Guangxi, China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 223, 112562, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112562>.
59. Patel B., Anthony K., 1991, Uptake of cadmium in tropical marine lamellibranchs and effects on physiological behavior, *Marine Biology*, 108(3), pp. 457 -470.
60. Rashid W.A., Wan V.L., Abdullah M.H., 2009, Accumulation and Depuration of Heavy Metals in the Hard Clam (*Meretrix meretrix*) Under Laboratory Conditions, *Journal Biosains*, 20(1), pp. 19-26.
61. Odžak N., Martin D., Zvonarić T., Branica M., 1994, Bioaccumulation rate of Cd and Pb in *Mytilus galloprovincialis* foot and gills, *Marine Chemistry*, 46, pp. 119-131.
62. Chalkiadaki O., Dassenakis M., Paraskevopoulou V., LydakisSimantiris N., 2014, Experimental study of cadmium bioaccumulation in three Mediterranean marine bivalve species: correlation with selected biomarkers, *Pure and Applied Chemistry*, 86(7), pp. 1189-1204.
63. Denton G.R.W., Burden-Jones C., 1981, Influence of temperature and salinity on the uptake, distribution and depuration of mercury, cadmium and lead by the black-lip oyster *Saccostrea echinata*, *Marine Biology*, 64, pp. 317-326.
64. Han B., Jeng W., Tsai Y., Jeng M., 1993, Depuration of copper and zinc by green oysters and blue mussels of Taiwan. *Environmental Pollution*, 83, pp. 93-97.
65. Saed K., Ismail A., Omar H., Kusnan M., Heavy metal depuration in flat tree oysters *Isognomon alatus* under field and laboratory conditions, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 86(3), pp. 171-179.
66. Sadiq M., Alam I.A., 1992, Bioaccumulation of mercury by clams (*Meretrixmeretrix*) collected from the Saudi Coast of the Arabian Gulf, *Chemical Speciation and Bioavailability*, 4(1), pp. 9-17.
67. Sadiq M., Alam I.A., Al-Mohanna H., 1992, Bioaccumulation of nickel and vanadium by clams (*Meretrix meretrix*) living in different salinity along the 127 Saudi coast of the Arabian Gulf, *Environmental Pollution*, 76(3), pp. 225 - 231.

68. Yap C.K, Edward F.B., Tan S.G., 2014, Concentrations of Heavy Metals in Different Tissues of the Bivalve *Polymesoda erosa*: Its Potentials as a Biomonitor and Food Safety Concern, *Tropical Agricultural Science*, 37 (1), pp. 19 - 38.
69. Fernández-Tajes J., Flórez F., Pereira S., Rábade T., Laffon B., Méndez J., 2011, Use of three bivalve species for biomonitoring a polluted estuarine environment, *Environmental Monitoring and Assessment*, 177, pp. 289-300.
70. AbdElGhany S.R., 2017, Heavy metal bioaccumulation in the edible bivalve *Venerupis decussata* collected from Port Said, Egypt, *Wulfenia Journal*, 24(5), pp. 48-62.
71. Sami M., Ibrahim N.K., Mohammad D.A., 2020, Impact of the size of commercial bivalves on bioaccumulation and depuration of heavy metals, *Egyptian Journal of Aquatic Biology & Fisheries*, 24(7), pp. 553-573.
72. El-Nemr A., El-Said G.F., Ragab S., Khaled A., El-Sikaily A., 2016, The distribution, contamination and risk assessment of heavy metals in sediment and shellfish from the Red Sea coast, *Egypt Chemosphere*, 165, pp. 369-380.
73. Lowe T.P., Day D.D., 2002, Metal Concentrations in Zebra Mussels and Sediments from Embayments and Riverine Environments of Eastern Lake Erie, Southern Lake Ontario, and the Niagara River, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43(3), pp.301-308.
74. Dennis A.A., Larry R., Johnson E., 2005, Relationships between heavy metal concentrations in the American Oyster (*Crassostrea virginica*) and metal levels in the water column and sediment in Apalachicola Bay, Florida, *American Journal of Environmental Sciences*, 1(3), pp. 179-186.
75. Samikkannu T., Hamed A., 1994, A study on the accumulation of copper and zinc in *Merelrix casta* of Agniar estuary, *Indian Journal of Environmental Protection*, 14(4), pp. 288-291.
76. Madkour H., Obirikorang K., Amisah S., Otchere F., Adjei-Boateng D., 2011, Relationship Between Heavy Metal Concentrations in Bottom Sediments and the Clam, *Galatea Paradoxa* (Born 1778) from the Volta Estuary, Ghana, *Journal of Environmental Protection*, 2(6), pp. 720-728.
77. Pourang N., Richardson C.A., Mortazavi M.S., 2010, Heavy metal concentrations in the soft tissues of swan mussel (*Anodonta cygnea*) and surficial sediments from Anzali wetland, Iran, *Journal Environmental Monitoring and Assessment*, 163, pp. 195-213.

78. U.S. EPA, 1997, *Exposure Factors Handbook, Final Report. U.S. Environmental Protection Agency*, Washington, DC, EPA/600/P-95/002F a-c,.
79. Ivanciuc T., Ivanciuc O., Klein D. J., 2006, Modeling the bioconcentration factors and bioaccumulation factors of polychlorinated biphenyls with posetric quantitative super-structure/activity relationships (QSSAR), *Molecular Diversity*, 10(2), pp. 133-145. <http://dx.doi.org/10.1007/s11030-005-9003-3>.
80. Szefer P., Ali A.A., Ba-Haroon A.A., Rajeh A.A., Geldon J., Nabrzyski M., 1999, Distribution and relationships of selected trace metals in molluscs and associated sediments from the Gulf of Aden, Yemen, *Environmental Pollution*, 106, pp. 299-314.
81. Ziyaadini M., Yousefiyanpour Z., Ghasemzadeh J., Zahedi M. M., 2017, Biota-sediment accumulation factor and concentration of heavy metals (Hg, Cd, As, Ni, Pb and Cu) in sediments and tissues of *Chitonlamyi* (Mollusca: Polyplacophora: Chitonidae) in Chabahar Bay, Iran, *Iranian Journal of Fisheries Sciences*, 16(4), pp. 1123-1134.
82. Stecko J.R.P., Bendell-Young L.I., 2000, Contrasting the geochemistry of suspended particulate matter and deposited sediments within an estuary, *Applied Geochemistry*, 15, pp. 695-890.
83. Leah I.B.-Y., Christine A.T., Stecko J.R.P., 2002, Contrasting the geochemistry of oxic sediments across ecosystems: a synthesis, *Applied Geochemistry*, 17, pp. 1563-1582.
84. Rauret G., Rubio R., López-Sánchez J.F., Casassas E., 1988, Determination and speciation of copper and lead in sediments of a Mediterranean river (River Tenes, Catalonia, Spain), *Water Research*, 22(4), pp. 449-455.
85. Turki J.A., 2007, Metal Speciation (Cd, Cu, Pb, Zn) in Sediments from Al Shabab Lagoon, Jeddah, South Arabia, *JKAU: Marine Science*, 18, pp. 191-210.
86. Hakanson L., 1980, An ecological risk index for aquatic pollution control: A sediment ecological approach, *Water Research*, 14, pp. 975-1001, doi: 10.1016/0043-1354(80)90143-8.
87. Zhao S., Feng C., Yang Y., Niu J., 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, pp. 164-172.
88. Jain C.K., 2004, Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India, *Water Research*, 38(3): pp. 569-578.

89. Baran A., Tarnawski M., 2015, Assessment of heavy metals mobility and toxicity in contaminated sediments by sequential extraction and a battery of bioassays, *Ecotoxicology*, 24(6), pp. 1279-1293.
90. Horsfall Jr.M., Spiff A.I., 2001, Distribution and partitioning of trace metals in sediments of lower reaches of the New Calabar River, Port Harcourt, Nigeria, *Environmental Monitoring and Assessment*, 78, pp. 309-326.
91. Glosinska G., Sobczynski T., Boszke L., Bierla K., Siepak J., 2005, Fractination of some heavy metals in bottom sediments from the middle Odra River (Germany/Poland). *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(3), pp. 305-317.
92. Passos E.A., Alves J.C., Santos I.S, Alves J.P.H., Garcia C.A.B., Costa A.C.S., 2010, Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis, *Microchemical Journal*, 96(1), pp. 50-57.
93. Yap C.K. Noorhaidah A., Tan S.G., 2011, *Zn concentrations in the different soft tissues of Telescopium telescopium and their relationships with Zn speciation by sequential extraction in surface sediments: A statistical multiple linear stepwise regression analysis. In A.M. Bianchi and J.N. Fields (Eds.), Gastropods: Diversity, Habitat and Genetics*, New York: Nova Science Publishers.
94. Bagheri Z., Bakhtiari A.R., Savabieasfahani M., 2014, Strong correlations between metal in mollusk soft tissue and nonresistant sediment fraction: a tool for biomonitoring intertidal zone of the Persian Gulf, Iran, *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(3), pp. 1977-1986.
95. Yao Q., Wang X., Jian H., Chen H., Yu Z., 2015, Characterization of the particle size fraction associated with heavy metals in suspended sediments of the Yellow River, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(6), pp. 6725-6744.
96. Liang B., Qian X., Peng S., Liu X., Bai L., Cui B., Bai J., 2018, Speciation Variation and Comprehensive Risk Assessment of Metal(loid)s in Surface Sediments of Intertidal Zones, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(10), pp. 2125-2141.
97. Szara-Bąk M., Baran A., Klimkiewicz-Pawlas A., Tkaczewska J., Wojtasik B., 2021, Mobility, ecotoxicity, bioaccumulation and sources of trace elements in the bottom sediments of the Rożnów reservoir, *Environmental Geochemistry Health*, 43, pp. 4701-4718.

98. Varshney R.K., Rajan A., Kalyani M., 1986, Variation in ion concentration in different soft body parts of the clam *Meretrix casta* in relation to season, weight, sex and reproduction. *Nat. Sem. Mussel Watch, Cochin, India*, 1, 183.
99. Jasmine I.C.B., Rajagopalasamy T., Jegatheesan G., 1988, Mercury level in the edible oyster, *Crassostrea madrasensis*. *Nat. Sem. Shellfish Res. Farming, Tuticorin, Central Marine Fisheries Research Institute Bulletin*, 42(2), pp. 414-416.
100. Chin T.S., Chen H.C., 1993, Bioaccumulation and distribution of mercury in hard clam, *Meretrix lusoria* (Bivalvia: Veneridae). *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology and Toxicology*, 106(1) pp. 131-139.
101. Huanxin W., Lejun Z., Presley B., 2000, Bioaccumulation of heavy metals in oyster (*Crassostrea virginica*) tissue and shell, *Environmental Geology*, 39, pp. 1216-1226.
102. Huang X., Ke C., Wang W.-X., 2008, Bioaccumulation of silver, cadmium and mercury in the abalone *Haliotis diversicolor* from water and food source, *Aquaculture*, 283(1-4), pp. 194-202.
103. Sjahrul M., Arifin, 2012, Phytoremediation of Cd²⁺ by Marine Phytoplanktons, *Tetracelmis chuii* and *Chaetoceros calcitrans*, *International Journal of Chemistry*, 4(1) E-ISSN 1916-9701, pp. 69-74, DOI:10.5539/ijc.v4n1p69.
104. Tinsley L. J., 1979, *Chemical Concepts in Pollutant Behaviour*, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, John Wiley and Sons.
105. Dennis A.A., Johnson E., Robinson L., 2005, A Model for Bioaccumulation of Metals in (*Crassostrea virginica*) from Apalachicola Bay, Florida, *American Journal of Environmental Sciences*, 1(3), pp. 239-248.
106. Penny S., 1984, The effects of fine sediment and heavy metal inputs to the coastal environment: A literature review, *New Zealand Environment*, 43, pp. 12-16.
107. AbdAllah A.T., Moustafa M.A., 2002, Accumulation of Lead and Cadmium in the Marine Prosobranch *Nerita Saxtilis*, Chemical Analysis, Light and Electron microscopy, *Environmental Pollution*, 116, pp. 185-191.
108. Abdullah M.H., Jovita S., Ahmad Z.A., 2007, Heavy Metals (Cd, Cu, Cr, Pb and Zn) in *Meretrix meretrix* Roding, Water and Sediments from Estuaries in Sabah, North Borneo, *International Journal of Environmental & Science Education*, 2(3), pp. 69-74.

109. Sorokin Y. I., Sorokin P. Y., Giovanardi O., Dalla Venezia L., 1996, Study of ecosystem of Venice lagoon with emphasis on anthropogenic impact, *Marine Ecology Progress Series*, 141, pp. 247-261.
110. Beal B.F., 2006, Relative importance of predation and intraspecific competition in regulating growth and survival of juveniles of the soft-shell clam, *Mya arenaria* L., at several spatial scales, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 336, pp. 1-17.
111. Nguyễn Xuân Tuyền Lưu Văn Diệu, Đoàn Huyền Châu, Phạm Văn Lượng, Vũ Thị Lựu, Cao Thu Trang, Nguyễn Mai Anh, 2000, Sự tích tụ kim loại nặng trong một số loài sinh vật thân mềm hai mảnh vỏ ở vịnh Hạ Long, *Tuyển tập Tài nguyên và Môi trường Biển*, tập VII, NXB Khoa học Kỹ thuật, tr. 108-123.
112. Đào Việt Hà, 2002, Hàm lượng kim loại nặng trong vẹm xanh (*Perma viridis*) tại đầm Nha Phu, tỉnh Khánh Hoà, *Tuyển tập báo cáo khoa học hội nghị khoa học Biển Đông*, Nhà xuất bản Nông nghiệp, tr. 638-642.
113. Lê Thị Mùi, 2008, Sự tích tụ chì và đồng trong một số loài nhuyễn thể hai mảnh vỏ vùng ven biển Đà Nẵng, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 4(27), tr. 49-54.
114. Nguyễn Văn Khánh, Phạm Văn Hiệp, 2009, Nghiên cứu sự tích lũy kim loại nặng cadmium (Cd) và chì (Pb) của loài hến (*Corbicula* sp.) vùng cửa sông ở thành phố Đà Nẵng, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, Đại học Đà Nẵng, 1(30), tr. 83-89.
115. Lê Xuân Sinh, Trần Đức Thanh, Đặng Kim Chi, 2010, Đánh giá khả năng tích tụ kẽm và thủy ngân của nghêu Bến tre (*Meretrix lyrata*) vùng cửa sông Bạch Đằng trong phòng thí nghiệm, *Tuyển tập hội nghị kỷ niệm 35 năm thành lập VAST*, tr. 192-198.
116. Lê Xuân Sinh, Trần Đức Thanh, Đặng Kim Chi, 2011, Đánh giá mức độ tích tụ thủy ngân ở một số loài sinh vật biển tại Hải Phòng và đề xuất sử dụng an toàn thực phẩm, *Tạp chí độc học*, số 17, Bộ Tài nguyên và Môi trường.
117. Phạm Kim Phương, 2007, Báo cáo tổng kết đề tài *Nghiên cứu sự tích tụ và tự đào thải kim loại nặng (As, Cd, Pb), hợp chất hữu cơ gốc clor (PCBs, DDTs, endosulfan) đối với nghêu Meretrix lyrata trưởng thành trong môi trường nuôi nhân tạo*. Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh, Hồ Chí Minh.
118. Nguyễn Công Thành, 2009, Báo cáo tổng kết đề tài *Nghiên cứu đánh giá sự tích tụ kim loại nặng (As, Cd, Cu và Hg) trong ngao nuôi ở một số vùng ven biển Bắc Bộ, phục vụ công tác cảnh báo môi trường và phát triển sản xuất ngao đạt hiệu quả*. Viện Nghiên cứu Hải sản - Bộ Nông nghiệp và PTNT, Hải Phòng.

119. Tu N.P.C, Ha N.H., Agusa T., Ikemoto T., Tuyen B.C, Tanabe S., Takeuchi I., 2010, Concentrations of trace elements in *Meretrix* spp. (Mollusca: Bivalva) along the coasts of Vietnam, *Fisheries Science*, 76(4), pp. 677-686.
120. Nguyễn Công Thành, 2013, *Báo cáo tổng kết đề tài: Đánh giá ảnh hưởng của môi trường đến ngao nuôi ở vùng ven biển Hải Phòng và đề xuất giải pháp phòng tránh giảm thiểu ảnh hưởng*. Viện Nghiên cứu Hải sản - Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn, Hải Phòng.
121. Nguyễn Công Thành, 2016, *Báo cáo tổng kết đề tài Nghiên cứu nguyên nhân nhiễm Cd và Hg trên sò lông (Anadara subcrenata), điệp quạt (Mimachlamys nobilis) và nghêu lụa (Paphia undulata) trong vùng thu hoạch trọng điểm và giải pháp phòng ngừa*, Viện nghiên cứu Hải sản, Bộ NN&PTNT, Hải Phòng.
122. Lê Xuân Sinh, 2014, *Nghiên cứu khả năng tích tụ thủy ngân trong nghêu Bến Tre (Meretrix lyrata) ở khu vực cửa sông Bạch Đằng - Hải Phòng*, Luận án Tiến sỹ Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội.
123. Mai Trọng Nhuận, 2001, *Địa hóa môi trường*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, 341 trang.
124. Vũ Đức Lợi, Nguyễn Thanh Nga, Trịnh Anh Đức, Phạm Gia Môn, Trịnh Hồng Quân, Dương Tuấn Hưng, Trần Thị Lệ Chi và Dương Thị Tú Anh, 2010, Phân tích dạng một số kim loại nặng trong trầm tích thuộc lưu vực sông Nhuệ và Đáy, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 15(4), tr. 26-32.
125. Vũ Đức Lợi, Nguyễn Thị Vân, Trịnh Hồng Quân, Đinh Văn Thuận, Phạm Thị Thu Hà, 2015, Phân tích dạng một số kim loại trong trầm tích hồ Trị An, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 20(3), tr.161-172.
126. Nguyễn Thị Thu Hà, 2016, *Nghiên cứu phân tích dạng của một số kim loại nặng trong cột trầm tích thuộc lưu vực sông Cầu trên địa bàn tỉnh Thái Nguyên*, Luận án Tiến sỹ Hóa học, Học viện Khoa học và Công nghệ, Hà Nội.
127. Hoàng Thị Quỳnh Diệu, 2018, *Phân tích dạng một số kim loại trong trầm tích và đánh giá khả năng tích lũy đồng và chì trong nghêu (Meretrix lyrata) nuôi ở vùng sông Tiền*, Luận án Tiến sỹ Hóa học, Trường đại học Khoa học, Đại học Huế, Thừa Thiên Huế.
128. Lê Hùng Phú, Đào Việt Hà, Phạm Hồng Ngọc, Nguyễn Hồng Thu, Lê Trọng Dũng, Võ Trần Tuấn Linh, 2019, Các dạng tồn tại của asen và chì trong lớp trầm tích bề mặt đầm Thủy Triều, tỉnh Khánh Hòa, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Biển*, 19(4A), tr. 93-101.

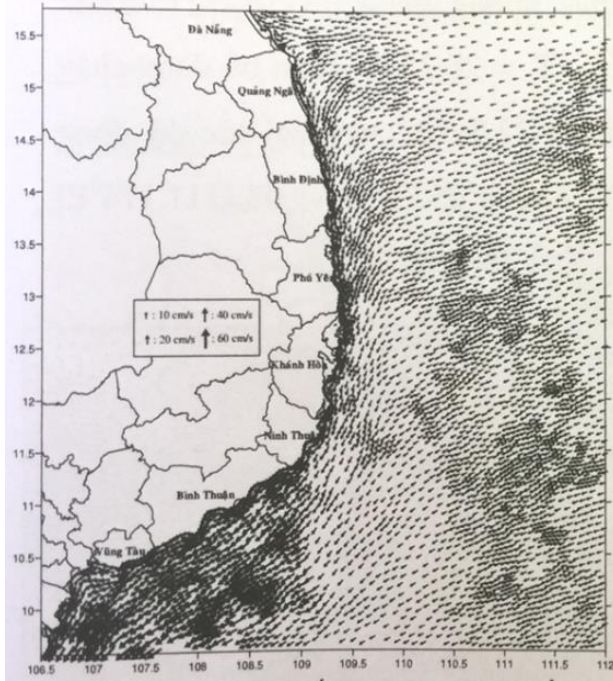
129. Trần Đức Thạnh, Cao Thị Thu Trang, 2008, *Báo cáo tổng kết đề tài: Đánh giá khả năng tích tụ và phân tán các chất ô nhiễm vùng cửa sông ven biển Việt Nam*, Thư viện Viện Tài nguyên và Môi trường biển, Hải Phòng
130. Nguyễn Công Thành, Lê Xuân Sinh, 2009, Hàm lượng thủy ngân (Hg) trong môi trường nước và trầm tích ở bãi nuôi ngao vùng sông Bạch Đằng, *Bản tin Viện Nghiên cứu Hải sản*, số 15, Viện nghiên cứu Hải sản.
131. Dương Thanh Nghị, 2010, *Báo cáo tổng kết đề tài cấp thành phố Hải Phòng “Đánh giá khả năng tích tụ các chất ô nhiễm hữu cơ bền và kim loại nặng trong môi trường nước, trầm tích, sinh vật ven biển Hải Phòng*, Thư viện Viện Tài Nguyên và Môi Trường Biển, Hải Phòng.
132. Đặng Ngọc Thanh, 1995, *Báo cáo tổng kết đề tài KT 03. 01 Điều tra điều kiện tự nhiên có định hướng vùng biển ven bờ miền Trung*, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia, Hà Nội.
133. Võ Sĩ Tuấn, 1994, Một số dẫn liệu về tác động sinh thái của dòng trôi mạnh đối với nguồn lợi thân mềm hai mảnh vỏ (Bivalvia) ở tỉnh Bình Thuận, *Các công trình nghiên cứu vùng nước trôi mạnh Nam Trung Bộ*, Nhà Xuất bản Khoa học và Kỹ Thuật, tr. 181 - 191.
134. Võ Văn Lành, 1995, *Báo cáo tổng kết đề tài KT 03. 05 Đặc trưng thủy hóa, thủy lý của các vùng nước trôi mạnh ở biển phía nam và tác động sinh thái môi trường - nguồn lợi hải sản vùng nghiên cứu*. Viện Hải dương học Nha Trang, Nha Trang.
135. Nguyễn Ngọc Lâm, 2010, *Báo cáo tổng kết đề tài Nghiên cứu quá trình phát sinh thủy triều đỏ và sinh thái phát triển của các loài tảo độc hại ở một số vùng ven bờ đặc trưng và ảnh hưởng của chúng đến nguồn lợi hải sản - Mã số KC.09.03/06-10*, Viện Hải Dương học Nha Trang, Nha Trang.
136. Phạm Hữu Tâm, 2018, Phân bố nồng độ muối dinh dưỡng tại vùng biển phía nam Việt Nam, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Biển*, 18(1), tr. 105-112.
137. Nguyễn Công Thành, 2022, *Báo cáo tổng kết Nhiệm vụ Quan trắc, phân tích môi trường vùng biển Đông Tây Nam Bộ, biển Côn Sơn và vùng nuôi cá biển tập trung*, Viện nghiên cứu Hải sản-Bộ Nông nghiệp và PTNT, Hải Phòng.
138. U.S. Food and Drug Administration's (FDA), 2015, *Elemental Analysis Manual for Food and Related Products* (Section 4.7 ICP-MS Method, Verstion 1.1), 24p.
139. Landis W., Sofield R., Yu M.H., Landis W.G., Sofield R.M., 2021, *Introduction to environmental toxicology: molecular substructures to ecological landscapes*. 4th ed., Boca Raton, Florida: CRC Press, ISBN 9781439804100.

140. Lưu Đức Hải, Nguyễn Chu Hồi, 2005, Sự tích lũy kim loại nặng trong trầm tích vùng cửa sông ven biển: các dấu hiệu và hiệu quả môi trường, *Tuyển tập Hội thảo toàn quốc về bảo vệ môi trường và nguồn lợi thủy sản năm 2015*, NXB Nông Nghiệp, tr. 205-212.
141. Andy H.H.H., H. Youssef D.H., 2011, Fractionation analysis of some heavy metals in sediments of the north-western part of the Red Sea, Egypt, *Chemistry and Ecology*, 27(5), pp. 427-443, DOI: 10.1080/02757540.2010.547488.
142. Liu M., Xu H., Zou Q., Fang F., Sun S., Zhao Y., He X., Bo Y., Yao L., Fang Y., 2022, Assessment of heavy metal pollution in Laizhou Bay (China) using the ecological risk index and the integrated biomarker response of the goby *Acanthogobius ommaturus*, *Journal of Oceanology and Limnology*, 41 pp. 1519-1536, <https://doi.org/10.1007/s00343-022-1387-8>.
143. Khanh N.V, Vinh T.D., Kenji O., Kinh K.T., Vinh. D.C., 2015, Assessment of lead and cadmium contamination by sediment and bivalve species from the estuaries in Da Nang city, Vietnam. *Journal of Environmental Science for Sustainable Society*, 6(2015), pp. 1-6, <https://doi.org/10.3107/jesss.6.1>.
144. Dung L.Q., 2013, Concentration of trace metals in rocky oyster (*Saccostrea glomerata*) and hard clam (*Meretrix lyrata*) in Haiphong coast, Vietnam *Journal of Marine Science and Technology*, 13(3), pp. 268-275.
145. Phuong T.T.M., Phung N.K., Nicolas M., 2015, Ecological risk assessment of heavy metals in marine bivalve *Meretrix hiantina*, *Journal of Fisheries science and Technology*, Special issue (2015), pp. 149-154.
146. Phuong N. T. K., Khoa N. C., 2013, Evaluation of Heavy Metals in Tissue of Shellfish from Can Gio Coastline in Ho Chi Minh City, Vietnam, *Asian Journal of Chemistry*, 25(15), pp. 8552-8556.
147. El-Shenawy N.S., Loutfy N., Soliman M.F.M., Tadros M.M., El-Azeez, A.A.A., 2016, Metals bioaccumulation in two edible bivalves and health risk assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188 (3): 139, DOI: 10.1007/s10661-016-5145-2.
148. Gong Y., Chai M., Ding H., Shi C., Wang Y., Li R., 2020, Bioaccumulation and human health risk of shellfish contamination to heavy metals and As in most rapid urbanized Shenzhen, China, *Environmental Science and Pollution Research International*, 27(2), pp. 2096–2106.

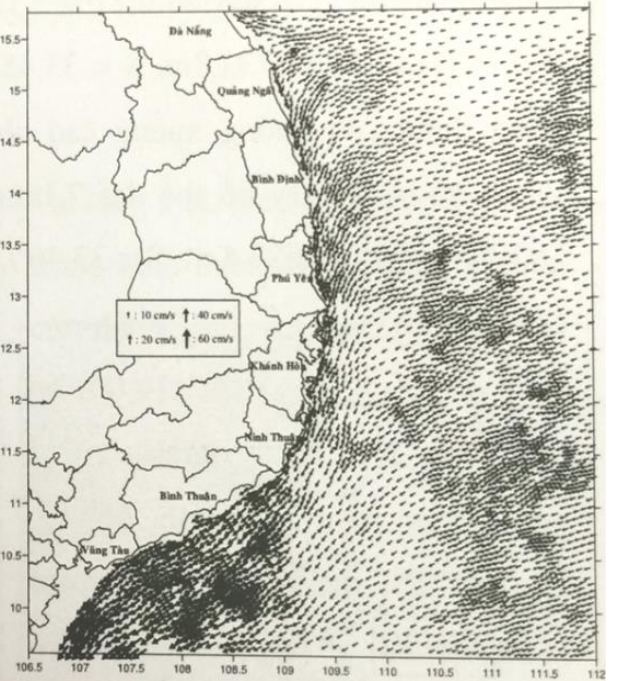
PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Sơ đồ hướng và tốc độ dòng chảy

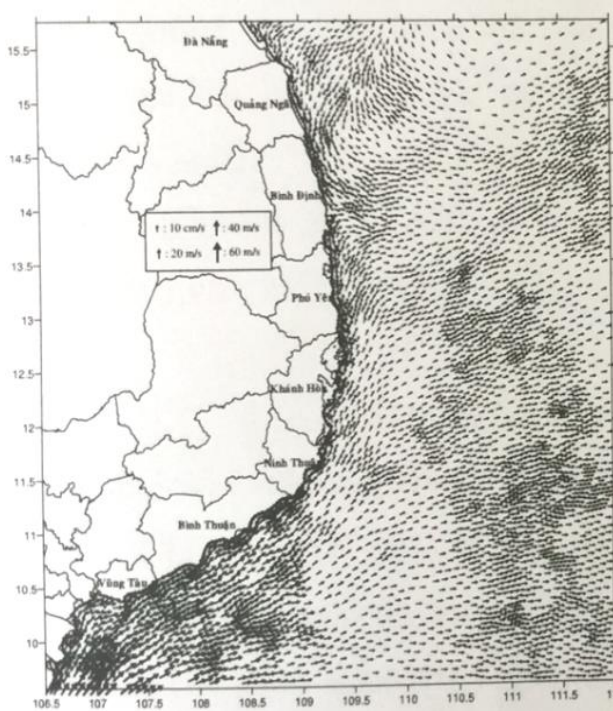
1.1. Vùng ven biển tỉnh Bình Thuận



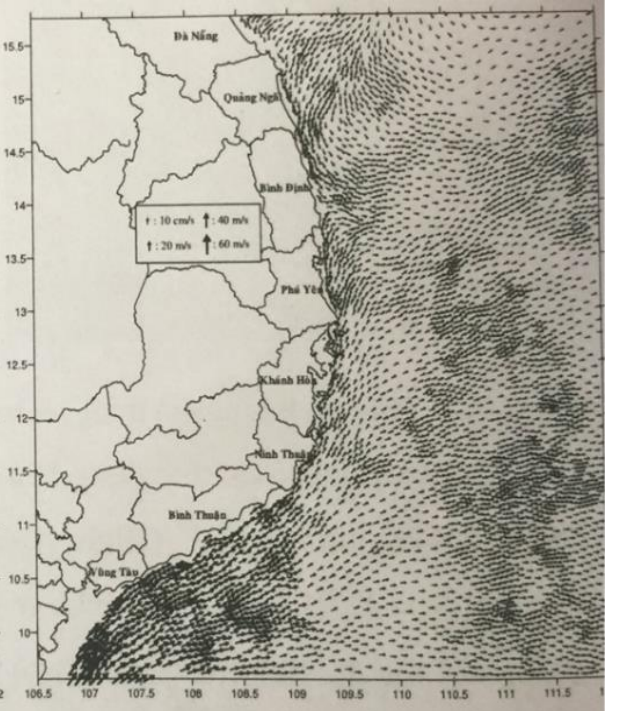
Dòng chảy tầng mặt mùa gió Đông Bắc



Dòng chảy tầng 10m mùa gió Đông Bắc



Dòng chảy tầng mặt mùa gió Tây Nam



Dòng chảy tầng 10m mùa gió Tây Nam

Nguồn: Viện Hải dương học

Phụ lục 2. Một số hình ảnh hoạt động nghiên cứu

2.1. Hình ảnh về triển khai thí nghiệm



2.2. Hình ảnh về điều tra khảo sát thu mẫu hiện trường và phòng thí nghiệm



Chân



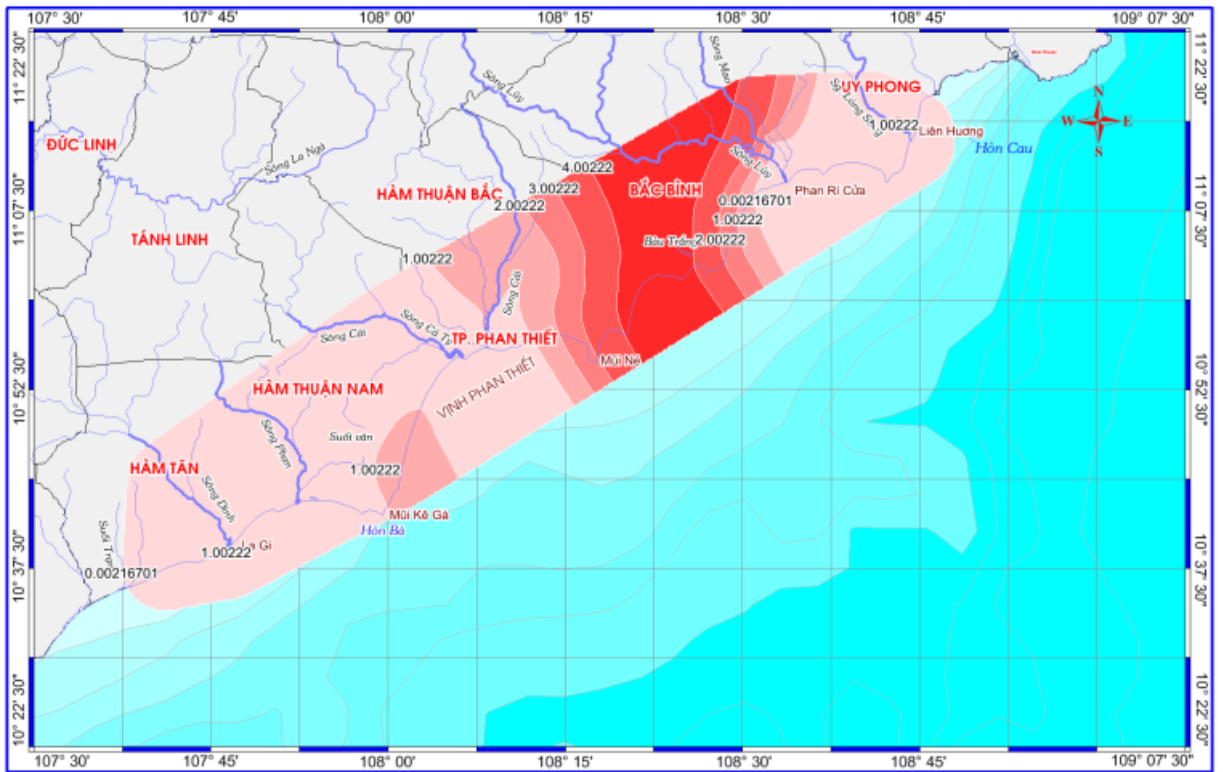
Màng áo



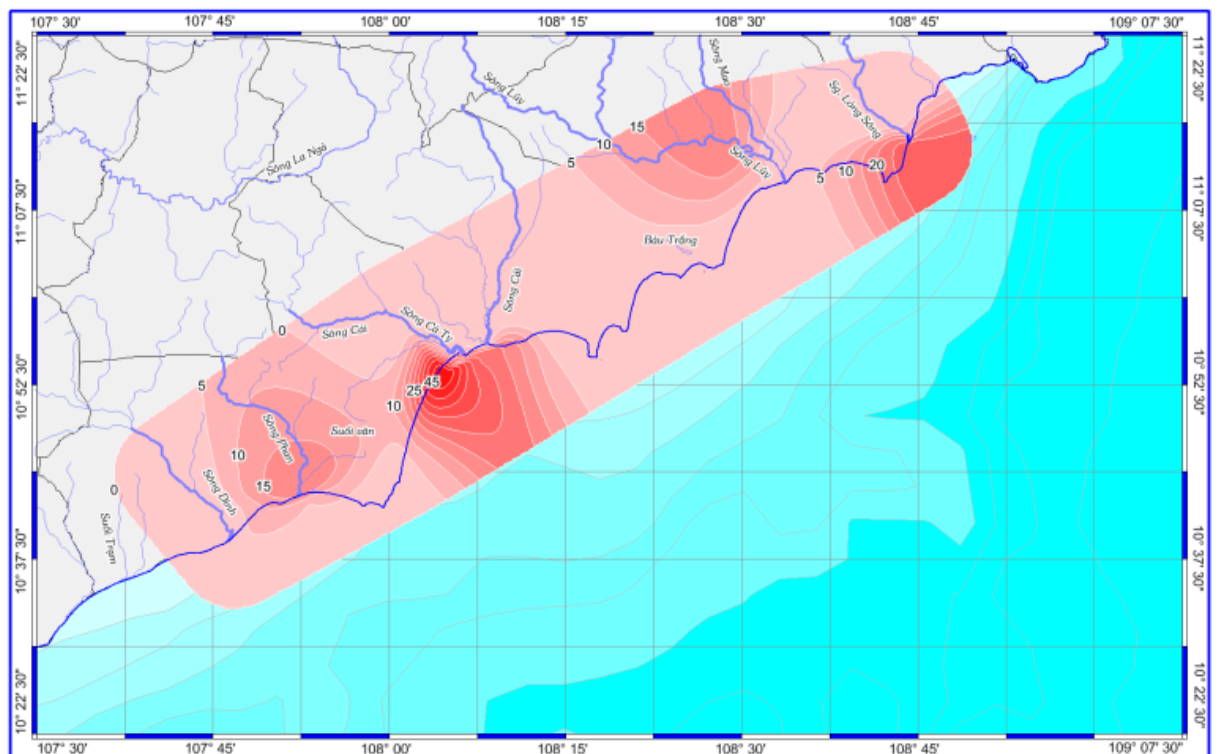
Mang



Phụ lục 3. Sơ đồ phân bố mặt rộng của Cd



Khu trú nguồn điểm phát thải Cd dạng hòa tan (ion) trong môi trường nước ở vùng ven biển Bình Thuận



Khu trú nguồn điểm phát thải Cd từ nguồn tích lơ lửng & sinh vật phù du ở vùng ven biển Bình Thuận

Nguồn: Nguyễn Công Thành, 2016

Phụ lục 4. Kết quả tổng hợp phân tích dạng liên kết của Cd

Khu vực	Tỉnh	Tháng	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)
Tuy Phong	Bình Thuận	4	7,7	26,1	24,4	9,7	32,2
Tuy Phong	Bình Thuận	6	17,6	23,1	4,8	4,6	49,9
Tuy Phong	Bình Thuận	8	3,2	17,8	23,1	6,3	49,6
Tuy Phong	Bình Thuận	9	10,7	16,5	22,1	7,2	43,5
Tuy Phong	Bình Thuận	10	17,3	27,8	6,8	5,6	42,6
Tuy Phong	Bình Thuận	12	19,3	15,4	9,9	8,6	46,9
Phan Thiết	Bình Thuận	2	9,9	33,2	17,9	7,2	31,8
Phan Thiết	Bình Thuận	3	12,6	44,0	9,7	6,0	27,7
Phan Thiết	Bình Thuận	4	24,3	33,4	7,4	4,6	30,3
Phan Thiết	Bình Thuận	5	4,5	31,1	9,1	3,6	51,7
Phan Thiết	Bình Thuận	6	12,5	27,2	10,6	8,7	40,9
Phan Thiết	Bình Thuận	7	4,9	15,8	13,1	19,5	46,6
Phan Thiết	Bình Thuận	8	14,0	26,7	16,4	2,4	40,5
Phan Thiết	Bình Thuận	9	4,1	41,4	13,0	4,1	37,4
Phan Thiết	Bình Thuận	10	8,5	17,9	15,1	8,5	50,0
Phan Thiết	Bình Thuận	11	7,5	19,6	6,1	10,2	56,7
Phan Thiết	Bình Thuận	12	10,8	21,9	19,9	6,6	40,8
La Gi	Bình Thuận	2	4,9	24,5	13,6	7,9	49,1
La Gi	Bình Thuận	3	17,5	17,2	11,6	4,2	49,5
La Gi	Bình Thuận	4	6,7	30,3	8,7	9,8	44,5
La Gi	Bình Thuận	5	5,2	34,6	5,0	8,6	46,7
La Gi	Bình Thuận	6	15,5	11,0	16,0	5,5	52,1
La Gi	Bình Thuận	7	10,0	22,7	7,6	19,6	40,1
La Gi	Bình Thuận	8	7,0	23,5	20,4	17,0	32,2
La Gi	Bình Thuận	9	7,7	13,1	38,6	8,8	31,9
La Gi	Bình Thuận	10	4,5	22,8	31,6	3,6	37,6
La Gi	Bình Thuận	11	8,5	18,7	21,2	10,6	40,9
La Gi	Bình Thuận	12	13,3	25,2	11,6	12,3	37,5
Vân Đồn	Quảng Ninh	2	6,4	8,1	11,5	13,4	60,6
Vân Đồn	Quảng Ninh	3	4,2	15,6	24,8	5,8	49,7
Vân Đồn	Quảng Ninh	4	2,9	11,2	11,1	12,1	62,7
Vân Đồn	Quảng Ninh	5	3,4	12,0	5,8	13,1	65,7
Vân Đồn	Quảng Ninh	6	9,8	15,7	17,3	7,6	49,6
Vân Đồn	Quảng Ninh	7	11,4	21,8	19,4	4,2	43,3
Vân Đồn	Quảng Ninh	8	4,1	19,9	25,6	8,4	41,9
Vân Đồn	Quảng Ninh	9	10,7	23,2	21,0	18,8	26,3

Khu vực	Tỉnh	Tháng	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)
Vân Đồn	Quảng Ninh	10	19,2	17,0	9,1	18,4	36,3
Vân Đồn	Quảng Ninh	11	7,1	11,1	10,2	4,2	67,4
Vân Đồn	Quảng Ninh	12	4,5	8,9	4,5	37,2	44,9
Kiên Lương	Kiên Giang	2	4,1	21,6	10,4	2,4	61,5
Kiên Lương	Kiên Giang	3	7,0	21,7	12,2	6,1	53,0
Kiên Lương	Kiên Giang	4	9,3	24,7	12,4	8,9	44,7
Kiên Lương	Kiên Giang	5	7,6	21,9	16,9	8,9	44,7
Kiên Lương	Kiên Giang	6	4,8	28,9	18,9	4,0	43,4
Kiên Lương	Kiên Giang	8	4,5	18,1	6,2	13,0	58,2
Kiên Lương	Kiên Giang	9	7,5	31,1	26,6	2,4	32,4
Kiên Lương	Kiên Giang	10	7,0	31,0	9,5	8,3	44,3
Kiên Lương	Kiên Giang	11	3,9	19,9	20,3	12,3	43,6
Kiên Lương	Kiên Giang	12	7,4	26,3	21,5	8,7	36,1

Phụ lục 5. Kết quả tổng hợp phân tích Cd trong nghêu lùa

5.1. Kích thước và trọng lượng của nghêu

Huyện	Tháng	Dài (mm)	Rộng (mm)	Cao (mm)	Khối lượng vỏ (g)	Khối lượng mô (g)
PHAN THIẾT	5	23,61	8,93	13,96	1,04	0,38
LA GI	5	27,83	9,40	17,17	1,19	0,87
TUY PHONG	5	41,3	18,3	25,6	5,89	0,67
LA GI	5	31,0	11,5	18,2	1,10	0,83
PHAN THIẾT	5	27,83	9,40	17,17	1,19	0,87
TUY PHONG	5	37,17	11,47	20,00	2,14	1,41
TUY PHONG	7	43,77	17,00	26,38	6,46	3,39
PHAN THIẾT	8	40,47	15,83	25,35	5,852	2,947
LA GI	11	42,93	13,18	24,39	3,30	1,60
TUY PHONG	10	34,50	11,50	19,67	3,76	1,64
TUY PHONG	10	49,85	16,13	28,13	10,20	2,86
TUY PHONG	10	35,10	12,50	22,50	5,52	2,50
TUY PHONG	10	62,38	21,00	33,63	17,68	5,96
TUY PHONG	11	58,83	23,50	39,00	18,51	4,74
TUY PHONG	10	41,43	16,27	25,58	6,81	3,23
PHAN THIẾT	4	42,21	15,54	23,46	6,85	3,05
PHAN THIẾT	4	40,00	13,00	26,00	3,53	1,19
LA GI	3	46,95	13,45	25,75	5,55	3,43
LA GI	4	42,21	15,54	23,46	6,85	3,05
PHAN THIẾT	3	56,67	17,33	30,67	13,61	5,70
LA GI	4	52,86	19,73	32,55	13,69	5,75
TUY PHONG	6	49,95	19,25	26,13	10,72	6,50
LA GI	5	57,33	18,50	30,03	12,90	2,73
TUY PHONG	6	46,82	13,09	26,77	5,42	3,46
TUY PHONG	6	38,67	12,83	22,50	5,41	2,25
PHAN THIẾT	7	31,00	11,50	19,99	4,05	1,10
LA GI	8	34,33	13,00	20,00	4,17	1,19
LA GI	9	44,36	16,93	26,21	8,18	3,47
PHAN THIẾT	9	37,25	11,50	21,05	2,11	0,67
PHAN THIẾT	9	53,10	18,10	30,20	9,76	5,40
LA GI	10	39,38	15,63	23,79	4,79	2,09
LA GI	9	39,31	12,25	22,06	2,84	1,04
PHAN THIẾT	10	54,15	16,30	28,75	11,39	6,82
TUY PHONG	10	38,55	9,90	19,85	2,50	1,42
PHAN THIẾT	11	37,25	10,38	20,38	2,68	1,73
LA GI	11	40,33	15,17	24,25	6,43	2,89
TUY PHONG	12	37,50	11,79	21,21	2,20	1,80
PHAN THIẾT	12	40,67	12,63	23,46	2,92	2,53
LA GI	4	42,75	12,25	23,63	4,13	2,60
PHAN THIẾT	4	42,70	18,05	30,04	8,32	3,35
PHAN THIẾT	6	50,08	19,00	30,00	10,89	3,76

5.2. Hàm lượng Cd tích tụ trong nghêu lùa

Khu vực	Tháng	Tổng mô (mg/kg)	Chân (mg/kg)	Hệ tiêu hóa (mg/kg)	Mang (mg/kg)	Màng áo (mg/kg)
PHAN THIẾT	5	0,527	0,120	1,028	0,494	0,207
LA GI	5	0,188	0,157	1,108	0,228	0,860
TUY PHONG	5	0,749	0,087	1,221	0,686	0,233
LA GI	5	0,757	0,077	0,536	0,495	0,387
PHAN THIẾT	5	0,242	0,368	1,037	0,514	0,519
TUY PHONG	5	0,751	0,377	0,668	0,251	0,790
TUY PHONG	7	0,805	0,412	1,778	0,421	0,592
PHAN THIẾT	8	0,978	0,485	1,073	0,403	0,584
LA GI	11	0,802	0,562	1,166	0,749	0,624
TUY PHONG	10	0,679	0,372	1,053	0,674	0,529
TUY PHONG	10	1,398	0,190	1,169	1,189	1,282
TUY PHONG	10	0,769	0,293	1,032	1,127	0,926
TUY PHONG	10	2,026	0,680	3,129	1,107	1,605
TUY PHONG	11	2,189	0,483	1,292	1,304	0,743
TUY PHONG	10	1,551	0,223	2,167	0,815	0,796
PHAN THIẾT	4	0,845	0,367	2,274	0,445	1,596
PHAN THIẾT	4	0,616	0,285	1,479	0,538	0,983
LA GI	3	0,752	0,491	1,907	0,484	0,744
LA GI	4	0,442	0,460	0,906	0,520	0,558
PHAN THIẾT	3	0,999	0,750	0,738	0,943	1,680
LA GI	4	0,938	0,589	1,061	0,496	0,752
TUY PHONG	6	1,194	0,816	2,045	0,939	1,982
LA GI	5	1,021	0,446	0,735	1,033	1,635
TUY PHONG	6	1,366	0,317	1,892	0,886	0,918
TUY PHONG	6	0,899	0,145	0,793	0,627	0,363
PHAN THIẾT	7	0,906	0,215	1,203	0,627	0,363
LA GI	8	0,704	0,096	0,686	0,853	0,482
LA GI	9	0,947	0,486	1,226	0,640	0,752
PHAN THIẾT	9	0,399	0,243	1,280	0,983	1,203
PHAN THIẾT	9	0,983	0,180	1,365	1,082	0,637
LA GI	10	0,655	0,222	1,157	0,720	0,330
LA GI	9	0,414	0,031	0,967	0,880	0,532
PHAN THIẾT	10	1,228	0,299	1,401	0,889	1,079
TUY PHONG	10	0,937	0,672	1,371	0,819	0,468
PHAN THIẾT	11	0,957	0,638	1,270	0,424	0,250
LA GI	11	0,695	0,404	1,384	0,529	0,525
TUY PHONG	12	1,280	0,263	0,637	0,515	0,735
PHAN THIẾT	12	0,703	0,219	0,649	0,601	0,494
LA GI	4	0,601	0,088	0,304	0,417	0,338
PHAN THIẾT	4	0,968	0,166	0,681	0,877	0,746
PHAN THIẾT	6	1,105	0,149	0,887	0,883	0,767

Phụ lục 6. Kết quả phân tích hồi quy Cd tích tụ trong nhều lưa

Descriptive Statistics

	Mean	Std. Deviation	N
Cd_Tongthe	901.58537	404.641445	41
Cd_Chan	339.58537	200.756441	41
Cd_Hetieuhoa	1213.53659	541.458913	41
Cd_Mang	711.80488	263.684776	41
Cd_Mangao	804.60976	452.163515	41

Model Summary^b

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate	Change Statistics					Durbin-Watson
					R Square Change	F Change	df1	df2	Sig. F Change	
1	0.697 ^a	0.486	0.429	305.763570	.486	8.513	4	36	0.000	1.877

a. Predictors: (Constant), Cd_Mangao, Cd_Hetieuhoa, Cd_Chan, Cd_Mang

b. Dependent Variable: Cd_Tongthe

ANOVA^a

Model		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
1	Regression	3183698.963	4	795924.741	8.513	0.000 ^b
	Residual	3365688.988	36	93491.361		
	Total	6549387.951	40			

a. Dependent Variable: Cd_Tongthe

b. Predictors: (Constant), Cd_Mangao, Cd_Hetieuhoa, Cd_Chan, Cd_Mang

Model	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.	Correlations			Collinearity Statistics	
	B	Std. Error	Beta			Zero-order	Partial	Part	Tolerance	VIF
1 (Constant)	-2.976	170.809		-0.017	0.986					
Cd_Chan	0.269	0.291	0.133	0.922	0.363	0.333	0.152	0.110	0.683	1.463
Cd_Hetieuhoa	0.191	0.102	0.256	1.879	0.068	0.452	0.299	0.224	0.768	1.302
Cd_Mang	0.687	0.222	0.447	3.088	0.004	0.576	0.458	0.369	0.680	1.470
Cd_Mangao	0.115	0.149	0.128	0.768	0.448	0.533	0.127	0.092	0.512	1.952

Descriptive Statistics

	Mean	Std. Deviation	N
Cd_Tongmo	874.2593	304.77439	27
Cd_TTLL	13427.8889	6648.56593	27
RAC	35619.1852	5324.93957	27
Cd_F3	206.3704	109.22424	27

Variables Entered/Removed^a

Model	Variables Entered	Variables Removed	Method
1	Cd_F3, RAC, Cd_TTLL ^b		Enter

a. Dependent Variable: Cd_Tongmo

b. All requested variables entered.

Model Summary^b

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate	Change Statistics					Durbin-Watson
					R Square Change	F Change	df1	df2	Sig. F Change	
1	0.782 ^a	0.611	0.561	202.02526	0.611	12.057	3	23	0.000	1.123

a. Predictors: (Constant), Cd_F3, RAC, Cd_TTLL

b. Dependent Variable: Cd_Tongmo

ANOVA^a

Model		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
1	Regression	1476346.453	3	492115.484	12.057	0.000 ^b
	Residual	938726.732	23	40814.206		
	Total	2415073.185	26			

a. Dependent Variable: Cd_Tongmo

b. Predictors: (Constant), Cd_F3, RAC, Cd_TTLL

Coefficients^a

Model		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.	Correlations			Collinearity Statistics	
		B	Std. Error	Beta			Zero-order	Partial	Part	Tolerance	VIF
		1	(Constant)	-455.98			278.80		-1.635	0.116	
	Cd_TTLL	0.019	0.006	.420	3.034	0.006	0.601	0.535	0.394	0.881	1.135
	RAC	0.025	0.008	.441	3.217	0.004	0.572	0.557	0.418	0.898	1.113
	Cd_F3	0.834	0.367	.299	2.275	0.033	0.356	0.429	0.296	0.978	1.022

a. Dependent Variable: Cd_Tongmo