

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



BÙI THỊ THANH LOAN

**NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM TÍCH LŨY MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG
VÀ CHẤT HỮU CƠ BỀN TRONG TRẦM TÍCH VEN BIỂN
THÀNH PHỐ MÓNG CÁI, TỈNH QUẢNG NINH**

LUẬN ÁN TIẾN SỸ QUẢN LÝ TÀI NGUYÊN VÀ MÔI TRƯỜNG

Hà Nội - 2025

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



BÙI THỊ THANH LOAN

**NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM TÍCH LŨY MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG
VÀ CHẤT HỮU CƠ BỀN TRONG TRẦM TÍCH VEN BIỂN
THÀNH PHỐ MÓNG CÁI, TỈNH QUẢNG NINH**

LUẬN ÁN TIẾN SỸ QUẢN LÝ TÀI NGUYÊN VÀ MÔI TRƯỜNG

Ngành: Quản lý Tài nguyên và môi trường

Mã số: 9850101

**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)

TS. Đặng Hoài Nhơn

TS. Phạm Tiến Dũng

Hà Nội – Năm 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "Nghiên cứu đặc điểm tích lũy kim loại nặng và chất hữu cơ bền trong trầm tích ven biển thành phố Móng Cái, tỉnh Quảng Ninh" là công trình nghiên cứu của chính tôi 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. Trong đó có các tài liệu thu được trên vùng ven biển Móng Cái thuộc đề tài cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số VAST06.04/20-21 mà nghiên cứu sinh có tham gia khảo sát, phân tích mẫu thu được. Các kết quả nghiên cứu của nghiên cứu sinh 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 2025

Tác giả luận án

(Ký và ghi rõ họ tên)

Bùi Thị Thanh Loan

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo, Phòng Đào tạo và các phòng ban chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ cũng như Viện Khoa học Công nghệ Năng lượng và Môi trường (trước kia là Viện Tài Nguyên và Môi trường biển) đã giúp đỡ và hướng dẫn nghiên cứu sinh trong suốt thời gian học tập, nghiên cứu để luận án được hoàn thành.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn tới TS. Đặng Hoài Nhơn – Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam, TS. Phạm Tiến Dũng – Trường Đại học Hàng hải Việt Nam với sự quan tâm, tạo điều kiện và nhiệt tình giúp đỡ, chỉ bảo nghiên cứu sinh trong quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án này.

Bên cạnh đó, tôi cũng gửi lời cảm ơn tới gia đình, bố mẹ và bạn bè đã luôn ủng hộ, tạo mọi điều kiện và động viên tôi hoàn thành luận án này.

Xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội, ngày tháng năm 2025

Tác giả luận án

(Ký và ghi rõ họ tên)

Bùi Thị Thanh Loan

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CHỮ KÝ VIẾT TẮT	vi
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH VÀ KHU VỰC NGHIÊN CỨU	5
1.1. Tổng quan về đặc điểm tích lũy, nguồn phát sinh và rủi ro môi trường của kim loại nặng, PAHs và OCPs	5
1.1.1. Kim loại nặng	5
1.1.2. PAHs	6
1.1.3. OCPs.....	7
1.2. Tích lũy kim loại nặng, PAHs và OCPs trong môi trường biển trên thế giới và Việt Nam	8
1.2.1. Trên thế giới	8
1.2.2. Tại Việt Nam	11
1.3. Điều kiện tự nhiên vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái	13
1.3.1. Vị trí địa lý, địa hình địa mạo	13
1.3.2. Đặc điểm khí hậu	15
1.3.3. Chế độ thủy triều, thủy văn sông và hải văn.....	16
1.3.4. Các nguồn tài nguyên tự nhiên.....	17
1.4. Đặc điểm kinh tế xã hội ven biển thành phố Móng Cái.....	20
1.4.1. Dân số và xã hội.....	20
1.4.2. Tình hình kinh tế	20
1.5. Các nguồn tác động đến môi trường vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái	22
1.5.1. Nguồn thải từ dân cư và khách du lịch	22
1.5.2. Nguồn thải do hoạt động chăn nuôi gia súc, gia cầm	23
1.5.3. Nguồn thải từ hoạt động công nghiệp	24
1.5.4. Nguồn thải do nuôi trồng thủy sản.....	24
1.5.5. Nguồn ô nhiễm do hoạt động nông nghiệp	25
Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	27
2.1. Đối tượng nghiên cứu.....	27
2.2. Phạm vi nghiên cứu.....	27
2.3. Cách tiếp cận	30
2.4. Các phương pháp thực hiện ngoài thực địa.....	31
2.4.1. Xử lý sơ bộ dụng cụ đựng mẫu	31
2.4.2. Các phương pháp thực hiện tại hiện trường.....	31

2.4.3. Các phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm.....	31
2.5. Phương pháp đánh giá tích lũy dựa trên các tiêu chuẩn chất lượng, chỉ số đánh giá rủi ro môi trường	37
2.5.1. Ngưỡng tiêu chuẩn chất lượng trầm tích của Canada	37
2.5.2. Các chỉ số đánh giá ô nhiễm	38
2.6. Các chỉ thị, dấu hiệu nhận biết nguồn gốc	39
2.6.1. Nhận biết nguồn gốc chất hữu cơ.....	39
2.6.2. Nhận biết nguồn gốc kim loại nặng	39
2.6.3. Nhận biết nguồn gốc của PAHs trong trầm tích	42
2.6.4. Nhận biết nguồn gốc của OCPs trong trầm tích.....	42
Chương 3. ĐẶC ĐIỂM TÍCH LŨY KIM LOẠI NẶNG VÀ CHẤT HỮU CƠ BỀN TRONG TRẦM TÍCH	45
3.1. Phân bố thành phần cấp hạt, pH, Eh và khoáng vật trầm tích	45
3.1.1. Phân bố thành phần cấp hạt.....	45
3.1.2. pH và Eh trầm tích	48
3.1.3. TOC trong trầm tích	49
3.1.4. Thành phần khoáng vật trong trầm tích	51
3.2. Hoạt độ phóng xạ, tuổi trầm tích và tốc độ lắng đọng trầm tích.....	57
3.3. Đặc điểm phân bố và tích lũy kim loại nặng.....	58
3.3.1. Kim loại nặng trong trầm tích tầng mặt	58
3.3.2. Kim loại nặng trong cột trầm tích	65
3.3.3. So sánh hàm lượng kim loại nặng giữa vùng biển ven bờ Móng Cái với các khu vực khác	69
3.4. Đặc điểm phân bố và tích lũy PAHs trong trầm tích	71
3.4.1. Đặc điểm phân bố và tích lũy.....	71
3.4.2. So sánh hàm lượng PAHs giữa vùng biển ven bờ Móng Cái với các khu vực khác....	74
3.5. Đặc điểm phân bố và tích lũy OCPs trong trầm tích	77
3.5.1. Đặc điểm phân bố và tích lũy.....	77
3.5.2. So sánh hàm lượng OCPs giữa vùng biển ven bờ Móng Cái với các khu vực khác....	84
3.6. Tương quan giữa các thông số của trầm tích	86
3.6.1. Tương quan giữa cấp hạt, khoáng vật và kim loại nặng trong trầm tích	86
3.6.2. Tương quan giữa các cấp hạt với PAHs và OCPs	90
3.6.3. Tương quan giữa kim loại nặng với PAHs và OCPs	92

Chương 4. NGUỒN GỐC CÁC KIM LOẠI NẶNG, CÁC CHẤT HỮU CƠ BỀN VÀ RỦI RO MÔI TRƯỜNG VEN BIỂN MÓNG CÁI	95
4.1. Các nhóm và đặc điểm các nhóm.....	95
4.1.1. Nhóm kim loại và đặc điểm các nhóm.....	95
4.1.2. Nhóm PAHs và OCPs trong cột trầm tích và đặc điểm của chúng.....	101
4.2. Các yếu tố chi phối các chất ô nhiễm trong trầm tích.....	104
4.2.1. Các yếu tố chi phối kim loại nặng.....	104
4.2.2. Các yếu tố chi phối các chất ô nhiễm hữu cơ bền.....	106
4.3. Nguồn gốc các chất ô nhiễm kim loại nặng và chất hữu cơ bền.....	107
4.3.1. Nguồn gốc chất hữu cơ qua phân bố đồng vị bền trong trầm tích.....	107
4.3.2. Nguồn gốc kim loại nặng trong trầm tích	109
4.3.3. Nguồn gốc PAHs và OCPs trong trầm tích.....	109
4.4. Rủi ro môi trường từ kim loại nặng và hữu cơ bền.....	113
4.4.1. Rủi ro môi trường từ kim loại nặng	113
4.4.2. Rủi ro môi trường từ các chất hữu cơ bền	120
4.5. Các giải pháp ngăn ngừa ô nhiễm kim loại nặng và chất hữu cơ bền.....	121
4.5.1. Các giải pháp quản lý nhà nước	121
4.5.2. Các giải pháp tuyên truyền giáo dục	121
4.5.3. Các giải pháp hợp tác quốc tế	122
4.5.4. Các giải pháp kỹ thuật chung	122
4.5.5. Các giải pháp ứng phó và ngăn ngừa ô nhiễm kim loại nặng.....	123
4.5.6. Các giải pháp ứng phó và ngăn ngừa ô nhiễm chất hữu cơ bền	123
KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ	125
DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ.....	126
LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	126
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	127
PHỤ LỤC.....	1

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
ACE	Acenaphthalene	Acenaphthalene
ANT	Anthracene	Anthracene
BTNMT		Bộ Tài nguyên môi trường
BVTV		Bảo vệ thực vật
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment	Hội đồng Bộ trưởng Môi trường Canada
CD	Contamination Degree	Mức độ nhiễm bẩn
CF	Contamination Factor	Hệ số nhiễm bẩn của kim loại
CRS	Constant Rate of Supply	Mô hình tính tuổi trầm tích
DDD	Dichlorodiphenyldichloetan	Thuốc trừ sâu DDD
DDE	Diclorodiphenyltricloethylene	Thuốc trừ sâu DDE
DDT	Dichlorodiphenyltrichloetan	Thuốc trừ sâu DDT
MONRE	Minister of Natural Resources and Environment	Bộ Tài nguyên môi trường
DNPH		Dưới ngưỡng phát hiện
EF	Enrichment factor	Hệ số giàu kim loại
ERL	Efect Range Low	Ngưỡng ảnh hưởng thấp
ER	Risk factor	Tiềm năng rủi ro sinh thái
FLR	Fluoranthrene	Fluoranthrene
FLU	Fluorene	Fluorene
GC/MS	Gas Chromatography/Mass Spectroscopy	Hệ thống sắc ký khí/khối phổ
GDP	Gross domestic product	Tổng sản phẩm nội địa
HCB	Hexachlobenzene	Hexachlobenzene
HCH	Hexachlorocyclohexan	Hexachlorocyclohexan
Igeo	Geoaccumulation Index	Hệ số tích lũy kim loại
ISQG	Interim Marine Sediment Quality Guidelines	Hướng dẫn tạm thời về chất lượng trầm tích biển
LD	Lethal Dose	Liều gây tử vong
MARD'S	Ministry of Agriculture and Rural Development of Vietnam	Bộ Nông nghiệp và phát triển nông thôn Việt Nam
Md	Mean Diameter	Đường kính trung bình
MoA	Ministry of Agriculture of China	Bộ Nông nghiệp Trung Quốc

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
MORE	Ministry of Natural Resource and Environment Vietnam	Bộ Tài nguyên và Môi trường
NAP	Naphthalene	Naphthalene
N _t	Total Nitrogen	Nitơ tổng
OCPs	Organochlorine Pesticides	Hóa chất bảo vệ thực vật gốc clo
PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	Hydrocarbon thơm đa vòng
PCA	Principal Component Analysis	Phân tích thành phần chính
PCB	Polychlorinated Biphenyls	Các hợp chất PCB
PEL	Probable Effects Level	Ngưỡng có thể bị ảnh hưởng
PHE	Phenanthrene	
POP	Persistent organic pollutants	Chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy
P _t	Total Phosphore	Phốt pho tổng
PY	Pyrene	Pyrene
QA	Quality Assurance	Đảm bảo chất lượng
QC	Quality Control	Kiểm soát chất lượng
QCVN		Quy chuẩn Việt Nam
RI	Ecological risk Index	Rủi ro sinh thái
RQ	Risk Quotation	Chỉ số rủi ro môi trường
S ₀	Sorting	Độ chọn lọc
S _k	Skewness	Độ lệch
S _t	Total Sunfua	Lưu huỳnh tổng số
TOC	Total Organic Carbon	Tổng carbon hữu cơ
TSS	Total suspended solids	Tổng chất rắn lơ lửng
UNDP	United Nations Development Program	Chương trình phát triển của Liên hợp quốc
USEPA	United States Environmental Protection Agency	Cục bảo vệ môi trường Hoa Kỳ
WMOPEM	World Maritime Organization on containment Prevention and Environmental Management of East Asian Seas	Tổ chức Hàng hải Thế giới về Phòng chống Ngăn chặn ô nhiễm và Quản lý Môi trường Biển Đông Á

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Phân bố tài nguyên nước thành phố Móng Cái	19
Bảng 1.2. Tải lượng thải phát sinh chất ô nhiễm từ dân cư và khách du lịch dự báo đến năm 2030	23
Bảng 1.3. Tải lượng thải phát sinh chất ô nhiễm từ hoạt động chăn nuôi	23
Bảng 1.4. Tải lượng phát sinh từ nuôi trồng thủy sản dự kiến đến năm 2030	25
Bảng 2.1. Tọa độ thu mẫu và các loại mẫu thu.....	29
Bảng 2.2. Số lượng mẫu phân tích trong phòng thí nghiệm	30
Bảng 2.3. Phân loại trầm tích theo Md, độ chọn lọc và độ lệch trầm tích theo GRADISTAT	33
Bảng 2.4. Các chỉ số đánh giá chất lượng trầm tích	40
Bảng 3.1. Thành phần cấp hạt trong trầm tích tầng mặt và cột trầm tích.....	46
Bảng 3.2. Giá trị pH và Eh trầm tích tầng mặt.....	49
Bảng 3.3. Thành phần khoáng vật trong trầm tích tầng mặt.....	52
Bảng 3.4. Hàm lượng kim loại nặng trong trầm tích tầng mặt và cột trầm tích vùng biển ven bờ Móng Cái.....	59
Bảng 3.5. So sánh hàm lượng kim loại nặng ở vùng biển ven bờ Móng Cái với các khu vực khác	70
Bảng 3.6. Hàm lượng các PAHs trong cột trầm tích	72
Bảng 3.7. So sánh hàm lượng PAHs giữa vùng biển ven bờ Móng Cái với các khu vực khác	75
Bảng 3.8. Phân bố hàm lượng các hợp chất OCP trong cột trầm tích	83
Bảng 3.9. So sánh hàm lượng OCPs giữa vùng biển ven bờ Móng Cái với các khu vực khác	84
Bảng 4.1. Hàm lượng kim loại nặng, các cấp hạt và TOC trong từng nhóm	100
Bảng 4.2. Giá trị trung bình của cấp hạt, TOC và PAHs trong nhóm cột trầm tích....	102
Bảng 4.3. Giá trị trung bình của các hợp chất OCPs trong nhóm cột trầm tích	102
Bảng 4.4. Kết quả phân tích kim loại nặng, thành phần cấp hạt và TOC.....	104
Bảng 4.5. Kết quả phân tích PAHs, OCPs, TOC và thành phần cấp hạt.....	106
Bảng 4.6. Các cặp tỷ số PAHs và OCPs trong cột trầm tích	112

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Sơ đồ vị trí khu vực nghiên cứu.....	14
Hình 2.1. Vị trí thu mẫu	28
Hình 2.2. Hoạt động thu mẫu	28
Hình 2.3. Sơ đồ tóm tắt quá trình thực hiện đề tài luận án	44
Hình 3.1. Sơ đồ phân bố các loại trầm tích vùng biển ven bờ Móng Cái.....	45
Hình 3.2. Phân bố TOC trong trầm tích vùng biển ven bờ Móng Cái.....	50
Hình 3.3. Phân bố thạch anh (a) và ililit (b) trong trầm tích tầng mặt.....	53
Hình 3.4. Phân bố kaolinit (a) và clorit (b) trong trầm tích tầng mặt.....	55
Hình 3.5. Phân bố feldpat (a) và gotit (b) trong trầm tích tầng mặt.....	55
Hình 3.6. Phân bố gipxit trong trầm tích tầng mặt.....	56
Hình 3.7. Phân bố hoạt độ phóng xạ $^{210}\text{Pb}_{\text{tổng}}$ và ^{226}Ra , thời gian và tốc độ lắng đọng trầm tích.....	57
Hình 3.8. Phân bố sắt (a) và đồng (b) trong trầm tích tầng mặt.....	60
Hình 3.9. Phân bố chì (a) và kẽm (b) trong trầm tích tầng mặt	61
Hình 3.10. Phân bố cadimi (a) và asen (b) trong trầm tích tầng mặt.....	62
Hình 3.11. Phân bố crom (a) và coban (b) trong trầm tích tầng mặt	63
Hình 3.12. Phân bố niken (a) và mangan (b) trong trầm tích tầng mặt	64
Hình 3.13. Phân bố Molipden (a) và vanadi (b) trong trầm tích tầng mặt.....	65
Hình 3.14. Phân bố kim loại nặng trong 2 cột trầm tích.....	66
Hình 3.15. Phân bố PAHs trong trầm tích	73
Hình 3.16.a. Phân bố các nhóm BHCs, DDTs, Drins và tổng OCPs trong cột C1.....	79
Hình 3.16.b. Phân bố các nhóm BHCs, DDTs, Drins và tổng OCPs trong cột C2	80
Hình 3.17. Tương quan giữa các thông số cấp hạt, khoáng vật và kim loại nặng trong trầm tích tầng mặt.....	87
Hình 3.18. Tương quan giữa KLN, thành phần cấp hạt, các thông số trong các cột trầm tích.....	89
Hình 3.19. Tương quan giữa các chất hữu cơ bền và thành phần cấp hạt trong cột trầm tích.....	91
Hình 3.20. Tương quan giữa kim loại nặng, PAHs và OCPs trong cột trầm tích.....	94
Hình 4.1. Các nhóm KLN và đặc điểm trong trầm tích tầng mặt	97
Hình 4.2. Các nhóm KLN và đặc điểm trong cột C1.....	98
Hình 4.3. Các nhóm KLN và đặc điểm trong cột C2.....	99
Hình 4.4. Các nhóm PAHs, OCPs và đặc điểm của nhóm trong cột C1 và C2.....	103
Hình 4.5. Đồ thị biplot của $\delta^{13}\text{C}$ và $\delta^{15}\text{N}$ trong trầm tích tầng mặt.....	108

Hình 4.6. Cặp tỷ số $FLR/202 - ANT/178$ và $ANT/(ANT+PHE) - FLU/(FLU+PY)$.	110
Hình 4.7. Chỉ số tích lũy kim loại	114
Hình 4.8. Chỉ số giàu kim loại nặng	115
Hình 4.9. Chỉ số nhiễm bẩn kim loại	116
Hình 4.10. Chỉ số tiềm năng rủi ro sinh thái	117
Hình 4.11. Chỉ số mức nhiễm bẩn kim loại	118
Hình 4.12. Chỉ số rủi ro sinh thái	119

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Trầm tích là hợp phần quan trọng của môi trường, cùng với các hợp phần khác như nước, sinh vật được con người sử dụng trong quá trình phát triển. Nếu sử dụng không hiệu quả chúng sẽ tác động ngược lại gây cản trở cho sự phát triển bền vững của con người. Trầm tích trong các thủy vực là nơi sinh sống của nhiều loại sinh vật, tuy nhiên các hoạt động nhân sinh đã và đang tác động tiêu cực lên trầm tích bằng việc đưa vào môi trường những chất ô nhiễm như kim loại nặng, các chất hữu cơ bền ngày càng nhiều và để lại các hậu quả vô cùng to lớn.

Với dải ven biển kéo dài trên 3260 km và hơn 1 triệu km² diện tích thềm lục địa, Việt Nam có các điều kiện rất thuận lợi cho phát triển kinh tế biển như vận tải hàng hóa, du lịch dịch vụ, khai thác nuôi trồng hải sản. Sau thời kỳ đổi mới, kinh tế xã hội nước ta đã có sự phát triển nhanh chóng, đặc biệt là ở vùng ven biển. Tuy nhiên, sự phát triển kinh tế xã hội nhanh chóng trong những năm gần đây đã và đang gây ra những áp lực rất lớn môi trường biển. Trong đó, chủ yếu là sự gia tăng mạnh của các chất thải nguy hại từ các khu công nghiệp nằm sâu trong lục địa thông qua các cửa sông, từ nguồn thải của các cơ sở sản xuất, kinh doanh dịch vụ du lịch ven biển, hoạt động nuôi trồng thủy sản ven biển và trên mặt nước.

Thành phố Móng Cái, tỉnh Quảng Ninh là vùng giáp biên giới giữa Việt Nam và Trung Quốc, được ưu tiên phát triển kinh tế của Việt Nam. Trầm tích và các hợp phần môi trường khác ven biển là đối tượng chịu tác động của phát triển kinh tế của cả Việt Nam và Trung Quốc, là vùng chịu ảnh hưởng của tác động môi trường xuyên ở biên giới từ các nguồn khác nhau trên lưu vực và các nguồn khác từ hoàn lưu ven bờ theo hệ thống hải văn với ưu thế vận chuyển theo hướng Đông Bắc - Tây Nam theo chế độ mùa gió, tuy nhiên hướng chủ đạo của dòng chảy tổng hợp trong Vịnh Bắc Bộ là hướng từ Trung Quốc qua Việt Nam về cả hai mùa gió, các tác động môi trường không chỉ dừng lại ở Móng Cái mà còn tiến sâu dần về phía Tây Nam và xuôi ra cửa Vịnh Bắc Bộ phần Việt Nam. Do vậy nếu có nguồn gây ô nhiễm sẽ dẫn đến sự tích lũy các chất ô nhiễm lên trầm tích, nước biển và gây hại đến các hệ sinh thái ở khu vực này ngày càng gia tăng, sẽ làm giảm đa dạng sinh học, giảm chất lượng môi trường.

Hoạt động công nghiệp ở thành phố Móng Cái khá sôi động trong các khu công nghiệp được Móng Cái quy hoạch ở vùng biên giới, gồm các hoạt động chế biến thủy sản, công nghiệp cơ khí - chế tạo, may mặc - dệt may đã tạo ra các chất ô nhiễm, ngoài ra hoạt động nông nghiệp, du lịch, dịch vụ và đô thị hóa ở ven biển Móng Cái trong đó có kim loại nặng và các chất hữu cơ bền (PAHs, OCPs...). Các

hoạt động ngư nghiệp nuôi trồng thủy sản sôi động ở ven biển Móng Cái, phân bố chủ yếu ở cửa sông Ka Long, gồm nuôi tôm, cua và nuôi cá diển ra dọc vùng ven biển biên giới. Nuôi trồng thủy sản theo phương thức thâm canh là chủ yếu, do vậy hầu hết các cơ sở nuôi đều sử dụng thức ăn công nghiệp, vì thế các chất dinh dưỡng dư thừa và tích lũy trong nước và trầm tích ven biển, nếu quá cao có thể gây nên các hiện tượng thủy triều đỏ. Hoạt động nông nghiệp có quy mô khá lớn ở Móng Cái và cả phía lục địa rộng lớn phía Trung Quốc, trong quá trình canh tác sử dụng các nguồn phân bón hóa học (chứa kim loại nặng) và thuốc trừ sâu gốc photpho, gốc clo từ các cánh đồng lúa và cây nông nghiệp bị rửa trôi, đưa vào hệ thống mương và kênh dẫn nước, suối và sông rồi đổ vào sông Ka Long ra biển gây tích lũy lâu dài trong môi trường biển đặc biệt là các chất hữu cơ bền gốc clo.

Các nghiên cứu đã chỉ ra các nguồn thải tác động đến môi trường có dân cư - du lịch, chăn nuôi, nuôi trồng thủy sản và công nghiệp. Các nghiên cứu về kim loại nặng trong trầm tích tầng mặt theo kết quả quan trắc nhiều năm cho thấy có sự gia tăng theo thời gian. Tuy nhiên, đến thời điểm hiện tại các thông tin về đặc điểm trầm tích và sự tích lũy các chất ô nhiễm trong trầm tích ở vùng ven biển Móng Cái, đặc biệt là sự tích lũy kim loại nặng và các chất hữu cơ bền còn khá ít về mật độ và thiếu hệ thống. Để trả lời các câu hỏi về sự tích lũy của kim loại nặng và các chất hữu cơ bền trong trầm tích ven biển Móng Cái, Quảng Ninh như thế nào? Nguồn gốc phát sinh ra các chất gây ô nhiễm này là do đâu? Trong thời gian tới, những hoạt động của con người sẽ ảnh hưởng đến trầm tích ven biển Móng Cái Quảng Ninh như thế nào? nghiên cứu sinh đã chọn đề tài **“Nghiên cứu đặc điểm tích lũy một số kim loại nặng và chất hữu cơ bền trong trầm tích ven biển thành phố Móng Cái, tỉnh Quảng Ninh”** để làm luận án.

2. Mục tiêu của luận án

- Đánh giá được đặc điểm tích lũy một số kim loại nặng (Cu, Pb, Zn, Cr, Co, Ni, Fe, V) và các chất ô nhiễm hữu cơ bền (PAHs, OCPs) trong trầm tích vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái, Quảng Ninh.

- Xác định được nguồn gốc phát sinh và đánh giá các rủi ro môi trường của kim loại nặng và các chất ô nhiễm hữu cơ bền tới vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái, Quảng Ninh.

3. Nội dung nghiên cứu của luận án

- (i) Nghiên cứu đặc điểm phân bố cấp hạt, đồng vị phóng xạ, đồng vị bền trong trầm tích vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái, Quảng Ninh;

- (ii) Nghiên cứu đặc điểm phân bố và tích lũy kim loại nặng, PAHs và OCPs trong trầm tích tầng mặt và trong cột trầm tích (hàm lượng, mối tương quan, các

yếu tố chi phối, sự phân bố);

(iii) Xác định nguồn gốc phát sinh, các rủi ro của kim loại nặng, PAHs và OCPs trong trầm tích tới môi trường biển ven bờ thành phố Móng Cái.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

➤ Ý nghĩa khoa học

- Làm rõ thêm thực trạng tích lũy và khả năng ô nhiễm kim loại nặng, ô nhiễm chất hữu cơ bền trong trầm tích vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái.
- Làm sáng tỏ mối quan hệ giữa các chất gây ô nhiễm với đặc điểm thành phần trầm tích. Làm sáng tỏ nguồn phát sinh các chất gây ô nhiễm.

➤ Ý nghĩa thực tiễn

Kết quả nghiên cứu là căn cứ cảnh báo khả năng ô nhiễm biển, là cơ sở cho việc hoạch định các chính sách phát triển kinh tế xã hội bảo vệ môi trường và các hệ sinh thái khu vực vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái, Quảng Ninh. Kết quả của nghiên cứu có thể được sử dụng làm cơ sở khoa học cho các hoạt động sử dụng bền vững tài nguyên thiên nhiên trong vùng nghiên cứu.

5. Điểm mới của luận án

- Đã xác định được đặc điểm phân bố, tích lũy của kim loại nặng, PAHs và OCPs trong trầm tích theo thời gian ở vùng biển ven bờ Móng Cái, Quảng Ninh.
- Đã phân tích và dự đoán nguồn gốc và rủi ro môi trường ở vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái.

6. Định hướng nghiên cứu

6.1. Định hướng nghiên cứu đặc điểm tích lũy KLN, PAHs và OCPs

- Kim loại nặng có xu hướng liên kết với trầm tích mịn và chất hữu cơ, trong khi PAHs chủ yếu hấp phụ vào pha hữu cơ. Kim loại nặng có sự tích lũy khác nhau theo không gian do ảnh hưởng của thành phần cấp hạt, dòng chảy sông và dòng hải lưu ven biển. Theo xu hướng tích lũy theo thời gian, hàm lượng kim loại nặng, OCPs và PAHs có thể tăng lên hoặc giảm đi trong giai đoạn phát triển công nghiệp, nông nghiệp và do các chính sách quản lý môi trường. Do đó để phân tích các đặc điểm tích lũy của trầm tích cần tiến hành phân tích thành phần cấp hạt, thành phần khoáng vật, tổng cacbon hữu cơ, pH, Eh; phân tích đồng vị bền $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, phân tích hoạt độ phóng xạ của ^{210}Pb và ^{226}Ra . Điều này nhằm hiểu điều kiện môi trường, định tuổi trầm tích và xác định nguồn ô nhiễm theo thời gian, hỗ trợ đánh giá rủi ro môi trường và đề xuất giải pháp quản lý.

- Đánh giá mức độ ô nhiễm dựa trên sự phân tích và xác định hàm lượng trong trầm tích của KLN, các hợp chất OCPs, các hợp chất PAHs. So sánh hàm

lượng của kim loại nặng, OCPs, PAHs với tiêu chuẩn ISQGs và với các khu vực khác nhằm đánh giá mức độ ô nhiễm.

6.2. Xác định nguồn gốc KLN, PAHs và OCPs

- Kim loại nặng thường có nguồn gốc chủ yếu từ tự nhiên và hoạt động nhân sinh như công nghiệp, nông nghiệp. OCPs có nguồn từ nông nghiệp, PAHs có nguồn từ hoạt động đốt cháy nhiên liệu. Để xác định nguồn gốc kim loại nặng, PAHs, OCPs trong trầm tích cần đánh giá tương quan giữa kim loại nặng, PAHs và OCPs với thành phần cấp hạt, với tổng cacbon hữu cơ; tương quan giữa kim loại nặng với các chất hữu cơ bền nhằm làm rõ mối liên kết giữa các chất ô nhiễm; Phân tích gom cụm kết hợp phân tích thành phần chính (PCA) để xác định nguồn gốc kim loại nặng và phát hiện xu hướng tích lũy; Xác định nguồn gốc của PAHs thông qua phân tích tỷ lệ PAHs nguồn dầu mỏ (Petrogenic) và nguồn đốt cháy (Pyrogenic), chỉ số FLR/202 và ANT/178; FLU/(FLU+PY) và ANT/(ANT+PHE); Xác định nguồn gốc OCPs thông qua phân tích tỷ lệ DDT/(DDD+DDE) và DDD/DDE.

6.3. Xác định rủi ro môi trường của KLN, PAHs và OCPs

Một số kim loại nặng, các hợp chất hữu cơ bền vượt ngưỡng độc hại sẽ gây nguy cơ suy thoái sinh thái cao. Trầm tích tại các cửa sông có nguy cơ rủi ro hơn các nơi khác trong khu vực. Để đánh giá rủi ro môi trường cần tính toán các chỉ số và hệ số như hệ số rủi ro môi trường RQ, chỉ số tích lũy kim loại Igeo, chỉ số giàu kim loại EF, chỉ số nhiễm bản CF, tiềm năng rủi ro sinh thái, mức độ nhiễm bản CD, hệ số rủi ro sinh thái RI để đánh giá mức độ tác động và gây rủi ro đối với môi trường biên ven bờ Móng Cái.

7. Bố cục của luận án

Luận án được cấu trúc thành 4 chương không kể mở đầu, kết luận và tài liệu tham khảo gồm:

Chương 1. Tổng quan tình hình và khu vực nghiên cứu.

Chương 2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu.

Chương 3. Đặc điểm tích lũy kim loại nặng và các hợp chất hữu cơ bền.

Chương 4. Nguồn gốc kim loại nặng, chất hữu cơ bền và rủi ro môi trường.

Chương 1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH VÀ KHU VỰC NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về đặc điểm tích lũy, nguồn phát sinh và rủi ro môi trường của kim loại nặng, PAHs và OCPs

1.1.1. Kim loại nặng

Các kim loại nặng (KLN) có thể tồn tại dưới nhiều dạng hóa học khác nhau trong trầm tích. KLN trong trầm tích không chỉ tồn tại ở dạng tổng số mà còn có thể liên kết với các pha khác nhau (hữu cơ, cacbonat, oxit kim loại, sunfua, hoặc dạng trao đổi ion). Dạng hóa học quyết định mức độ di động và khả năng gây độc của kim loại nặng đối với sinh vật đáy. Dòng chảy, thủy triều và điều kiện thủy động lực (hydrodynamic) của khu vực có thể ảnh hưởng đến quá trình lắng đọng và vận chuyển kim loại nặng. Sự thay đổi điều kiện môi trường có thể làm tăng nguy cơ giải phóng kim loại nặng từ trầm tích vào nước biển. Các yếu tố như pH, DO (oxy hòa tan), Eh (thế oxy hóa khử) có thể ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng của kim loại nặng, khiến chúng dễ dàng hòa tan vào nước hoặc bị hấp phụ vào trầm tích. Các khu vực bị xáo trộn do hoạt động nạo vét, bão hoặc thay đổi thủy văn có thể làm tăng mức độ giải phóng kim loại nặng ra môi trường nước.

Phân bố không gian và thành phần kim loại nặng bị chi phối bởi điều kiện địa lý và thủy động lực học. Các kim loại nặng như Pb, Cd, Cu, Zn, As có xu hướng tích lũy nhiều hơn ở vùng trầm tích mịn, do khả năng hấp phụ cao của hạt sét và chất hữu cơ. Sự tích lũy kim loại nặng có tương quan với hàm lượng chất hữu cơ trong trầm tích. Các kim loại nặng có xu hướng gắn kết với chất hữu cơ trong trầm tích, làm tăng khả năng tích lũy trong môi trường. Sự phân bố của chất hữu cơ có thể quyết định một phần mức độ tồn lưu của kim loại nặng trong trầm tích ven biển. Quá trình phong hóa và lắng đọng tự nhiên cũng góp phần vào sự tích lũy kim loại nặng. Ngoài các nguồn nhân sinh, kim loại nặng có thể đến từ phong hóa tự nhiên của đá mẹ và khoáng sản trong khu vực. Các yếu tố địa chất và sự bồi lắng trầm tích từ sông có thể ảnh hưởng đến sự tích lũy kim loại nặng trong môi trường ven biển.

Mức độ tích lũy kim loại nặng trong trầm tích chịu ảnh hưởng từ các hoạt động nhân sinh. Kim loại nặng trong trầm tích chủ yếu đến từ các nguồn như hoạt động nuôi trồng thủy sản, giao thông hàng hải, xả thải công nghiệp và sinh hoạt. Các khu vực gần cửa sông và cảng biển có nồng độ kim loại nặng cao hơn do chịu tác động trực tiếp từ nguồn thải. Kim loại nặng có mặt trong nước và trầm tích ven biển, tích lũy trong cơ thể sinh vật với hàm lượng cao cả những loài cá và động vật thân mềm sử dụng làm thực phẩm phổ biến là nguy cơ rủi ro tiềm ẩn tới sức khỏe con người [1-3]. Kim loại nặng ảnh hưởng mạnh mẽ đến phát triển của hệ sinh thái và sinh vật. Kết thúc thế chiến thứ II, hoạt động công nghiệp diễn ra mạnh mẽ,

các chất ô nhiễm bắt đầu tác động gây ảnh hưởng đến môi trường biển và tác động đến sinh vật [4], các hệ sinh thái biển trong đó có san hô, cỏ biển, rừng ngập mặn, cửa sông, vũng vịnh bị ảnh hưởng mạnh do ô nhiễm môi trường [5]. Kim loại nặng trong môi trường có thể gây tác hại ở hàm lượng thấp [6], được tìm thấy trong các nguồn nước thải khai thác mỏ, dược phẩm, công nghiệp, nông nghiệp, khí quyển và sinh hoạt. Các nhà máy luyện kim, xưởng đúc, khai thác mỏ và các hoạt động công nghiệp dựa trên kim loại khác đều là những tác nhân chính gây ô nhiễm môi trường [7]. Những ngành công nghiệp này thải ra một lượng đáng kể kim loại nặng vào môi trường, tạo ra những rủi ro với nền kinh tế toàn cầu. Tuy nhiên, diện tích biển trên thế giới đã bị ảnh hưởng đáng kể bởi hoạt động của con người, với hậu quả nghiêm trọng xảy ra ở các vùng ven biển [8, 9].

1.1.2. PAHs

Hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) là các hợp chất gồm hai hay nhiều vòng hydrocarbon thơm liên kết với nhau, được hình thành trong quá trình đốt cháy than đá, dầu, gỗ, rác thải hay các hợp chất hữu cơ như thuốc lá và thịt cháy thành than.

Các PAHs có xu hướng tăng khả năng hấp phụ lên bề mặt các vật liệu rắn, tương ứng với sự giảm khả năng phân hủy sinh học. Độ hòa tan trong nước của PAHs tỷ lệ nghịch với chỉ số Kp. PAHs là những chất kỵ nước. Khả năng gây ô nhiễm môi trường tùy thuộc khả năng hòa tan của chúng trong môi trường nước [10-11]. Đặc điểm về khả năng hòa tan và áp suất hơi của PAHs là nhân tố chính ảnh hưởng đến khả năng phân tán của chúng trong khí quyển, thủy quyển và sinh quyển. Số lượng vòng benzen trong cấu trúc hóa học của các PAHs quyết định khả năng hòa tan của các PAHs trong nước. PAHs giảm khả năng hòa tan trong nước hay tăng tính kỵ nước khi số lượng vòng benzen tăng [12]. Khả năng hòa tan của các PAHs rất biến động, từ những chất khó hòa tan nhất là benzo(b)perylene có chỉ số hòa tan là 0,003 mg/l cho đến chất dễ hòa tan nhất là naphthalene có chỉ số hòa tan tới 31 mg/l. Nếu khả năng hòa tan trong nước của PAHs thấp, hay hệ số hấp phụ cao, chỉ số Kp cao sẽ dẫn đến các PAHs có xu hướng bị hấp phụ trong cặn bùn, đất đá và trầm tích, do đó ảnh hưởng rất nhiều tới khả năng chúng bị phân hủy sinh học bởi vi sinh vật [13]. Ngược lại, khả năng hòa tan trong nước của PAHs cao thì khả năng bị phân hủy bởi vi sinh vật cũng cao. Điều đó cho thấy khả năng hòa tan trong nước của các PAHs có ảnh hưởng đặc biệt quan trọng trong quá trình phân hủy sinh học PAHs. Hệ số Kpd cao, các PAHs có xu hướng tăng khả năng hấp phụ lên bề mặt các vật liệu rắn, tương ứng với sự giảm khả năng phân hủy sinh học vì khi chỉ số Kp cao thì có nghĩa là số nguyên tử carbon, số mạch vòng trong phân tử PAHs đó cũng tăng lên do vậy nó sẽ khó bị phân hủy hơn tức là sẽ làm giảm khả năng phân hủy sinh học.

PAHs có nguồn gốc cả trong tự nhiên và cả các hoạt động nhân sinh. PAHs được hình thành chủ yếu từ các quá trình nhiệt phân, đặc biệt từ sự đốt cháy không hoàn toàn của hợp chất hữu cơ trong công nghiệp và trong các hoạt động khác của con người, ví dụ như quá trình khai thác than đá và dầu mỏ, sự đốt cháy của các khí thiên nhiên, đốt cháy nhiên liệu từ khí thải của các phương tiện giao thông, từ quá trình chế biến thức ăn, từ khói thuốc lá, khí thải của các lò đốt rác (rác thải y tế và rác thải đô thị); các quá trình công nghiệp như bể gầy các liên kết mạch dài của các chất hữu cơ có trong dầu mỏ, các công đoạn đúc sắt thép và sản xuất nhôm, than chì. Có tới hàng trăm PAHs khác nhau, nhưng được biết đến nhiều nhất là benzo[a]pyrene (BaP). Ngoài ra, còn có một số các hợp chất vòng thơm khác như: carbazole, acridine hay nitro-PAHs, có thể sinh ra bởi sự đốt cháy không hoàn toàn. Nói một cách tổng quát, PAHs được sinh ra nhiều nhất từ các hoạt động công nghiệp và các hoạt động khác của con người [14].

1.1.3. OCPs

OCPs (Organochlorine Pesticides) là các hóa chất BVTV tổng hợp thuộc nhóm hợp chất hữu cơ clo, điển hình của nhóm này là DDT, Lindan, Endosulfan. Trong các hợp chất trên DDT và Lindane là những loại hóa chất BVTV được sử dụng nhiều nhất ở Việt Nam từ trước những năm 1960-1993 [15].

DDT (Dicloro diphenyltricloetan): có tác dụng diệt trừ sâu bệnh, duy trì hoạt tính trong vài tháng, nó rất bền vững trong môi trường, tích lũy khá lâu ở các mô mỡ và gan. Trong số các hóa chất trừ sâu cơ clo, tác dụng sinh học của DDT đối với môi trường đã được nghiên cứu rất nhiều. DDT có tác dụng lên hệ thần kinh trung ương, làm tê liệt hệ thần kinh và dẫn tới tử vong. DDE và DDD là sản phẩm chuyển hoá chính của DDT, thường bền với sự phân hủy bằng sinh vật hiếu khí và yếm khí. Hàng năm sự phân huỷ DDT thành DDE trong môi trường chỉ chiếm vài phần trăm.

Lindane với công thức hoá học là $C_6H_6Cl_6$ được biết đến là gamma-hexachlorocyclohexane. Lindane có tác dụng trừ được nhiều loại nhóm sâu hại thực vật, vi độc, xông hơi, tiếp xúc, nhóm độc II.

Đặc điểm tích lũy của OCPs (Organochlorine Pesticides – thuốc trừ sâu hữu cơ clo) trong trầm tích có thể được mô tả qua các khía cạnh sau:

- Tính chất hóa học và khả năng tích lũy: OCPs bền vững trong môi trường, rất khó phân hủy sinh học, quang phân hay thủy phân – dẫn đến tích tụ lâu dài trong môi trường. OCPs có tính ưa lipid cao nên dễ tích tụ trong sinh vật và hấp phụ mạnh vào vật chất hữu cơ trong trầm tích. Bên cạnh đó, OCPs tan trong nước nên có xu hướng lắng đọng và tích lũy trong trầm tích hơn là tồn tại trong pha nước.

- Tích lũy trong trầm tích

Trầm tích là nơi lưu giữ lâu dài của OCPs, đặc biệt là các hợp chất như DDT và các sản phẩm chuyển hóa (DDE, DDD), HCHs, aldrin, dieldrin, endrin... Lắng đọng chủ yếu ở các vùng đáy yếm khí, nơi OCPs ít bị phân hủy. Hàm lượng OCPs trong các lớp trầm tích có thể phản ánh quá trình sử dụng thuốc trừ sâu theo thời gian.

- Liên quan đến vật chất hữu cơ và hạt mịn: OCPs tích lũy cao trong trầm tích có hàm lượng TOC cao và kích thước hạt mịn (silt, clay), tương tự như PAHs.

Hóa chất bảo vệ thực vật gốc clo (OCPs) được con người sử dụng từ những năm 1940, chúng tồn tại dai dẳng trong môi trường, do tính chất bền vững nên một số chất bị cấm sử dụng đầu năm 2000 và đến 2004 có hiệu lực trên phạm vi toàn thế giới, tuy nhiên đến nay gần 20 năm đã qua một phần vẫn còn được sử dụng, phần nữa do tính bền với môi trường nên các nghiên cứu gần đây vẫn cho thấy tồn tại của hóa chất bảo vệ thực vật gốc clo trong sinh vật biển, trong nước và trong trầm tích biển ven bờ [16-17], hậu quả của hóa chất bảo vệ thực vật được chuyển hóa khác nhau trong cơ thể sinh vật gây nên nhiều loại bệnh khác nhau tác động đến sức khỏe của sinh vật [18] từ đó tác đến con người.

1.2. Tích lũy kim loại nặng, PAHs và OCPs trong môi trường biển trên thế giới và Việt Nam

1.2.1. Trên thế giới

Các nghiên cứu ở trên thế giới về hàm lượng, hiện trạng và diễn biến ô nhiễm trong môi trường biển ở các khu vực khác nhau cũng được quan tâm, đặc biệt là ô nhiễm do kim loại nặng và các chất hữu cơ bền trong trầm tích.

Trong Vịnh Bắc Bộ các nhà khoa học Trung Quốc đã đánh giá diễn biến của các kim loại nặng Cd, As và Hg theo tuổi ^{137}Cs và ^{210}Pb [19] cho thấy hàm lượng As vượt ngưỡng ISQG từ 1-3 lần, hàm lượng cao của các kim loại Cu, Pb, Zn và Cr vượt ngưỡng ISQG tăng lên liên tục trong theo thời gian [20-21], hàm lượng Cu, Zn, Cd cao ở ven bờ và thấp ở xa bờ [22].

Kim loại nặng trong môi trường biển tăng từ 5 đến 10 lần trong vài thập kỷ qua ghi nhận trong vòng 50 đến 100 năm qua [23]. Sự gia tăng toàn cầu về ô nhiễm kim loại nặng trong hệ sinh thái biển chủ yếu do sự phát triển kinh tế và công nghiệp hóa tăng tốc trong những thập kỷ gần đây. Kim loại nặng xâm nhập vào hệ thống thủy vực và tích lũy theo nhiều cách khác nhau, có tính di động và tích lũy sinh học của kim loại nặng trong mô sinh vật [23-24]. Kim loại nặng trong trầm tích tại các vùng ảnh hưởng hoạt động nhân sinh làm cho các loài san hô giảm độ phủ của san hô sống và tăng độ phủ của san hô chết, có liên quan đến sự tăng lên của ô nhiễm kim loại nặng theo thời gian [25]. Hoạt động công nghiệp thải ra các kim loại nặng có hàm lượng cao tích lũy trong trầm tích rạn san hô tăng lên và ảnh hưởng

đến hệ sinh thái biển [26]. Trong các bộ xương san hô chết chứa giá trị kim loại cao hơn các đại diện sống của chúng, được giải thích bởi sự nhiễm bẩn bề mặt của bộ xương trong nhiều năm [27]. Trong vịnh Almirante và quanh quần đảo gần đó chịu ảnh hưởng của ô nhiễm kim loại nặng, các rạn san hô gần bờ có nguy cơ cao hơn so với ngoài khơi bởi hàm lượng của Cu, Zn và Hg trong trầm tích. Chất chống vón và các hoạt động liên quan đến cảng đã gây ô nhiễm Cu và Zn lên các rạn san hô gần đó, hàm lượng tăng lên trong trầm tích trong hai thập kỷ, 4/5 điểm khảo sát vượt quá ngưỡng ERL của Cu, độ phủ và đa dạng loài của san hô cứng thấp hơn ở gần cảng cho thấy rạn san hô đang bị suy thoái [28].

Kim loại nặng tại một số khu vực quanh Biển Đông như vịnh Shantou Trung Quốc [29], hàm lượng của Cu, Pb, Zn, Cd vượt quá ERL trong phần lớn các trường hợp, cho thấy có thể có rủi ro độc tính sinh thái đối với các sinh vật, khu vực xung quanh bờ biển bán đảo Leizhou (Trung Quốc) cho thấy có ô nhiễm As [30], Vịnh Thái Lan có Pb và Cu trong trầm tích vượt quá ERL, Igeo của Pb ở mức trung bình ở gần các khu công nghiệp, và bị ô nhiễm nhẹ Cu, Zn và Mn tại một số trạm. Các kim loại (trừ Cu) trong trầm tích chịu sự chi phối của chất hữu cơ và bùn thuận lợi các kim loại được hấp thụ [31], bờ biển phía Đông Malaysia [32] hàm lượng của các kim loại được tính qua hệ số làm giàu (EF) để tính toán tình trạng ô nhiễm, hệ số EF của As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb và Zn lần lượt tương ứng từ 0,42-4,26, 0,50-2,34, 0,31-0,82, 0,20-0,61, 0,91-1,92, 0,23-1,52 và 0,90-1,28 cho thấy vùng duyên hải Malaysia có mức độ ô nhiễm thấp.

Hàm lượng PAHs ở Vịnh Bắc Bộ dao động từ 24 đến 647 ng/g [33], gần bờ dao động từ 3,01 đến 388 ng/g, trong cột trầm tích dao động từ 10,5 đến 87,1 ng/g, PAHs có nguồn gốc từ quá trình sản xuất than cốc, khí thải phương tiện giao thông, đốt than và các nguồn tự nhiên khác (nguồn dầu mỏ), hàm lượng cao thường tập trung gần các khu công nghiệp, đô thị, bến cảng và được lắng đọng từ khí quyển và vận chuyển từ sông ra biển [34]. Tại vịnh Yazhou (Đảo Hải Nam-Trung Quốc), hàm lượng PAHs dao động từ 13,20 đến 40,37 ng/g chủ yếu có nguồn gốc từ quá trình đốt cháy dầu mỏ [35]. Tại Khu bảo tồn quốc gia gần cảng Dongzhai trên Đảo Hải Nam (Trung Quốc), hàm lượng PAHs trong trầm tích bề mặt dao động từ 15,7 đến 464,0 ng/g, và trong cột trầm tích dao động từ 8,6 đến 115,9 ng/g và tăng theo thời gian. Nguồn phát sinh chính là từ việc đốt nhiên liệu hóa thạch và tràn dầu [36]. Các nhà khoa học Mỹ đã chỉ ra 16 hợp chất PAHs ưu tiên xem xét trong môi trường do mức độ phổ biến từ các tác động nhân sinh mang đến, nhóm này cũng được ưu tiên xem xét trong cả 3 hợp phần nước trầm tích và cơ thể sinh vật [37]. Hydrocarbon dầu mỏ là các sản phẩm của dầu mỏ, ảnh hưởng đến biển do khai thác

dầu mỏ trên thềm lục địa, đã có những vụ tràn dầu từ các giếng khai thác, các tàu chở dầu, dò gỉ do khai thác, các sản phẩm hydrocarbon dầu mỏ chúng để lại hậu quả ô nhiễm đối với các hệ sinh thái biển [38], thảm họa tràn dầu Deepwater Horizon là sự cố điển hình trên Vịnh Mexico của Mỹ diễn ra năm 2010.

Xung quanh vịnh Jakarta (Indonesia) và Tokyo (Nhật Bản) với các dòng sông lớn, dân cư đông với các khu công nghiệp, rác thải đô thị, sinh hoạt và giao thông là nguồn gây ô nhiễm cho vịnh. Vịnh Tokyo có 90 % chất thải được xử lý, nhưng dân số đông và hoạt động công nghiệp mạnh mẽ vẫn là nguyên nhân gây ô nhiễm PAHs cao trong trầm tích [39]. Nghiên cứu ở bờ biển Thái Lan cho thấy PAHs trong trầm tích ven biển Thái Lan có nguồn gốc từ quá trình dầu khí và quá trình đốt cháy, thu được từ các hoạt động đô thị, thể hiện qua hàm lượng trong các kênh rạch đô thị và các sông chảy vào khu vực ven biển [40]. Trên bờ biển Ulsan, Mokpo của Hàn Quốc, hàm lượng PAHs trung bình dao động từ 118 đến 722 ng/g [41-42]. Tại các khu vực Bhavnagar, Sundarban, Hugli ven biển Ấn Độ, hàm lượng PAHs trung bình cao do bờ biển Ấn Độ bị ảnh hưởng bởi việc phá dỡ tàu thuyền, công nghiệp tái chế, đô thị hóa, công nghiệp hóa và tăng trưởng dân số nhanh chóng [43-45].

Thuốc trừ sâu gốc clo (OCPs) trong trầm tích ven biển và Vịnh Bắc Bộ phía Trung Quốc, hàm lượng DDT dao động từ 0,03 đến 92 ng/g, gần các cửa sông và Vịnh Bắc Bộ, hàm lượng DDT, HCH và chlordane lần lượt nằm trong khoảng từ 0,59 đến 126 ng/g, từ không phát hiện (KPH) đến 2,65 ng/g và từ 0,27 đến 3,41 ng/g [46]. Những nghiên cứu này đã chỉ ra rằng tác động của con người tăng lên theo thời gian. Một số nghiên cứu khác cũng cho thấy tại bờ biển Trung Quốc khu vực rừng ngập mặn cửa sông Nanliu có hàm lượng DDT là 37,5 ng/g, tại cửa sông Nanliu là 92,3 ng/g, ngoài khơi Vịnh Bắc Bộ là 2,2 ng/g, Vịnh Sanjiang là 24,8 ng/g [47], Biển Đông Trung Quốc là 5,6 ng/g [48], Hoàng Hải (3,43 ng/g) [49], Biển Bột Hải là 3,54 ng/g [50]. Các khu vực gần bờ như cửa Nanliu, vịnh Sanjiang gần khu vực nông nghiệp nên hàm lượng khá cao, còn các khu vực khác gần khu công nghiệp hoặc xa bờ biển như Biển Đông Trung Quốc, Hoàng Hải, Biển Bột Hải, ngoài khơi của Vịnh Bắc Bộ có hàm lượng thấp hơn.

Hiện trạng ô nhiễm trong môi trường biển trên thế giới đang diễn ra ở nhiều nơi, có nhiều công cụ và phương pháp khác nhau để giám sát. Trong trầm tích sử dụng đồng vị phóng xạ, đồng vị bền phân tích đồng thời với chất ô nhiễm có thể xác định được các nguồn gốc các chất ô nhiễm, và diễn biến ô nhiễm theo thời gian. Đồng vị phóng xạ trong trầm tích có thể định tuổi trầm tích dựa vào chu kỳ bán phân hủy, tuy nhiên thời gian bán phân hủy tùy thuộc vào từ đồng vị, có đồng vị có chu kỳ hàng tỷ năm (^{238}U , ^{232}Th ..), triệu năm (^{235}U , ^{234}U ...), nghìn năm (^{14}C , ^{226}Ra), chục năm (^{137}Cs , ^{210}Pb ...), ngày và giây. Trong số đó ^{210}Pb trong trầm tích có chu

kỳ bán phân hủy là 22,5 năm và ^{137}Cs là 30 năm, được phát triển và ứng dụng vào xác định tuổi và tính tốc độ lắng đọng trầm tích trong các hồ lục địa [51], các nhà khoa học biển đã nhìn ra những ứng dụng của nó trong đánh giá tốc độ lắng đọng trầm tích tại cửa sông và biển ven bờ theo thời gian. Golberg là tác giả tiên phong ứng dụng ^{210}Pb trong cột trầm tích có gắn kết quả nghiên cứu của kim loại nặng từ đó đánh giá diễn biến ô nhiễm trầm tích theo thời gian [52]. Kể từ khi công bố về tuổi ^{210}Pb đã có rất nhiều các bài báo khác công bố đề cập đến tuổi của ^{210}Pb và ^{137}Cs , ngoài ra còn các nghiên cứu về các đồng vị phóng xạ khác cũng liên tục phát triển để nghiên cứu quá trình trầm tích hiện đại [53].

Để quản lý và đánh giá hoạt động nhân sinh, các quốc gia trên thế giới đã ban hành các chỉ tiêu và ngưỡng giới hạn cho phép của chất ô nhiễm trong môi trường. Canada và Mỹ là hai quốc gia đã đề xuất quy định tạm thời về tiêu chuẩn chất lượng môi trường trong nước, trầm tích và sinh vật cả trong lục địa và biển [54], bên cạnh đó các chỉ số và hệ số về đánh giá chất lượng môi trường như hệ số tích lũy kim loại trong trầm tích (Geoaccumulation Index - Igeo), hệ số giàu kim loại (Enrichment factor - EF) [55], hệ số rủi ro sinh thái (Ecological Risk index - RI) [56], hệ số chứa chất ô nhiễm (Pollution Load Index - PLI) [57], các công cụ này đã hoàn thiện dần các đánh giá định lượng về hiện trạng và diễn biến ô nhiễm môi trường trên thế giới. Các hợp chất PAHs còn có các chỉ số đánh giá nguồn gồm phenanthrene/anthracene, anthracene/178, fluranthene/(fluranthene + pyrene), v.v.v. Với các hợp chất OCPs có các tỷ số DDT/(DDE+DDD) và tỷ số DDD/DDE [58].

Các phương pháp và giải pháp giảm thiểu các rủi ro bởi các tai biến do tự nhiên và nhân sinh đến hệ sinh thái ven bờ trên thế giới đã chỉ ra 5 bước như sau: (1) - nhận dạng các tai biến (tự nhiên và nhân sinh), (2) - phân tích vị trí không gian của tai biến, (3) - phân tích và đánh giá rủi ro, (4) - đánh giá tổn thương đến kinh tế và xã hội, (5) - tuyên truyền về tai biến, quản lý tai biến bằng pháp lý [59]. Phương pháp này được áp dụng khá rộng trên thế giới và hiện giờ cũng được áp dụng vào Việt Nam thông qua chương trình nghiên cứu biến đổi khí hậu ảnh hưởng đến con người và hệ sinh thái.

1.2.2. Tại Việt Nam

Các nghiên cứu ở trong nước về hiện trạng và diễn biến ô nhiễm trong môi trường biển ở các khu vực khác nhau cũng được quan tâm, đặc biệt là là sự ô nhiễm do kim loại nặng và các chất hữu cơ bền trong trầm tích.

Ven biển Thanh Hóa chịu ảnh hưởng của con người qua hoạt động khai thác khoáng sản từ khai thác mỏ kim loại trên thượng nguồn các sông, hàm lượng kim loại trong đất và đất thải gần các mỏ cho thấy rất cao của Cr, Co và Ni lên đến hàng

nghìn ppm, chúng đã mang ra biển ven bờ tỉnh Thanh Hóa và có mức tiềm năng rủi ro sinh thái (ER) thấp với các kim loại Cu, Pb, Zn, Cr, tiềm năng rủi ro trung bình có As, Cd [60]. Mặt khác các tỉnh dọc theo sông Hồng cũng có hàm lượng các kim loại trong đất và trầm tích sông cao như Pb, Cu, Cr [61] đưa vào hệ thống sông Hồng từ đó dưới tác động của thủy văn và hải văn đưa xuống ven bờ Thanh Hóa cũng đóng góp ảnh hưởng đến môi trường vùng bờ biển.

Tại cửa sông Ba Lạt, hàm lượng kim loại nặng trong lõi trầm tích (Cu, Pb, Zn và Cr) vượt quá mức ISQG [62]; trong trầm tích bề mặt, nồng độ Cu, Pb, Zn và Cr vượt quá mức ISQG [63]; nguồn gốc của các kim loại bắt nguồn từ quá trình phong hóa các loại đá khác nhau trong lưu vực, phản ánh nguồn gốc tự nhiên; đồng thời, các hoạt động nông nghiệp và việc sử dụng hóa chất nông nghiệp đã góp phần đáng kể vào sự phong phú của kim loại trong trầm tích, phản ánh tác động của con người [64].

Ven biển Hải Phòng các kim loại Cu, As, Pb, Cd trong trầm tích đối gian triều ở Sông Cấm và Văn Úc [65-66] là vượt mức ISQG, As vượt ngưỡng QCVN 43:2017/BTNMT [65, 67-69]. Quá trình tương tác sông biển đã dẫn đến kích thước kết bông của các keo tăng cao ở gần bờ về mùa khô và độ sâu từ 6 m trở ra về mùa mưa, đồng thời tỷ lệ thuận với tích lũy kim loại nặng với trong trầm tích ở đới này trong vùng cửa Bạch Đằng [70-72]. Trầm tích hạt mịn phân bố khá rộng rãi trong trầm tích tầng mặt, cùng với phổ biến các khoáng vật sét cho thấy thuận lợi cho tích lũy các kim loại nặng.

Trong các cột trầm tích ở Quảng Ninh, trên bãi triều cho thấy sự tích lũy của Pb, Cu, Cr, Ni và đặc biệt là As đều vượt ngưỡng ISQGs [73]. Ven bờ Vịnh Hạ Long vượt ngưỡng ISQG bởi các kim loại As, Cu, Pb vượt ngưỡng ISQG [67-68]. Ven biển Móng Cái có hàm lượng kim loại nặng (Cu, Pb, Zn, As, Cd) trong trầm tích khá thấp so với ngưỡng ISQG, hàm lượng Cu là 5,12 mg/kg, Pb là 19,59 mg/kg, Zn là 30,69 mg/kg, As là 4,22 mg/kg và Cd là 0,16 mg/kg nhưng chúng có xu hướng tăng dần theo thời gian trong cột trầm tích [66].

Đồng vị phóng xạ ^{137}Cs và ^{90}Sr trong nước và trầm tích ở Trà Cổ cho thấy có ^{137}Cs trong nước là 1,22 Bq/m³, ^{90}Sr là 0,88 Bq/m³. Trong trầm tích, ^{137}Cs là 0,74 Bq/kg khô, ^{90}Sr là 0,49 Bq/kg [74].

Các hợp chất PAHs trong môi trường biển ở Trà Cổ có phenanthrene và benzo[a]anthracene hàm lượng cao vượt ngưỡng ISQGs của tiêu chuẩn Canada [75], tích lũy trong cơ thể sinh vật và trong nước biển ven bờ [76], tích lũy trong cột trầm tích ở vùng ven biển miền Bắc, cho thấy hàm lượng PAH tổng số tăng theo thời gian ở Hải Phòng và Quảng Ninh [77]. Ở ven bờ Móng Cái phần trong vịnh Hà

Cối, hàm lượng thuốc trừ sâu gốc clo (OCPs) là 1,86 ng/g, hàm lượng hydrocarbon đa thơm đa vòng (PAHs) là 106,54 ng/g và hợp chất polychlorinated biphenyls (PCB) là 1,52 µg/kg [77].

PAHs trong trầm tích cửa sông tại khu vực Cần Giờ phía Nam Việt Nam, hàm lượng PAHs bắt đầu từ 0,73 đến 518 ng/g và thay đổi theo mùa, nguồn gốc PAHs chủ yếu là từ dầu mỏ và một phần từ quá trình đốt cháy dầu mỏ [78]. Trong trầm tích đầm phá ven biển miền Trung, PAHs dao động từ 103 đến 697 ng/g [79] và chủ yếu được tạo ra bởi quá trình đốt cháy.

Trong trầm tích đầm phá Tam Giang - Cầu Hai, hàm lượng DDTs dao động từ 0,7 đến 5,9 ng/g [80]. Trong các cột trầm tích có xác định tuổi ^{210}Pb ở miền Trung, tại cửa Nhật Lệ (Quảng Bình) và Cửa Đại (Quảng Nam), hàm lượng DDTs, HCHs, DRINs (Aldrin, Dieldrin, Endrin) lần lượt dao động từ 0,7 đến 5,2 ng/g, từ 0,9 đến 3,8 ng/g và từ 0,4 đến 6,6 ng/g [81]. Trầm tích bề mặt từ Cửa Hội (Nghệ An) đến Cửa Đại (Quảng Nam), hàm lượng HCH từ 0,49 đến 22,6 ng/g, DDTs từ 0,44 đến 26,7 ng/g, ENDs (α -endosulfan, β -endosulfan, and endosulfan sulfate) từ 0,20 đến 19,4 ng/g, OCPs là $5,05 \pm 71,3$ ng/g [82]. OCPs và PCBs trong trầm tích ven biển Hải Phòng, Hạ Long và Thái Bình cho thấy có sự tích lũy khá cao đạt đến ngưỡng ISQG với PCBs ở một số điểm ở Hạ Long [83-84]. OCPs ở cửa sông Hồng [85] chỉ ra diễn biến trong cột trầm tích ở độ sâu 30 m vào đến bờ đã chỉ ra xu thế giảm đi theo thời gian, hàm lượng thuốc bảo vệ thực vật trong trầm tích ở xa bờ có hàm lượng nhỏ hơn so với trầm tích gần bờ.

Nhìn chung, hiện trạng và diễn biến ô nhiễm do kim loại nặng và các chất hữu cơ bền (PAHs, OCPs) trong môi trường biển đều có những dấu hiệu cho thấy hàm lượng vượt mức ISQG, có sự gia tăng theo thời gian và tích lũy cao trong trầm tích bề mặt và cột trầm tích nên có những nguy cơ đối rủi ro với sinh vật, các hệ sinh thái và con người ở vùng bờ biển nên cần được quan tâm nghiên cứu.

1.3. Điều kiện tự nhiên vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái

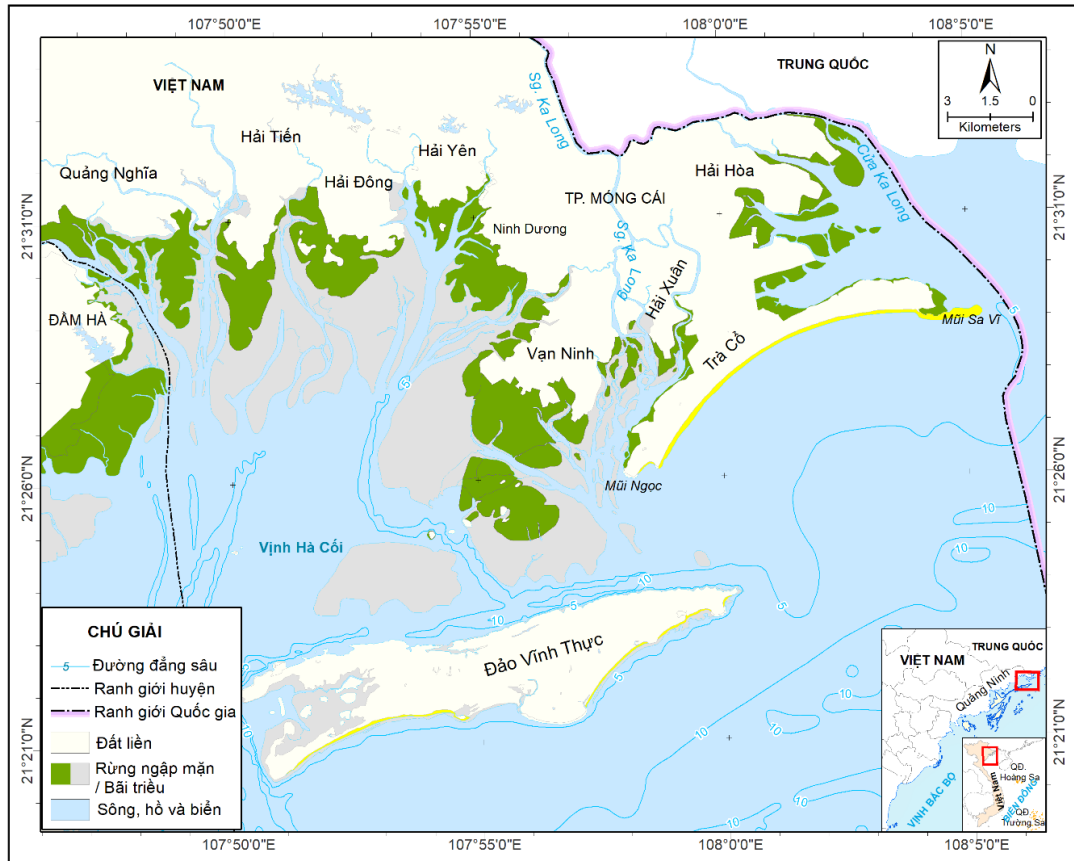
1.3.1. Vị trí địa lý, địa hình địa mạo

➤ Vị trí địa lý

Thành phố Móng Cái với diện tích 51.953 ha, thuộc tỉnh Quảng Ninh là vùng biên giới giữa Việt Nam và Trung Quốc. Móng Cái được ưu tiên phát triển kinh tế ở phía Việt Nam, đặc biệt là kinh tế vùng ven biển.

Vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái có ranh giới ở phía Bắc là đất liền thuộc thành phố Móng Cái, phía Nam tiếp giáp với Vịnh Bắc Bộ, phía Tây nằm trong Vịnh Hà Cối, phía Đông giáp với cửa sông Ka Long và giáp với đường biên giới giữa Việt Nam và Trung Quốc. Sông Ka Long có chiều dài 65 km với diện tích

lưu vực 773 km², chạy dọc biên giới Việt Nam–Trung Quốc, khi vào đến Việt Nam rẽ thành 2 nhánh, 1 nhánh chảy ra khu vực Mũi Ngọc ở cuối bán đảo Trà Cỏ, 1 nhánh là cửa sông chính Ka Long ở giáp biên giới Việt Nam và Trung Quốc. Lưu lượng nước dao động từ 3,5 ÷ 4.090 m³/s, trung bình 55,6 m³/s, hằng năm chảy ra biển khoảng 1,7 tỷ khối nước, tập trung vào tháng 7 ÷ 9 [86].



Hình 1.1. Sơ đồ vị trí khu vực nghiên cứu

Vùng biển ven bờ Móng Cái từ đường bờ về phía biển phân bố các dạng địa hình gồm bãi biển, bãi triều, lạch triều và đường đẳng sâu 5m và 10m. Bãi biển phân bố ở bán đảo Trà Cỏ và đảo Vĩnh Thực. Bãi triều phân bố diện tích khá rộng ở Vịnh Hà Cối và diện tích ít hơn ở cửa sông Ka Long. Các lạch triều kéo dài dạng tuyến có hướng Bắc - Nam và Đông - Tây ở độ sâu 5m và 10m. Đường đẳng sâu 5m phân bố song song với bờ và gần bờ, đường đẳng sâu 10m phân bố song song với bờ và khá xa bờ (Hình 1.1).

➤ Địa hình và địa mạo

Móng Cái có địa hình đồi núi trung du ven biển, nằm trong cánh cung Đông Triều - Móng Cái, thấp dần từ bắc xuống nam bị chia cắt khá phức tạp, hình thành 3 vùng rõ rệt: vùng núi phía bắc, vùng trung du ven biển và vùng hải đảo phía nam.

• Địa hình vùng núi phía bắc

Vùng đồi núi có độ cao từ 300 m ÷ 866 m độ dốc trên 25⁰, bao gồm 2 xã Hải Sơn,

Bắc Sơn là 2 xã miền núi khó khăn nhất của thành phố, là đầu nguồn của các con sông lớn như sông Ka Long, sông Thín Coóng, sông Pát Cạp, Tràng Vinh. Khu vực này chủ yếu là rừng đầu nguồn với diện tích gần 1.000 ha, nên việc trồng rừng và khoanh nuôi bảo vệ rừng có vai trò quan trọng để hạn chế lũ lụt và điều tiết nguồn nước [87].

- ***Địa hình vùng trung du ven biển***

Diện tích khoảng 28.000 ha, chiếm 54,0% diện tích tự nhiên bao gồm đồi thấp xen kẽ là những thung lũng, ruộng bậc thang và một số đồng ruộng bằng phẳng ven sông, biển, độ cao trung bình tại các khu vực: khu vực đồi núi có độ cao từ 25 m – 94 m. Các dải đồi thấp, xen kẽ các thung lũng có cao độ từ 20 ÷ 25 m.

- ***Địa hình vùng hải đảo phía nam***

Đảo Vĩnh Thục là vùng núi thấp, cao độ địa hình biến thiên trong khoảng 40,0 m – 166,0 m; xen kẽ giữa các vùng núi thấp là các thung lũng lúa nước và đất canh tác cao độ địa hình biến thiên trong khoảng 0,5 m – 8,0 m [87].

1.3.2. Đặc điểm khí hậu

Khí hậu của Móng Cái tương đối ôn hoà mang tính chất nhiệt đới gió mùa, chịu ảnh hưởng của biển nên nóng ẩm và mưa nhiều, một năm có 2 mùa, mùa đông từ tháng 11 đến tháng 4 năm sau, mùa hè từ tháng 5 đến tháng 10 là vùng ven biển bị chi phối mạnh mẽ của biển [87].

- ***Nhiệt độ không khí***

Nhiệt độ trung bình trong 10 năm gần đây là 23,1°C, nhiệt độ trung bình cao nhất về mùa hè là tháng 8 với 27,9 ÷ 28,9°C, nhiệt độ cao nhất về mùa hè đạt tới 6,9°C, nhiệt độ trung bình thấp nhất về mùa đông vào tháng 1 với 15°C, nhiệt độ tối thấp tuyệt đối đạt 13,4°C [87].

- ***Độ ẩm không khí***

Độ ẩm không khí của Móng Cái tương đối cao so với các nơi khác trong tỉnh trị số trung bình trong năm là 84%, các nơi khác chỉ đạt 81 ÷ 83%. Nhìn chung độ ẩm không khí tương đối ở Móng Cái chênh lệch giữa các khu vực không lớn, phụ thuộc vào độ cao và địa hình, có sự phân hoá theo mùa, mùa mưa nhiều độ ẩm không khí cao hơn mùa ít mưa [86].

- ***Lượng mưa***

Ở Móng Cái, mùa ẩm ướt hơn kéo dài 4,6 tháng, từ tháng 5 đến tháng 9. Tháng có nhiều ngày ẩm ướt nhất ở Móng Cái là tháng 7 và có lượng mưa ít nhất vào khoảng 1 milimét và lượng mưa trung bình là 283 mm. Mùa khô hơn kéo dài 7,5 tháng, từ tháng 9 đến tháng 5. Tháng có ít ngày ẩm ướt nhất ở Móng Cái là tháng 12 và có lượng mưa ít nhất vào khoảng 1 mm và lượng mưa trung bình là 17 mm [88].

- **Nắng**

Trung bình số giờ nắng giao động từ $1.355,6 \div 1.581,8$ giờ/năm, nắng tập trung từ tháng 5 đến tháng 12, tháng có giờ nắng cao nhất là tháng 7 (212,7 giờ) tháng có số giờ nắng thấp nhất là tháng 2 chỉ đạt 16,3 [87].

- **Chế độ gió**

Móng Cái có 2 loại gió chính là gió Đông Bắc và gió Đông Nam. Từ tháng 11 đến tháng 4 năm sau thường là gió mùa Đông Bắc tốc độ gió trung bình năm 2,3 m/s, gió mùa Đông Bắc thổi về theo đợt, mỗi đợt kéo dài từ 3 đến 5 ngày, gió mạnh nhất có tốc độ $4 \div 5$ m/s. Từ tháng 5 đến tháng 10 chủ yếu là gió Đông Nam, gió thổi từ biển vào đất liền mang theo nhiều hơi nước. Tốc độ gió trung bình từ $2 \div 4$ m/s (cấp 2 ÷ 3) có khi tới cấp 5 đến cấp 6 [87].

- **Bão**

Xuất hiện từ tháng 5 đến tháng 10, tháng có nhiều bão là tháng 7 và tháng 8 và thường xảy ra sớm hơn các khu vực khác. Bão có tốc độ gió từ $20 \div 40$ m/s, thường có mưa lớn, lượng mưa từ $100 \div 200$ mm, có nơi tới 500 mm [87].

- **Sương muối, sương mù**

Vùng núi thường có sương muối vào tháng 1, sương mù xuất hiện vào tháng 2 đến tháng 3, phổ biến trên toàn thành phố, gây ảnh hưởng đến sản xuất nông nghiệp và tàu thuyền đi lại trên biển [87].

1.3.3. Chế độ thủy triều, thủy văn sông và hải văn

Ven biển Móng Cái có chế độ thủy triều là nhật triều không đều, số giờ triều lên lớn hơn số giờ triều xuống, biên độ dao động lớn nhất là 4,67 m [89].

Thành phố Móng Cái có 3 sông chính:

- Sông Ka Long, với tổng chiều dài sông 109 km, đoạn tạo thành biên giới Việt – Trung dài 65 km chảy theo hướng Tây Bắc - Đông Nam rồi đổ ra vịnh Bắc Bộ, diện tích lưu vực khoảng 773 km^2 phần Móng Cái là 99 km^2 . Khu thượng lưu sông nhỏ, độ dốc lớn, phía hạ lưu sông rộng và nhiều cửa sông nên thoát lũ nhanh ít gây úng lụt [88].

- Sông Tràng Vinh bắt nguồn từ các đỉnh núi cao phía tây bắc thành phố chảy qua hồ Tràng Vinh rồi ra biển, lưu lượng mùa lũ là $33,0 \text{ m}^3/\text{s}$. Lưu lượng trung bình là $5,15 \text{ m}^3/\text{s}$, lưu lượng mùa kiệt là $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$. Lũ ở đây lên xuống nhanh, thất thường, thường chịu ảnh hưởng của thủy triều [87].

- Sông Pát Cáp diện tích lưu vực 41 km^2 , lưu lượng nước sông lớn nhất $686 \text{ m}^3/\text{s}$, lưu lượng nước sông nhỏ nhất $1,17 \text{ m}^3/\text{s}$ [87].

Ngoài ra còn có các suối nhỏ độ dốc lớn dòng chảy ngắn, mùa khô ít có tác dụng cho sản xuất và đời sống do có lưu lượng dòng chảy nhỏ. Hướng chủ yếu của

dòng chảy Vịnh Bắc Bộ là hướng từ Đông Bắc xuống Tây Nam. Trong cả hai đợt gió mùa [90] khu vực Móng Cái có thể chịu ảnh hưởng bởi các tác động môi trường xuyên vùng tiếp giáp từ các nguồn khác nhau trên lưu vực sông. Sông Ka Long, dưới sự hoàn lưu ven bờ của thủy triều, dòng chảy có thể vận chuyển các chất ô nhiễm theo hướng Đông Bắc (từ phía Trung Quốc) xuống Tây Nam và tác động đến bờ biển Móng Cái.

1.3.4. Các nguồn tài nguyên tự nhiên

1.3.4.1. Tài nguyên đất

Vùng đất ven biển của thành phố Móng Cái có tổng diện tích đất tự nhiên là 51.958,7 nghìn ha với 37.383,88 ha đất sản xuất nông nghiệp, 817,23 ha đất trồng cây khác, 1.618,9 ha đất trồng cây lâu năm, 16.890,72 ha đất rừng phòng hộ, 10.688,19 ha đất rừng sản xuất, 4.022,66 ha đất nuôi trồng thủy sản, 27,16 ha đất nông nghiệp khác, 7.375,27 ha đất phi nông nghiệp (bao gồm đất quốc phòng, đất an ninh, đất khu công nghiệp, đất thương mại dịch vụ, đất cơ sở sản xuất phi nông nghiệp, đất sử dụng cho hoạt động khoáng sản, đất phát triển hạ tầng cấp quốc gia, cấp tỉnh, cấp huyện, cấp xã, đất bãi thải, xử lý chất thải), 312,55ha đất ở tại nông thôn, 596,89 ha đất ở tại đô thị, đất xây dựng trụ sở cơ quan, đất xây dựng trụ sở của tổ chức sự nghiệp.., 6.999,54 ha đất chưa sử dụng [87].

Đặc điểm thổ nhưỡng và sinh vật ở Móng Cái gồm có nhóm đất đỏ vàng ở phía bắc, chiếm tỷ lệ đáng kể về quy mô và thích hợp cho phát triển nông lâm nghiệp có giá trị hàng hóa, kinh tế cao. Ở phía Nam, các loại đất mặn thích hợp cho phát triển nuôi trồng thủy sản - một trong những ngành kinh tế xuất khẩu chính của thành phố Móng Cái. Hạn chế chính trong phát triển sản xuất và đời sống của người dân khi sử dụng tài nguyên đất là thiếu nước vào mùa ít mưa, đặc biệt chưa chủ động con giống trong nuôi trồng thủy sản.

Vùng đất ven biển của thành phố Móng Cái bao gồm 6 nhóm đất chính và 13 nhóm đất phụ dưới đây [87].

- Đất cát (C)

Đất cát được chia thành 3 nhóm đất chính và 7 nhóm đất phụ. Đất cát được hình thành do thủy triều xô đẩy các hạt cát, sỏi, cuội thạch anh ở ngoài biển vào tạo thành các dải cát ở ven bờ biển, chân đảo. Có 6 nhóm đất phụ, phân bố ở các xã ven sông, ven biển với diện tích 7.362,28 ha, chiếm 14,17 % diện tích đất tự nhiên, bao gồm các loại đất như sau: Đất cát ven sông, biển 5.663,78 ha, đất cồn cát trắng vàng 359,42 ha, đất cát biển 1.339,08 ha [87].

- Đất mặn (M)

Đất mặn được chia thành 3 nhóm đất chính và 5 nhóm đất phụ, diện tích đất

mặn là 11.087,07 ha, chiếm 21,34 % diện tích đất tự nhiên. Trong đó: Đất mặn sú vẹt được chiếm 9.893,93 ha; Đất mặn nhiều là 487,45 ha; Đất mặn ít trung bình là 184,44 ha, phân bố chủ ở các xã, phường Quảng Nghĩa, Hải Tiến, Hải Đông, Hải Yên, Vạn Ninh, Hải Hòa, hiện nay đang được khoanh vùng nuôi trồng thủy sản và trồng rừng ngập mặn [87].

- Đất phèn (S)

Diện tích 600,55 ha, chiếm 1,15% diện tích đất tự nhiên và có 2 nhóm đất chính: Đất phèn hoạt động là 222,57 ha; Đất phèn tiềm tàng là 377,98 ha, tập trung ở các xã ven biển ở vùng đất trũng nên sử dụng trồng lúa kết hợp nuôi cá, những vùng đất phèn và thụt trồng 2 vụ lúa đi đôi với việc thau chua rửa mặn để cải tạo đất [87].

- Đất phù sa (P): Đất phù sa có diện tích 960,6 ha, chiếm 1,85 % diện tích đất tự nhiên [87].

- Đất có tầng sét loang lổ (L)

Diện tích 1.188,7 ha, chiếm 2,23 % diện tích đất tự nhiên và có 2 nhóm đất phụ: Đất có tầng sét loang lổ chưa gây nông là 757,57 ha; Đất có tầng sét loang lổ chưa kết von sâu chiếm 431,13 ha. Đất có tầng sét loang lổ phân bố ở tầng thấp của dải phù sa cổ, thường có tầng đất dày, đất có thành phần cơ giới nhẹ thấm nước tốt nên canh tác lúa và cây trồng cạn đều thích hợp là loại đất tốt, ở địa hình bằng thoải, có độ phì nhiêu khá rất thuận lợi cho sản xuất nông nghiệp [87].

- Đất xám (X)

Đất xám có diện tích là 225,03 ha, chiếm 0,43 % diện tích đất tự nhiên, phân bố rộng trên địa bàn thành phố, là loại đất có độ phì thấp, hiện tại đang được trồng lúa hoặc lúa màu. Hướng sử dụng đất ở địa hình vắn cao và vắn nên sử dụng trồng các loại cây hoa màu thực phẩm và cây công nghiệp ngắn ngày [87].

1.3.4.2. Tài nguyên rừng

Móng Cái có nguồn tài nguyên rừng với thảm thực vật khá phong phú, ở đây có hệ sinh thái rừng kín nhiệt đới, tồn tại ở độ cao trên 300m (chiếm diện tích khá lớn) và được bảo tồn trong các khu phòng hộ đầu nguồn và phòng hộ lưu vực hồ. Ở độ cao dưới 300m phân bố các hệ sinh thái cây bụi, trảng cỏ, sinh vật thủy sinh và các loại thảm thực vật nhân tác.

Trên địa bàn thành phố Móng Cái hiện có hàng nghìn ha rừng ngập mặn đã giao cho các chủ rừng quản lý, bảo vệ. Riêng diện tích rừng phòng hộ giao cho Ban Quản lý Rừng phòng hộ Móng Cái quản lý là 11.964 ha, trong đó diện tích rừng ngập mặn là 5.889 ha thuộc 12 xã, phường. Rừng ngập mặn tự nhiên của thành phố chủ yếu là các loài cây như mắm, sú, trang, đước vôi, vẹt... có mật độ cao từ 5.000 ÷ 9.000 cây/ha. Diện tích rừng trồng mới tập trung là 460 ha [91].

1.3.4.3. Tài nguyên nước

Tổng lượng nước của thành phố Móng Cái là 965,05 triệu m³; lượng nước có thể khai thác sử dụng chỉ vào khoảng 841,82 triệu m³; lượng nước có thể phân bổ là 748,24 triệu [91] (Bảng 1.1).

Bảng 1.1. Phân bố tài nguyên nước thành phố Móng Cái

TT	Nguồn nước	Tổng lượng nước (triệu m ³ /năm)	Lượng nước có thể khai thác sử dụng (triệu m ³ /năm)	Lượng nước phân bổ (triệu m ³ /năm)
Phần đất liền				
1	Nước mặt	897,32	815,86	725,11
2	Nước dưới đất	63,87	22,1	23,13
Đảo Vĩnh Thực				
1	Nước mặt	2,83	2,83	
2	Nước dưới đất	1,03	1,03	
Tổng		965,05	841,82	748,24

1.3.4.4. Tài nguyên biển

Với bờ biển dài 50 km, có vùng biển rộng, diện tích bãi triều lớn, Móng Cái có điều kiện thuận lợi cho việc phát triển nghề cá, đánh bắt xa bờ, nuôi trồng và chế biến hải sản. Vùng biển là nơi sinh sống của nhiều hải sản quý có giá trị kinh tế cao như tôm he, tôm hùm, cá song, sá sùng, ngọc trai, hải sâm... Diện tích nuôi trồng thủy sản 2.172,3 ha. Sản lượng thủy sản 16,3 nghìn tấn [91].

1.3.4.5. Tài nguyên khoáng sản

Thành phố Móng Cái có các loại khoáng sản chủ yếu là khoáng sản vật liệu xây dựng nằm rải rác trên địa bàn thành phố cụ thể gồm các địa điểm như sau [84]:

- Cát thủy tinh: Địa điểm tại Vĩnh Thực diện tích 0,5 km² trữ lượng tài nguyên dự báo 0,1 triệu m³.
- Titan (ilmenit) sa khoáng: Địa điểm tại Vĩnh Thực diện tích 2,5 km² trữ lượng tài nguyên dự báo 50 nghìn tấn, tại Bình Ngọc diện tích 6,0 km² trữ lượng tài nguyên dự báo 68 nghìn tấn.
- Sét gạch ngói: Chủ yếu tại phường Hải Yên diện tích 4,0 km² trữ lượng tài nguyên dự báo 2,73 triệu m³.
- Đá granit ốp lát: Địa điểm tại Lục Phủ diện tích 2,0 km² trữ lượng tài nguyên dự báo 35 triệu m³.
- Đá xây dựng: Địa điểm phía tây bắc phường Hải Yên diện tích 1,5 km² trữ lượng tài nguyên dự báo 20 triệu m³.
- Cát, sỏi xây dựng: diện tích khoảng 76 km² trữ lượng tài nguyên dự báo 15 triệu m³ phân bố rộng khắp trên địa bàn thành phố, chủ yếu ở ven sông, suối và ven biển.

1.4. Đặc điểm kinh tế xã hội ven biển thành phố Móng Cái

1.4.1. Dân số và xã hội

Dân số thành phố Móng Cái năm 2020 là 109,4 nghìn người với mật độ dân số 210,6 người/km² bao gồm 5 dân tộc: Kinh, Dao, Tày, Hoa, Sán Dìu, Móng Cái gồm 17 đơn vị hành chính cấp xã (8 phường và 9 xã) [91].

1.4.2. Tình hình kinh tế

Thành phố Móng Cái là trung tâm kinh tế lớn của tỉnh Quảng Ninh, có cửa khẩu quốc tế Móng Cái nằm trong tuyến kinh tế trọng điểm giữa Việt Nam và Trung Quốc. Móng Cái đang giữ vị trí là cầu nối về giao thông, thương mại giữa Việt Nam - Asean với Trung Quốc và các nước phát triển vùng Đông Bắc Á. Đây là điều kiện thuận lợi để phát triển kinh tế xã hội trước mắt cũng như lâu dài. Móng Cái có nhiều tiềm năng để phát triển một nền kinh tế tổng hợp với mũi nhọn là thương mại - du lịch - dịch vụ. Móng Cái có cửa khẩu quốc tế Bắc Luân và một số cửa khẩu tiểu ngạch như: Vạn Gia, Ka Long, Lục Lâm; quốc lộ 18A nối liền với Hạ Long và cả nước; có cảng nước sâu quốc gia Vạn Gia đang được quy hoạch cho tàu 1 vạn tấn và các cảng thủy nội địa như: Dân Tiến, Thọ Xuân, Núi Đore... Cửa khẩu Móng Cái được xác định là cửa khẩu quan trọng nhất ở biên giới trên bộ của Việt Nam.

Giá trị sản xuất các ngành kinh tế năm 2020 ước đạt 18.418,189 tỷ đồng, giảm 5,8 % so với năm 2019. Năm 2020, tổng thu ngân sách nhà nước trên địa bàn thành phố Móng Cái đạt 2.536,956 tỷ đồng, bằng 92,8 % so với năm 2019, trong đó, thu nội địa đạt 541,139 tỷ đồng, thu từ ngành hải quan đạt 1.200 tỷ đồng [92]. Riêng đối với hoạt động XNK, tổng kim ngạch XNK hàng hoá qua địa bàn đạt 2,728 tỷ USD, đạt 50,3% kế hoạch, bằng 60,6% so với năm 2019. Trong đó, xuất khẩu đạt 1,148 tỷ USD, đạt 43,4 % kế hoạch, bằng 77,78 % so với năm 2019; nhập khẩu đạt 1,58 tỷ USD, đạt 43,6 % kế hoạch, bằng 52,25 % so với năm 2019. Số lượng phương tiện vận chuyển hàng qua cửa khẩu, lối mở và trọng lượng hàng hóa XNK tăng. Thu thuế XNK đạt hơn 1.200 tỷ đồng, tăng 15,9 % [92].

Tổng mức bán lẻ hàng hóa và doanh thu dịch vụ trên địa bàn đạt 7.118 tỷ đồng, bằng 85,1 % so với năm 2019. Tổng giá trị sản xuất công nghiệp, xây dựng đạt trên 12.000 tỷ đồng, trong đó giá trị sản xuất công nghiệp đạt hơn 9.600 tỷ đồng, giảm 3,2 %. Sản xuất nông, lâm, thủy sản đạt kết quả tích cực, một số chỉ tiêu đạt và tăng so năm 2019. Tổng diện tích gieo trồng đạt 5.468,4 ha, tăng 7 %. Tổng sản lượng lương thực cây có hạt đạt 13.719,8 tấn, tăng 8 %. Toàn thành phố trồng mới 457,5ha rừng tập trung, tăng 60 % so với năm 2019; tỷ lệ che phủ rừng ước đạt 41,2 % [92].

1.4.2.1. Công nghiệp

Hoạt động công nghiệp ở thành phố Móng Cái khá sôi động (bao gồm các

doanh nghiệp Việt Nam và doanh nghiệp Trung Quốc) trong các khu công nghiệp được Móng Cái quy hoạch ở vùng biên giới, các hoạt động từ công nghiệp chế biến thủy sản đến công nghiệp cơ khí - chế tạo, may mặc - dệt may có thể sẽ tạo ra các chất ô nhiễm từ các hoạt động nhân sinh đưa vào biển ven bờ thành phố Móng Cái. Hoạt động công nghiệp nổi bật của thành phố Móng Cái là của khu công nghiệp Hải Yên. Đây là khu công nghiệp duy nhất tại thành phố Móng Cái, hoạt động chủ yếu các lĩnh vực không gây ô nhiễm gồm sản xuất hàng tiêu dùng, dệt may, lắp đặt, cơ khí chính xác, chế biến nông lâm sản, chế biến thực phẩm, vật liệu xây dựng và chế biến hàng tiêu dùng. Do tác động từ dịch COVID - 19 đã ảnh hưởng và tác động trực tiếp tới phát triển thành lập mới và sản xuất kinh doanh của các doanh nghiệp, tuy nhiên hoạt động xuất nhập khẩu trên địa bàn vẫn có bước phát triển tích cực, với một số tập đoàn lớn như LG, Samsung, DHL tham gia, nâng tổng số doanh nghiệp hoạt động XNK qua địa bàn lên 625 doanh nghiệp, tăng 40% so với năm 2019. Vốn sản xuất kinh doanh bình quân của khu vực doanh nghiệp năm 2020 đạt 74,848 tỷ. Doanh thu thuần sản xuất kinh doanh của các doanh nghiệp đạt gần 61,757 tỷ đồng [92].

1.4.2.2. Nông nghiệp

Năm 2020, sản lượng cây lương thực có hạt của toàn thành phố đạt 13,9 nghìn tấn, trong đó sản lượng lúa đạt 12,7 nghìn tấn (sản lượng lúa đông xuân đạt 2,2 nghìn tấn; sản lượng lúa mùa đạt 10,5 nghìn tấn), sản lượng ngô 1,2 nghìn tấn. Sản lượng khoai lang đạt 4,2 nghìn tấn, sản lượng sắn đạt 1.785 tấn. Sản lượng rau xanh đạt 11.242 tấn. Sản lượng của cây ăn quả như nhãn đạt 242,4 tấn [91].

Tình hình chăn nuôi trong năm 2020, toàn thành phố có 25 trang trại tăng 03 trang trại so với cùng kỳ năm 2019. Số lượng trâu toàn thành phố hiện có 4,4 nghìn con; đàn bò có 7,1 nghìn con; đàn lợn có 23 nghìn con; đàn gia cầm có 221,2 nghìn con, số lượng ngựa là 55 con, số lượng dê và cừu là 262 con. Sản lượng thịt hơi các loại năm 2020 tăng so với năm 2019: sản lượng thịt trâu hơi xuất chuồng đạt 162,1 tấn; sản lượng thịt bò hơi xuất chuồng đạt 2.131 tấn; sản lượng thịt lợn hơi xuất chuồng đạt 5.022 tấn [91].

Hoạt động nông nghiệp có quy mô khá lớn ở Móng Cái và cả phía lục địa rộng lớn phía Trung Quốc, trong quá trình canh tác sử dụng các hóa chất nông nghiệp như phân bón, thuốc trừ sâu từ các cánh đồng lúa và cây nông nghiệp bị rửa trôi, đưa vào hệ thống mương và kênh dẫn nước, suối và sông rồi đổ vào sông Ka Long ra biển gây tích lũy trong môi trường.

1.4.2.3. Lâm nghiệp

Năm 2020 công tác quản lý, bảo vệ rừng, quản lý mua bán, kinh doanh lâm sản trên địa bàn được tăng cường. Diện tích trồng rừng mới tập trung của toàn thành

phổ đạt 460 ha [91].

1.4.2.4. Thủy sản

Móng Cái có lợi thế bờ biển chạy dài nên thuận lợi cho phát triển sản xuất ngư nghiệp. Trong những năm qua, sản xuất ngư nghiệp là ngành kinh tế mũi nhọn trong chiến lược phát triển kinh tế, xã hội của thành phố và phát triển theo chiều sâu, cung cấp sản phẩm cho nhu cầu nội địa và xuất khẩu. Các hoạt động ngư nghiệp nuôi trồng thủy sản sôi động ở ven biển Móng Cái, phân bố chủ yếu ở cửa sông Ka Long, gồm nuôi tôm, cua và nuôi cá diển ra dọc vùng ven biển biên giới. Năm 2020, tổng diện tích nuôi trồng thủy sản của thành phố Móng Cái đạt 1.696ha, tăng 7,3% so với năm 2019. Tổng sản lượng thủy sản ước thực hiện đạt 18.906,4 tấn, tăng 10,4% so với năm 2019. Trong đó, sản lượng tôm đạt 56.000 tấn, cá đạt 31.500 tấn, hàu đạt 12.500 tấn, nghêu đạt 10.000 tấn. Đây là những con số ấn tượng của ngành thủy sản trong bối cảnh các ngành kinh tế khác đang ảnh hưởng do đại dịch Covid-19 [91]. Các loại thủy sản của Móng Cái được xuất khẩu sang nhiều thị trường trên thế giới. Đặc biệt là các nước lớn như: Trung Quốc, Nhật Bản, Hàn Quốc, Mỹ và châu Âu.

Thành phố đã đẩy mạnh việc thu hút nguồn lực đầu tư từ các thành phần kinh tế vào NTTS. Nhất là xây dựng cơ sở hạ tầng kỹ thuật các vùng NTTS tập trung gắn với xây dựng nông thôn mới, tạo điều kiện cho công tác quản lý và tổ chức sản xuất hiệu quả, bền vững tại các vùng nuôi. Việc áp dụng tiến bộ khoa học kỹ thuật đạt nhiều kết quả, Móng Cái trở thành một trong những vùng NTTS tập trung lớn của tỉnh. Áp dụng quy phạm thực hành NTTS tốt tại Việt Nam (VietGAP) và đảm bảo tiêu chuẩn cơ sở sản xuất thủy sản an toàn thực phẩm; thực hiện quy định về truy xuất nguồn gốc sản phẩm [93].

1.5. Các nguồn tác động đến môi trường vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái

1.5.1. Nguồn thải từ dân cư và khách du lịch

Thành phố Móng Cái với tốc độ tăng trưởng khách du lịch được dự báo là 14%/năm giai đoạn 2020 - 2030 [94] khi đó lượng khách du lịch đến thành phố Móng Cái năm 2030 dự kiến là 8,9 triệu lượt (trong đó khách lưu trú là 1,2 triệu lượt người). Số lượng dân sinh và khách du lịch càng tăng sẽ tạo áp lực chất thải đến môi trường càng lớn. Lượng chất thải phát sinh từ dân cư và khách du lịch năm 2020 và dự báo đến 2030 được trình bày trong Bảng 1.2 [95].

Nhìn vào kết quả thành phần các chất ô nhiễm cho thấy hoạt động dân cư và khách du lịch không phải là nguồn thải kim loại nặng và chất hữu cơ bền vào trong môi trường nói chung và môi trường trầm tích ven biển Móng Cái nói riêng.

Bảng 1.2. Tải lượng thải phát sinh chất ô nhiễm từ dân cư và khách du lịch dự báo đến năm 2030

Thông số	Lượng chất ô nhiễm từ dân cư và khách du lịch năm 2020 (tấn/năm)			Lượng chất ô nhiễm dự báo đến năm 2030 (tấn/năm)
	Dân cư	Khách du lịch	Tổng	
COD	3.422,4	50,5	3.473,0	4.743,0
BOD	2.139,0	31,6	2.170,6	2.964,3
N-T	390,0	5,8	395,7	540,5
P-T	109,9	1,6	111,5	152,3
NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻	3,9	0,1	4,0	5,4
NH ₄ ⁺	93,6	1,4	95,0	129,7
PO ₄ ³⁻	49,5	0,7	50,2	68,5
TSS	4.632,6	68,4	4.701,0	6.420,0

1.5.2. Nguồn thải do hoạt động chăn nuôi gia súc, gia cầm

Hoạt động chăn nuôi sẽ là nguồn phát sinh khá lớn chất thải trong tổng số các nguồn thải. Phân của gia súc gia cầm chứa nhiều chất chứa N, P, Zn, Cu, Pb, As, Ni...và các vi sinh vật gây bệnh khác không những gây ô nhiễm môi trường không khí làm còn làm ô nhiễm đất và có thể gây ô nhiễm biển từ dòng thải trong đất liền. Tới năm 2030, với tốc độ tăng khoảng 8,5 - 9 %/năm, lượng chất thải phát sinh từ hoạt động chăn nuôi gia súc, gia cầm của thành phố Móng Cái cũng tăng đáng kể. Lượng chất thải phát sinh từ hoạt động chăn nuôi gia súc, gia cầm của thành phố Móng Cái được tính toán trong Bảng 1.3 [95].

Bảng 1.3. Tải lượng thải phát sinh chất ô nhiễm từ hoạt động chăn nuôi

Chất ô nhiễm	Lượng chất ô nhiễm từ hoạt động chăn nuôi năm 2020 (tấn/năm)				Dự báo năm 2030 (tấn/năm)
	Gia cầm	Trâu, bò	Lợn	Tổng	
COD	541,8	2.519,6	2.171,1	5.232,4	11.771,2
BOD	339,4	1.574,7	1.356,9	3.271,0	7.358,8
N-T	758,9	420,6	301,1	1.480,5	3.339,4
P-T	32,9	108,5	94,9	236,2	531,6
NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻	7,6	4,2	3,0	14,8	3.4866,0
NH ₄ ⁺	182,1	100,9	72,3	355,327	33,4
PO ₄ ³⁻	14,8	48,8	42,7	106,3	801,5
TSS	885,4	11.560,8	3.010,8	15.457,0	239,2

Tuy nhiên, nhìn vào tải lượng thải phát sinh các chất ô nhiễm cho thấy hoạt

động chăn nuôi gia súc gia cầm có thể là nguồn thải các kim loại nặng vào trong môi trường nói chung và môi trường trầm tích vùng biển ven bờ Móng Cái nói riêng.

1.5.3. Nguồn thải từ hoạt động công nghiệp

Như đã nói ở trên, hoạt động công nghiệp nổi bật của thành phố Móng Cái là của khu công nghiệp Hải Yên với các lĩnh vực có thể gây ô nhiễm. Nguồn thải ra môi trường từ khu công nghiệp có thể gây ô nhiễm môi trường chủ yếu là nước thải công nghiệp. Tuy nhiên, theo quy định pháp luật về môi trường, khu công nghiệp Hải Yên có hệ thống xử lý nước thải tập trung do Tổng Công ty Viglacera làm chủ đầu tư. Hệ thống xử lý nước thải tập trung theo hồ sơ pháp lý về bảo vệ môi trường gồm 2 mô đun với tổng công suất 5.500 m³/ngày/đêm. Mô đun 2.000 m³/ngày/đêm đã được UBND tỉnh Quảng Ninh cấp phép xả nước thải vào nguồn nước số 3573/QĐ-UBND ngày 16/9/2020; lượng nước thải trung bình được xử lý (tính theo đồng hồ online khu công nghiệp) khoảng 1.300 m³/ngày/đêm. Theo nhóm chuyên gia JICA (Cơ quan Hợp tác Quốc tế Nhật Bản), ước thải công nghiệp của mỗi nhà máy trong khu công nghiệp được xử lý cục bộ đạt tiêu chuẩn quy định trước khi đổ vào khu xử lý nước thải chung của Khu Công nghiệp. Nước thải qua xử lý sẽ được thu gom và xử lý tại Trạm xử lý nước thải chung của Khu công nghiệp bằng phương pháp vi sinh, sau đó được lắng tại các hồ điều hòa để loại bỏ bùn và các tạp chất có hại.

1.5.4. Nguồn thải do nuôi trồng thủy sản

Móng Cái là một trong những địa phương phát triển nhất trong lĩnh vực nuôi trồng thủy sản tại Việt Nam. Với địa thế giáp biển và nhiều điều kiện thuận lợi về môi trường, Móng Cái đã phát triển mạnh mẽ ngành nuôi trồng thủy sản. Bên cạnh đó, ngành nuôi trồng thủy sản của Móng Cái cũng đang phải đối mặt với nhiều thách thức. Để nuôi trồng thủy sản tại vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái theo phương thức thâm canh là chủ yếu, do vậy hầu hết các cơ sở nuôi đều sử dụng thức ăn công nghiệp, vì thế các chất dinh dưỡng dư thừa và tích lũy trong nước và trầm tích ven biển, nếu quá cao có thể gây hiện tượng phú dưỡng và tạo điều kiện cho hiện tượng thủy triều đỏ phát triển.

Tải lượng thải phát sinh do nuôi trồng thủy sản được tính dựa trên sản lượng nuôi trồng thủy sản của thành phố, cụ thể là với tôm nuôi, cá nuôi. Đối với các loài nhuyễn thể, do tập tính ăn lọc, có khả năng loại bỏ được chất ô nhiễm nên không tính là loại phát sinh chất thải. Giả thiết 352,5 ha nuôi lồng biển được sử dụng cho nuôi cá biển với năng suất trung bình 0,4 tấn/ha. Lượng chất thải do nuôi trồng thủy sản của thành phố dự báo năm 2030 được tính toán và trình bày trong Bảng 1.4.

Đến năm 2030, sản lượng thủy sản của thành phố là 13.590 tấn trong đó nuôi

nước ngọt 420 tấn, nuôi mặn lợ là 12.860 tấn và nuôi lồng bè là 310 tấn [95].

Bảng 1.4. Tải lượng phát sinh từ nuôi trồng thủy sản dự kiến đến năm 2030

Chất ô nhiễm	Lượng phát sinh từ nuôi trồng thủy sản năm 2020 (tấn/năm)			Dự kiến năm 2030 (tấn/năm)
	Nuôi tôm	Nuôi cá	Tổng	
COD	283,7	2,4	286,2	368,2
BOD	80,9	0,7	81,6	105,0
N-T	52,0	0,4	52,4	66,8
P-T	46,96	0,4	47,4	60,9
NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻	0,50	0,005	0,5	0,6
NH ₄ ⁺	12,49	0,11	12,6	16,2
PO ₄ ³⁻	21,18	0,18	21,4	27,5

1.5.5. Nguồn ô nhiễm do hoạt động nông nghiệp

Nguồn ô nhiễm do hoạt động trồng trọt trong sản xuất nông nghiệp gồm hóa chất bảo vệ thực vật và phân bón hóa học. Khi bón phân vào đất, cây trồng không sử dụng được hoàn toàn. Đối với phân đạm, hệ số sử dụng của cây trồng cận khoảng xấp xỉ 60%, của lúa nước là 20-30%. Hệ số sử dụng phân bón hóa học phụ thuộc vào nhiều yếu tố như thời tiết, khí hậu, loại cây trồng, thời vụ bón... Đối với đất trồng lúa, nitơ của phân bón hóa học không sử dụng sẽ chuyển thành NO₃⁻, NH₄⁺, NO₂⁻, N hữu cơ và N ở dạng chất lơ lửng trong dung dịch nước. Các hợp chất trên sẽ làm thay đổi tính chất của đất, làm tăng khả năng tích lũy các hợp chất hữu cơ bền trên trong sản phẩm nông nghiệp. Sử dụng phân P, K cũng tạo ra các hiệu ứng tương tự như phân Nitơ. Phân hữu cơ làm tăng lượng khí CH₄ do vi sinh vật phân hủy phân vi lượng nhưng để lại trong đất các dư lượng thừa như các hợp chất hóa học đi kèm trong phân bón. Do đó, khi sử dụng quá nhiều và phân phân hóa học không được cây trồng sử dụng là nguyên nhân đưa vào môi trường đất các nguyên tố vi lượng như As, Pb, Cd dẫn đến tích lũy kim loại nặng cao trong đất, ô nhiễm môi trường nước và di chuyển vào khí quyển. Việc sử dụng các loại hóa chất thuốc trừ sâu, thuốc trừ nấm, vi khuẩn, virus không đúng tỷ lệ của DDT, BHC, Aldrin, Malathion, Dieldrin, Furodan, các hydrocacbon clo, và organophosphates dẫn đến tích lũy trong đất [96].

Theo niên giám thống kê năm 2018 tại thành phố Móng Cái, đất nông nghiệp chiếm 12,04 %, đất lâm nghiệp chiếm 52,4 %, đất chuyên dụng chiếm 4,4 % và đất ở chiếm 1,2 % [97]. Diện tích đất nông nghiệp trên đã sử dụng hóa chất bảo vệ thực vật gốc clo như Lindan, Aldrin, Endrin, 4,4'DDE, 4,4'DDD, 4,4'DDT, chúng được đưa ra khu vực ven biển qua hệ thống kênh mương và xói mòn. Các kết quả công bố

đã cho thấy trong cột trầm tích ở ven biển Móng Cái có mặt các loại hóa chất trên, tuy nhiên chúng thấp hơn ngưỡng ISQG với xu thế gia tăng theo thời gian [77]. Các các loại phân bón, các kim loại nặng đã đưa vào môi trường qua rửa trôi và xói mòn đất nông nghiệp và chảy ra ven bờ. Kết quả cho thấy có sự ra tăng theo thời gian của Cu, Pb, Zn, As trong cột trầm tích [66].

Như vậy, sự phát triển về kinh tế xã hội vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái, Quảng Ninh và phía lục địa Trung Quốc sẽ tạo ra các chất ô nhiễm như kim loại nặng và chất hữu cơ bền đang là vấn đề hiện hữu và tiếp tục có nguy cơ diễn biến theo chiều hướng tăng lên, sẽ có thể tác động mạnh đến môi trường và con người nơi đây. Ven biển Móng Cái đã có những thông tin về điều kiện tự nhiên, nguồn tài nguyên. Hiện các nguồn tài nguyên và điều kiện tự nhiên thuận lợi cho phát triển kinh tế xã hội. Các hoạt động kinh tế xã hội ở ven biển bao gồm các hoạt động nuôi trồng thủy sản, nông nghiệp, công nghiệp, du lịch và dịch vụ, các hoạt động này cũng tác động đến môi trường ven biển.

Các nghiên cứu trong và ngoài nước đã khẳng định mức độ ô nhiễm môi trường do kim loại nặng, OCPs và PAHs đang gia tăng, đặc biệt tại các vùng ven biển và cửa sông. Tại khu vực vùng biển ven bờ Móng Cái, các nguồn thải chủ yếu bao gồm hoạt động nuôi trồng thủy sản, nông nghiệp và sinh hoạt đô thị góp phần làm tăng tải lượng chất ô nhiễm vào môi trường. Tuy đã có một số nghiên cứu, nhưng việc áp dụng các phương pháp hiện đại để đánh giá diễn biến, nguồn gốc và xu hướng tích lũy chất ô nhiễm theo thời gian vẫn còn hạn chế. Do đó, trong khuôn khổ luận án này, nghiên cứu sinh thực hiện các nghiên cứu về đặc điểm tích lũy, mức độ ô nhiễm, nguồn gốc và rủi ro môi trường của KLN, PAHs và OCPs nhằm góp phần phục vụ công tác quản lý và bảo vệ môi trường khu vực biển ven bờ thành phố Móng Cái một cách hiệu quả.

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là 12 kim loại nặng gồm Fe, Mn, Zn, V, Cr, Pb, Cu, As, Co, Ni, Mo và Cd, 07 Hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) gồm Acenaphthylene, Anthracene, Fluoranthene, Fluorene, Naphthalene, Phenanthrene, Pyrene; 10 Hóa chất bảo vệ thực vật gốc clo (OCPs) gồm b-BHC, d-BHC, Lindane (g-BHC), o,p' DDD, p,p' DDT, o,p' DDT, o,p' DDE, p,p' DDE, Aldrin, Dieldrin trong trầm tích tầng mặt và các cột trầm tích ở vùng ven biển thành phố Móng Cái.

Các đối tượng nghiên cứu mở rộng là các thông số của trầm tích bao gồm thành phần cấp hạt (M_d , S_0 , S_k), tổng carbon hữu cơ (TOC), thành phần khoáng vật (thạch anh, illit, kaolinit, fenspat, clorit, gotit, gipxit), các đồng vị phóng xạ (^{226}Ra , ^{210}Pb) và đồng vị bền ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$).

2.2. Phạm vi nghiên cứu

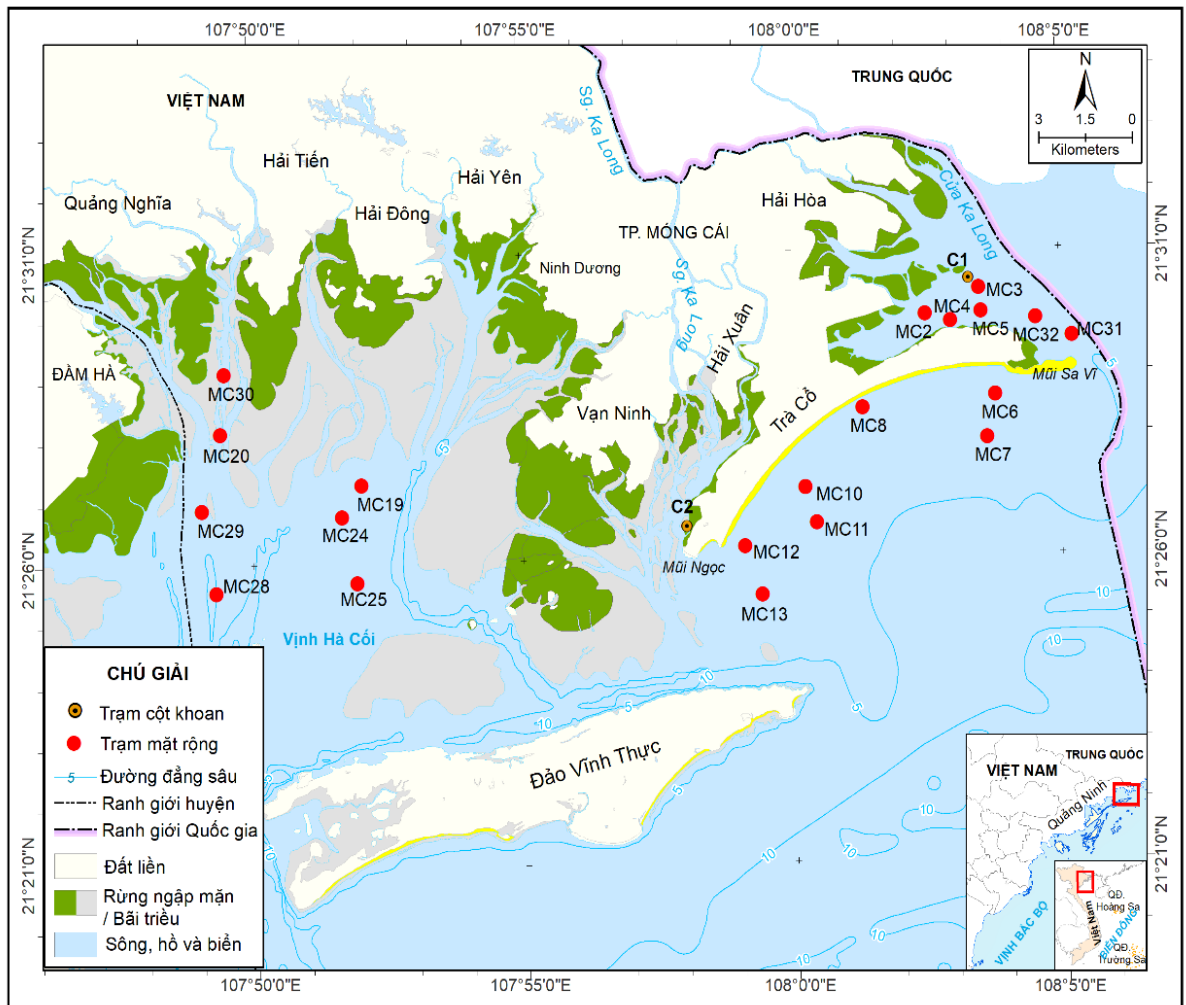
Phạm vi không gian là khu vực vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái từ bờ biển trải dài đến vùng biển có độ sâu 5m.

Các vị trí lấy mẫu trầm tích tại khu vực vùng biển ven bờ Móng Cái được lấy vào tháng 3/2020 bao gồm 22 vị trí để lấy mẫu trầm tích ở các xã và phường ven biển, trong đó lấy 20 mẫu trầm tích tầng mặt và 2 trong cột khoan trầm tích (Hình 2.1). Vị trí và tọa độ của các vị trí lấy mẫu được xác định vị bằng GPS-Map 78S (Garmin) (Bảng 2.1, Hình 2.1). Các vị trí lấy mẫu tầng mặt đảm bảo phủ đều diện tích vùng biển ven bờ của thành phố Móng Cái. Hai cột khoan trầm tích được phân bố ở hai vị trí đại diện:

+ 01 cột khoan phân bố ở rìa rừng ngập mặn gần biên giới nơi mà khá yên tĩnh có thể tích tụ trầm tích theo thời gian và tích lũy chất ô nhiễm theo thời gian ở vùng cửa sông giữa Việt Nam và Trung Quốc.

+ 01 cột khoan được bố trí trong vịnh Hà Cối nhằm đánh giá tích lũy ô nhiễm ở phần phía Việt Nam.

Hai cột trầm tích phân bố ở cửa sông chính Ka Long và nhánh rẽ vào phần lục địa Việt Nam, đánh giá tích lũy chất ô nhiễm ở cửa sông giữa Việt Nam và Trung Quốc theo thời gian.



Hình 2.1. Vị trí thu mẫu



Hình 2.2. Hoạt động thu mẫu

Bảng 2.1. Tọa độ thu mẫu và các loại mẫu thu

TT	Ký hiệu mẫu	Tọa độ
1	MC 2	21°29'56" - 108°02'31"
2	MC 3	21°30'21" - 108°03'31"
3	MC 4	21°29'49" - 108°02'59"
4	MC 5	21°29'58" - 108°03'33"
5	MC 6	21°28'36" - 108°03'48"
6	MC 7	21°27'54" - 108°03'38"
7	MC 8	21°28'25" - 108°01'20"
8	MC 10	21°27'08" - 108°00'15"
9	MC 11	21°26'33" - 108°00'27"
10	MC 12	21°26'11" - 107°59'07"
11	MC 13	21°25'23" - 107°59'25"
12	MC 19	21°27'17" - 107°52'01"
13	MC 20	21°28'09" - 107°49'25"
14	MC 24	21°26'46" - 107°51'39"
15	MC 25	21°25'41" - 107°51'55"
16	MC 28	21°25'33" - 107°49'18"
17	MC 29	21°26'54" - 107°49'03"
18	MC 30	21°29'08" - 107°49'30"
19	MC 31	21°29'33" - 108°05'14"
20	MC 32	21°29'51" - 108°04'34"
21	C1	21°30'26"- 108°03'13"
22	C2	21°26'30" - 107°58'03"

Với mỗi vị trí trên tổng số 22 vị trí trên, nghiên cứu sinh tiến hành lấy mẫu tại mỗi vị trí với số lượng mẫu khác nhau để phân tích thành phần cấp hạt, pH, Eh, thành phần khoáng vật, hàm lượng kim loại nặng, đồng vị phóng xạ, tổng cacbon hữu cơ, đồng vị bền, hàm lượng PAHs và OCPs.

Mẫu trầm tích tầng mặt thu 20 vị trí, phân tích tổng số 104 mẫu của 6 thông số. Cột C1 phân tích 121 mẫu của 6 thông số. Cột C2 phân tích 99 mẫu của 6 thông số (Bảng 2.2).

Bảng 2.2. Số lượng mẫu phân tích trong phòng thí nghiệm

TT	Thông số	Tầng mặt	Cột C1	Cột C2
1	Thành phần cấp hạt (Md, S ₀ , S _k)	20	28	21
2	pH và Eh	20	-	-
3	Thành phần khoáng vật	20	-	-
4	Kim loại nặng (Fe, Mn, Zn, V, Cr, Pb, Cu, As, Co, Ni, Mo và Cd)	20	28	21
5	Đồng vị phóng xạ (²²⁶ Ra, ²¹⁰ Pb)	-	20	20
6	Tổng carbon hữu cơ (TOC)	20	28	21
7	Đồng vị bền $\delta^{13}\text{C}$ và $\delta^{15}\text{N}$	4	-	-
8	PAHs	-	7	8
9	OCPs	-	7	8
	Tổng số	104	121	99

2.3. Cách tiếp cận

Để thực hiện được mục tiêu và nội dung nghiên cứu, 5 tiếp cận được sử dụng bao gồm tiếp cận kế thừa, tiếp cận hệ thống, tiếp cận liên ngành, tiếp cận mô hình, tiếp cận trực tiếp.

- *Tiếp cận kế thừa*: Luận án sẽ kế thừa nguồn tài liệu, dữ liệu và các kết quả khảo sát, nghiên cứu đã có liên quan đến khu vực nghiên cứu. Cách tiếp cận này cho phép khai thác và kế thừa các tài liệu và kinh nghiệm đã có nhằm tiết kiệm thời gian và kinh phí nghiên cứu. Ngoài ra, việc so sánh tài liệu lịch sử còn rất có ý nghĩa cho việc đánh giá thay đổi về đặc điểm trầm tích vùng ven biển thành phố Móng Cái, Quảng Ninh. Việc kế thừa các tài liệu đã có thông qua thu thập, sử dụng các nguồn số liệu cũ là cần thiết.

- *Tiếp cận hệ thống*: Theo cách tiếp cận hệ thống, vùng ven biển thành phố Móng Cái, Quảng Ninh được coi là một hệ thống mở, bị ảnh hưởng từ các môi trường khác và nó cũng ảnh hưởng trở lại đến môi trường khác. Hệ thống thủy vực ven biển này nhận nước, các nguồn dinh dưỡng, hữu cơ từ lục địa, tích lũy và chuyển hoá ở khu vực ven bờ và trao đổi với vùng biển phía ngoài, cả vùng tiếp giáp với biên giới Trung Quốc. Chất lượng môi trường biển ở khu vực nghiên cứu không chỉ chịu tác động của các quá trình sinh - địa - hóa mà còn chịu ảnh hưởng của các quá trình động lực, các hoàn lưu của khu vực. Do vậy cần tiếp cận nhiều khía cạnh đảm bảo nguồn thông tin để đánh giá môi trường.

- *Tiếp cận liên ngành*: Các tác động do hoạt động của con người ở vùng ven biển - thành phố Móng Cái, Quảng Ninh không chỉ do một ngành, lĩnh vực mà từ

nhiều hoạt động KTXH khác nhau. Cách tiếp cận liên ngành do kết hợp các phương pháp và nội dung nghiên cứu trầm tích biển với khoa học môi trường sẽ được sử dụng để đánh giá dự báo ảnh hưởng do hoạt động khác nhau của con người đến trầm tích ở khu vực nghiên cứu.

- *Tiếp cận mô hình*: Mô hình được sử dụng để tính toán tuổi trầm tích sau khi có kết quả phân tích của ^{210}Pb và ^{226}Ra trong các lớp trầm tích qua đó xác định cùng với các chất ô nhiễm sẽ các định được thời khoản gây ô nhiễm tăng cao.

- *Tiếp cận trực tiếp*: Đề tài tiến hành nghiên cứu trực tiếp tại hiện trường thông qua khảo sát thu mẫu bổ sung đảm bảo tính hệ thống và bổ sung các dữ liệu còn thiếu.

2.4. Các phương pháp thực hiện ngoài thực địa

2.4.1. Xử lý sơ bộ dụng cụ đựng mẫu

Mẫu được đựng trong các ống nhựa PP có nắp dung tích khoảng 50 ml (Kartell) được xử lý trước khi đựng mẫu. Đối với các mẫu xác định thông số vô cơ (thành phần cấp hạt, khoáng vật, đồng vị phóng xạ, kim loại nặng), ống nhựa PP đựng mẫu được ngâm với xà phòng sau đó rửa với nước, ngâm trong dung dịch axit HNO_3 4% qua đêm, tráng bằng nước cất 2 lần, sấy khô rồi đóng gói sử dụng. Đối với các mẫu xác định thông số hữu cơ (TOC, đồng vị bền ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$), OCPs và PAHs), lọ được ngâm với dung dịch xà phòng sau đó rửa nước, tráng bằng axeton, sau đó tráng nước cất 2 lần rồi sấy khô và đóng gói.

2.4.2. Các phương pháp thực hiện tại hiện trường

2.4.2.1. Lấy mẫu trầm tích tại các điểm lấy mẫu

Trầm tích tầng mặt được lấy bằng cuốc Peterson. Trầm tích tầng mặt được lấy ở độ sâu 0-5cm, sau đó trộn đều rồi để trong ống nhựa PP. Cột trầm tích được lấy bằng khoan tay piston, ống bằng làm bằng Plexiglass dày 3mm có đường kính trong 60 mm. Mẫu cột trầm tích được cắt thành từng lớp dày, cắt 1 cm từ 0 cm đến 1 cm; cắt 2 cm từ 1cm xuống 21 cm; cắt 3 cm từ 21 cm xuống 51 cm; cắt 4 cm từ 51 cm đến cuối cột trầm tích, mẫu được đựng trong các ống nhựa PP. Cả các mẫu tầng mặt và lát cắt trong các cột trầm tích được bảo quản ở 4°C trong thùng đá cho đến khi về phòng thí nghiệm [99].

2.4.2.2. Đo pH, Eh

Thông số đo nhanh pH và Eh trầm tích được đo trực tiếp ngay tại hiện trường bằng máy đo pH 110 Oakton để xác định điều kiện môi trường, từ đó đánh giá hành vi của các chất ô nhiễm trong môi trường.

2.4.3. Các phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm

Tại phòng thí nghiệm mẫu sau khi thu về được hong khô ở nhiệt độ 16°C

trong điều hòa không khí. Sau khi khô mẫu phân tích thành phần cấp hạt để nguyên. Các mẫu sử dụng cho phân tích đồng vị phóng xạ, đồng vị bền, kim loại nặng, OCPs và PAHs được nghiền nhỏ bằng cối và chày mã não, sau đó rây qua rây 2mm để loại bỏ các vật có kích thước bất thường.

➤ *Phương pháp phân tích thành phần cấp hạt trầm tích*

Phân tích và xác định thành phần cấp hạt sẽ giúp hiểu về đặc điểm môi trường, động lực của môi trường ở biển, cửa sông và vùng vịnh..

Thành phần cấp hạt được phân tích tại phòng thí nghiệm Viện Tài nguyên và Môi trường biển. Trầm tích được loại bỏ chất hữu cơ và muối bằng H_2O_2 (10%) và nước cất. Sau đó, được sàng ướt bằng rây 63 μm , phần cấp hạt > 63 μm được làm khô bằng bay hơi trên bếp cách thủy, sau đó sấy khô qua đêm trong tủ sấy ở 105°C, sau đó chúng được sàng qua các rây có kích thước từ 2000 μm đến 50 μm . Đối với cấp hạt < 63 μm , đợi sau khi tất cả các hạt đã lắng, nước được gạn bằng ống syphon và lọc qua giấy lọc trong chân không, sấy khô qua đêm ở 60°C. Phần cấp hạt < 63 μm được lấy 5 g sau đó thêm vào 1 ml NaOH 10%, đặt vào bể rung siêu âm và rung trong 10 phút để tách các hạt, pha loãng bằng nước cất đến 1000 ml, sau đó phân tích bằng phương pháp pipet [99]. Các cấp hạt được tính theo tỷ lệ phần trăm, sau đó được sử dụng để tính các thông số trầm tích.

Móng Cái là khu vực ven biển có sự giao thoa giữa trầm tích biển và trầm tích sông (vịnh Hà Cối, sông Ka Long, sông Bắc Luân,...). Trầm tích tại đây có sự phân bố từ cát rất mịn, cát mịn, cát trung đến bột và sét (từ 2000 μm đến 16 μm). Do đó, việc áp dụng phân loại theo đường kính trung bình (Md), độ chọn lọc (S_0) và độ lệch (S_k) là hợp lý để đánh giá môi trường lắng đọng trầm tích.

Các thông số trầm tích bao gồm đường kính (Md), độ chọn lọc (S_0) và độ lệch (S_k) (là các thông số giúp nhận diện mức độ năng lượng môi trường lắng đọng ở các sông, biển, đầm lầy...) được tính toán theo Folk [100] như công thức (1, 2, 3) và phân loại trầm tích theo Wentworth [101]. Phần mềm GRADISTAT [102] (là phần mềm phân tích thành phần cấp hạt trầm tích được dùng rộng rãi trong các nghiên cứu trầm tích ở Việt Nam và quốc tế) được sử dụng để tính toán các thông số trầm tích.

$$Md = \exp \frac{\ln P16 + \ln P50 + \ln P84}{3} \quad (1)$$

$$S_0 = \exp \left(\frac{\ln P16 - \ln P84}{4} + \frac{\ln P5 - \ln P95}{6.6} \right) \quad (2)$$

$$S_k = \frac{\ln P16 + \ln P84 - 2(\ln P50)}{2(\ln P84 - \ln P16)} + \frac{\ln P5 + \ln P95 - 2(\ln P50)}{2(\ln P25 - \ln P5)} \quad (3)$$

Trong đó P5, P16, P25, P50, P84 và P95 là đường kính hạt ở các giá trị phần trăm tích lũy lần lượt là 5%, 16%, 25%, 50%, 84% và 95%.

Bảng 2.3. Phân loại trầm tích theo Md, độ chọn lọc và độ lệch trầm tích theo GRADISTAT [102]

Loại trầm tích		Độ chọn lọc (S_0)		Độ lệch (S_k)	
Md (μm)	Tên	S_0	Mức	Cấp hạt	S_k
2000	Sỏi rất nhỏ	Rất tốt	< 1,27	Hạt rất mịn	(-1,0) – (-0,3)
1000	Cát rất thô	Tốt	1,27 - 1,41	Hạt mịn	(-0,3) – (-0,1)
500	Cát thô	Trung bình tốt	1,41 - 1,62	Đối xứng	(-0,1) – (0,1)
250	Cát trung	Trung bình	1,62 - 2,00	Hạt thô	0,1 - 0,3
125	Cát mịn	Kém	2,00 - 4,00	Hạt rất thô	0,3 - 1,0
63	Cát rất mịn	Rất kém	4,00 - 16,00		
31	Bột rất thô	Cực kỳ kém	>16,00		
16	Bột thô				

Bảng phân loại này phù hợp với điều kiện trầm tích ven biển Móng Cái và là công cụ hữu ích để phân tích môi trường lắng đọng, biến đổi theo thời gian hoặc theo không gian.

➤ *Phương pháp phân tích thành phần khoáng vật*

Thành phần khoáng vật giúp hiểu được đặc điểm trầm tích, hiểu được động lực của môi trường trầm tích ở các vị trí khác nhau, và cuối cùng có thể đánh giá hấp phụ kim loại nặng từ khoáng vật sét.

Phân tích thành phần khoáng vật: Mẫu được nghiền nhỏ và rây tới độ hạt 0,074 mm, sau đó lấy khoảng 2g cho vào giá đựng mẫu, rồi ấn nhẹ mẫu bằng một tấm kính cỡ 4,5 x 5cm để tạo bề mặt phẳng cho mẫu và cao bằng mặt giá đựng mẫu. Nghiên cứu tiến hành trên máy nhiễu xạ tia X (D8 Advance) sử dụng bức xạ Cu($K\alpha_{1,2}$). Các thông số cài đặt bao gồm hiệu điện thế 35kV, dòng điện 35mA bước nhảy 0,015°2 Θ , thời gian ngưng 3 giây và phạm vi quét 5 ÷ 60 °2 Θ .

Dữ liệu nhiễu xạ được ghi lại bằng hệ thống hoàn toàn được vi tính hóa thông qua chương trình XRD COMMANDER® BRUKER. Dữ liệu sau đó được xử lý thông qua phần mềm Diffrac plus Evaluation® [103]. Tỷ lệ phần trăm của các pha khoáng khác nhau được tính toán thông qua XRD theo hai công thức sau (4, 6).

Tỷ lệ của từng khoáng được tính theo công thức (4).

$$X_i' = \frac{J_{ij}}{K_{is}} \quad (4)$$

X_i' : tỷ lệ phần trăm hàm lượng pha i trong mẫu;

J_{ij} : cường độ đỉnh j của khoáng i;

K_{is} là hệ số cho từng khoáng trong mẫu (5);

$$K_{is} = \frac{X_i}{X_s} \cdot \frac{J_s}{J_i} \quad (5)$$

$\frac{X_i}{X_s}$: tỷ lệ hàm lượng của một khoáng đơn lẻ so với một mẫu chuẩn trong

mẫu hỗn hợp;

J_s : cường độ đỉnh của mẫu chuẩn;

J_i : cường độ đặc trưng của mẫu cần xác định;

Hàm lượng khoáng trong mẫu được tính theo công thức (6).

$$X_i = \frac{X'_i}{\sum_{i=1}^n X'_i} \times 100\% \quad (6)$$

n : số pha khoáng trong mẫu;

Phân tích này được thực hiện tại Trung tâm Phân tích và Kiểm định Địa chất, Bộ Tài nguyên và Môi trường.

➤ *Phương pháp phân tích tổng cacbon hữu cơ*

Các chất ô nhiễm như kim loại nặng, OCPs và PAHs có thể hấp phụ mạnh khi chất hữu cơ trong trầm tích cao. Do vậy hàm lượng TOC cao có thể chỉ ra nguồn phát thải hữu cơ từ lục địa mang chất ô nhiễm ra vùng ven bờ.

Hàm lượng tổng carbon hữu cơ (TOC) trong trầm tích được oxy hóa bằng kali dicromat ($K_2Cr_2O_7$) và axit sunfuric (H_2SO_4) với nồng độ đã biết, TOC bị oxy hóa hoàn toàn bằng $K_2Cr_2O_7$, dung dịch $K_2Cr_2O_7$ dư được chuẩn độ ngược bằng muối Mohr ($(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe(SO_4) \cdot 6H_2O$) sử dụng diphenylamine ($(C_6H_5)_2NH$) làm chất chỉ thị. Hàm lượng TOC trong trầm tích được tính toán thông qua lượng $K_2Cr_2O_7$ tiêu hao để oxy hóa cacbon hữu cơ (7) [104].

$$TOC = \frac{(V_0 - V_1) \cdot N}{M_s} \cdot 0.39 \cdot K \quad (7)$$

Trong đó, V_0 là thể tích muối Mohr dùng để chuẩn độ mẫu trắng; V_1 là thể tích muối Mohr dùng để chuẩn độ mẫu trầm tích; N là nồng độ muối Mohr; M_s khối lượng mẫu trầm tích; K là hệ số khô kiệt.

➤ *Phương pháp phân tích đồng vị bền*

Phân tích đồng vị bền nhằm xác định nguồn gốc vật chất hữu cơ đến từ biển, lục địa, hay từ vùng chuyển tiếp. Điều này giúp xác định gián tiếp nguồn gốc của các chất ô nhiễm trong trầm tích.

Đồng vị bền ($\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$) trong trầm tích được phân tích trên máy quang phổ khối tỷ lệ đồng vị EA-IRMS (Anh), hệ thống PDZ Europa 20-20 của Sercon, Cheshire, Vương quốc Anh. Phân tích này được thực hiện tại Viện Khoa học và Kỹ

thuật Hạt nhân tại Hà Nội. Giá trị của đồng vị tính theo công thức (8).

$$\delta X = \frac{R_s - R_{Std}}{R_{Std}} \cdot 1000 \quad (8)$$

Trong đó $X = {}^{13}\text{C}$ hoặc ${}^{15}\text{N}$, R_s là tỷ lệ ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ hoặc ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ trong trầm tích, R_{Std} là tỷ lệ ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ hoặc ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ của mẫu chuẩn. Trầm tích được cân (0,5g) trong các nhộng thiếc đã được làm sạch và đặt vào máy EA-IRMS phân tích. Các quy trình phân tích được kiểm soát bởi hệ thống đảm bảo và kiểm soát chất lượng (QA/QC) bằng cách sử dụng các mẫu vật liệu tham chiếu được chứng nhận như IAEA- CO9, IAEA-CO8, IAEA-600, IAEA-603, IAEA-CH3 cho $\delta^{13}\text{C}$ và IAEA-N1, IAEA-N2 và IAEA-600 cho $\delta^{15}\text{N}$ với độ không đảm bảo đo 0,2 ‰ đối với $\delta^{13}\text{C}$ và 0,3 ‰ đối với $\delta^{15}\text{N}$.

➤ *Phương pháp phân tích đồng vị phóng xạ*

Đồng vị phóng xạ ${}^{226}\text{Ra}$ và ${}^{210}\text{Pb}$ được sử dụng để tính tuổi trầm tích các lớp trầm tích của 2 cột trầm tích. Đồng vị phóng xạ ${}^{210}\text{Pb}$ và ${}^{226}\text{Ra}$ trong mẫu trầm tích được phân tích tại Phòng thí nghiệm của Viện Nghiên cứu Hạt nhân tại Đà Lạt.

Tổng hoạt độ của ${}^{210}\text{Pb}$ (${}^{210}\text{Pb}_{\text{tổng}}$) trong trầm tích được xác định thông qua đồng vị con là ${}^{210}\text{Po}$ với giả định về trạng thái cân bằng. Trầm tích được phân hủy bằng axit nitric (HNO_3) và hydro florua đậm đặc (HF). Sau khi phân hủy mẫu, ${}^{210}\text{Po}$ được chiết bằng DDTC 0,1% (diethylammonium diethyldithiocarbamate) trong cloroform từ dung dịch HCl 5 M và sau đó lắng đọng trên đĩa bạc. ${}^{209}\text{Po}$ được sử dụng làm chất đánh dấu để tính toán hiệu suất của toàn bộ quy trình hóa học. Hoạt độ ${}^{210}\text{Po}$ được phân tích bằng máy quang phổ alpha (Alpha Analyst, CANBERRA) sử dụng máy dò PIPS với vùng hoạt động 900 mm².

Hoạt độ của ${}^{226}\text{Ra}$ trong trầm tích được xác định trực tiếp bằng phép đo phổ gamma sử dụng máy dò Germanium có độ tinh khiết cao (HPGe) GMX với hiệu suất tương đối 30% (ORTEC). ${}^{226}\text{Ra}$ được đo bằng các tia gamma 295 keV và 352 keV phát ra từ đồng vị con ${}^{214}\text{Pb}$ của nó và bằng tia gamma 609 keV phát ra từ ${}^{214}\text{Bi}$ [105]. Hoạt độ ${}^{210}\text{Pb}_{\text{dur}}$ (${}^{210}\text{Pb}_{\text{dur}}$) được tính bằng cách lấy hoạt độ ${}^{226}\text{Ra}$ trừ ${}^{210}\text{Pb}_{\text{tổng}}$.

➤ *Mô hình tính tuổi trầm tích*

Tuổi của các lớp trầm tích được tính nhằm xác định chuỗi thời gian liên tục trong các cột trầm tích và phân tích đồng thời các chất ô nhiễm như kim loại nặng OCPs và PAHs từ đó có thể thấy được sự biến đổi của chúng theo thời gian. Mô hình tính tuổi CRS được đề xuất bởi Krishnaswami [106], sau này là Appleby [107] và Robbins [108] đã phát triển và hiệu chỉnh mô hình này, hiện được sử dụng rộng rãi để tính tuổi trầm tích theo công thức (9)[108].

$$t(z) = \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{A(0)}{A(z)}\right) \quad (9)$$

Trong đó:

t là tuổi của lớp trầm tích tại độ sâu z ; λ là hằng số phân rã của $^{210}\text{Pb} = 0,031/\text{năm}$; $A(0)$ là tổng lượng ^{210}Pb dư tích lũy trong toàn bộ cột trầm tích (Bq/m^2);

$A(z)$ là tổng lượng ^{210}Pb dư còn lại trong cột trầm tích ở độ sâu z (Bq/m^2).

Theo đó, tốc độ lắng đọng trầm tích (vh) trên bãi triều được tính theo công thức (10) trong đó vh - tốc độ lắng đọng (cm/năm); l - bề dày lát cắt; t_n và t_{n-1} - thời gian được tính theo (9)

$$vh = \frac{l}{t_n - t_{n-1}} \quad (10)$$

➤ *Phương pháp phân tích thành phần kim loại nặng*

Hàm lượng kim loại nặng trong trầm tích tại khu vực ven biển Móng Cái được thực hiện bằng phương pháp quang phổ khối plasma (ICP-MS). Đây là phương pháp phân tích hiện đại, có độ nhạy cao, cho phép định lượng nhiều nguyên tố kim loại ở nồng độ rất thấp (ngưỡng phát hiện ở mức ppt đến ppb), phù hợp với các mẫu trầm tích có hàm lượng kim loại nặng ở mức vết. Phương pháp ICP-MS không chỉ phù hợp về mặt kỹ thuật đối với loại mẫu trầm tích ven biển, mà còn đảm bảo yêu cầu phân tích đa nguyên tố với độ nhạy cao, góp phần cung cấp số liệu định lượng chính xác phục vụ cho các đánh giá môi trường, nhận diện nguồn gốc và mức độ tích lũy kim loại nặng tại khu vực Móng Cái.

Trầm tích được phá mẫu tại Viện Tài nguyên và Môi trường biển sau đó được phân tích tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Hà Nội. Trầm tích hong khô được nghiền bằng cối và chày mã não, trầm tích có kích thước $> 2 \text{ mm}$ được loại bỏ bằng sàng. Cân 0,5 g trầm tích được thêm vào 10 ml HNO_3 8N và 3 ml H_2O_2 dưới cột hoàn lưu Vigreux, đun nóng trên bếp điện trong 2 giờ ở 120°C , sau đó làm nguội và lọc qua giấy lọc [109]. Cuối cùng, các mẫu được pha loãng cố định tới 100 ml bằng nước khử ion và được đo bằng phương pháp khối phổ plasma (ICP-MS; Elan 9000 Perkin Elmer). Tất cả các hóa chất được sử dụng đều thuộc loại tinh khiết phân tích (Merck, Đức). Để đảm bảo và kiểm soát chất lượng (QA/QC) của các quy trình phân tích, mẫu trầm tích chuẩn PACS2 đã được sử dụng để kiểm tra hiệu suất thu hồi. Độ thu hồi kim loại nặng lần lượt là 106, 88, 114, 118, 124, 127, 123, 72, 66 và 69 % tương ứng với các kim loại Fe, Co, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Mo, Cr, Mn.

➤ *Phương pháp phân tích các chất hữu cơ bền*

○ *Chuẩn bị hóa chất phân tích PAHs, OCPs trong phòng thí nghiệm*

Trong nghiên cứu này, chất chuẩn 7 loại PAHs (Acenaphthylene, Anthracene,

fluoranthene, Fluorene, Naphthalene, Phenanthrene, Pyrene) và 10 loại OCPs (b-BHC, d-BHC, Lindane (g-BHC), o,p' DDD, p,p' DDT, o,p' DDT, o,p' DDE, p,p' DDE, Aldrin, Dieldrin) được mua từ Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Acetone, n-hexane và decane (dung môi phân tích), diphenylamine được mua từ Merck KGaA (Darmstadt, Đức). Florisil, silicagel và natrisunfat khan (được sử dụng cho sắc ký cột) được mua từ Merck KGaA (Darmstadt, Đức) và Sanchun Chemical Co (Gyeonggi-Do, Hàn Quốc).

7 PAHs và 10 OCPs được chiết mẫu theo quy trình như sau: Mẫu trầm tích mang về phòng thí nghiệm được sấy khô, nghiền và trộn với Na_2SO_4 rồi cho vào ống chiết, sau đó cho vào hệ thống chiết Soxhlet. 10 μL SS (acenaphthene-D10, phenanthrene-D10, chrysene-D12 và perylene-D12) ở nồng độ 25 ppm đã được thêm vào. Sau đó, dung môi axeton:n-hexan (1:1) được bổ sung vào bình cùng với việc bổ sung decane và chiết trong 16 giờ [110]. Khi chiết cần chú ý tính toán thời gian của một vòng (4-6 vòng/1 giờ). Sau khi chiết, mẫu được chưng cất chân không bằng máy chân không quay ở áp suất 300 mBar và nhiệt độ 40°C đến thể tích khoảng 5-10 ml. Nếu mẫu vẫn có màu vàng sau khi chưng cất thì mẫu phải được làm sạch bằng cột Florisil/Silcagel [111] [p-Terphenyl-d14 được thêm vào làm chất chuẩn nội i trước khi phân tích GC/MS.

○ Phân tích PAHs và OCPs bằng sắc ký khí khối phổ

Các hợp chất PAHs và OCPs được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC-MS) – một kỹ thuật đã được công nhận rộng rãi và là phương pháp tiêu chuẩn trong các hướng dẫn của US EPA (EPA 8270D cho PAHs, EPA 8081B/8082A cho OCPs). Phương pháp này cho phép định lượng các hợp chất hữu cơ ở nồng độ vết với độ nhạy và độ chính xác cao.

PAHs và OCPs được phân tích bằng thiết bị Agilent 5977 GC/MS [112] sử dụng cột sắc ký cột Agilent HP-5MS UI (30 m x 0,25 mm; 0,25 μm). Nhiệt độ bơm là 300°C , nhiệt độ nguồn ion là 230°C , chương trình lò cột bắt đầu ở 60°C , sau đó tăng 10°C/phút lên 320°C và giữ nhiệt độ thêm 5 phút nữa để làm sạch cột. Khí mang là heli có độ tinh khiết lớn hơn 99,9995% từ Messer, với tốc độ dòng được thử nghiệm là 1,0 ml/phút.

2.5. Phương pháp đánh giá tích lũy dựa trên các tiêu chuẩn chất lượng, chỉ số đánh giá rủi ro môi trường

2.5.1. Ngưỡng tiêu chuẩn chất lượng trầm tích của Canada

Chất lượng trầm tích được đánh giá theo chỉ số và hướng dẫn khác nhau. Hướng dẫn chất lượng trầm tích biển tạm thời của Canada với các ngưỡng ISQG (sinh vật không chịu tác động), ngưỡng PEL (sinh vật bị ảnh hưởng) [54], được sử

dụng để đánh giá chất lượng trầm tích (Bảng 2.4).

ISQG (Interim Sediment Quality Guidelines) và PEL (Probable Effect Level) là các ngưỡng đánh giá chất lượng trầm tích phổ biến trên toàn cầu, đặc biệt dùng để đánh giá tác động của kim loại nặng và các chất ô nhiễm hữu cơ đối với sinh vật đáy. Việc áp dụng các giá trị ngưỡng này là phù hợp trong điều kiện Móng Cái, nơi có hệ sinh thái ven biển nhạy cảm và tiềm ẩn ảnh hưởng từ hoạt động đô thị, giao thương, sông Hà Cối mang theo chất thải từ đất liền, sự tích tụ kim loại từ hoạt động công – nông nghiệp.

2.5.2. Các chỉ số đánh giá ô nhiễm

Các chỉ số để đánh giá ô nhiễm kim loại cho cả kim loại và các hợp chất hữu cơ bền, gồm có:

Tích lũy kim loại nặng (Igeo) [113] dùng để so sánh hàm lượng kim loại hiện tại với giá trị nền tự nhiên, cho phép phân loại mức độ ô nhiễm từ không ô nhiễm đến ô nhiễm cực nặng. Trong điều kiện địa phương như Móng Cái – có sự tích lũy tự nhiên và cả nhân sinh (từ Trung Quốc đổ về theo thủy vực), chỉ số này rất hữu ích để xác định sự vượt ngưỡng của từng kim loại (như Pb, Zn, As, Cu...). Đây là chỉ số phù hợp để truy nguyên mức độ tích lũy – đánh giá theo chiều sâu trầm tích và xác định mốc thời gian gia tăng ô nhiễm.

Hệ số giàu kim loại nặng (EF) [55]) đánh giá mức độ giàu bất thường của kim loại nặng trong trầm tích so với nền chuẩn, dùng Fe làm nguyên tố tham chiếu là phương pháp phổ biến và được công nhận. Tại Móng Cái, khu vực ven biển có ảnh hưởng mạnh từ sông và hoạt động đất liền, chỉ số EF có khả năng phân biệt rõ kim loại có nguồn gốc tự nhiên ($EF \approx 1$) và kim loại có nguồn gốc nhân sinh ($EF > 1$, đặc biệt $EF > 5$). Hệ số này hữu ích cho phân tích nguồn gốc ô nhiễm kim loại (tự nhiên – nhân sinh).

Hệ số nhiễm bẩn của từng kim loại (CF) [56] nhằm đánh giá mức độ ô nhiễm riêng lẻ của từng kim loại. Khu vực Móng Cái có hoạt động giao thương, nông nghiệp, đô thị hóa, các yếu tố như Pb, Cd, Cu, Zn dễ có nguồn gốc nhân sinh, do đó sử dụng chỉ số CF giúp chỉ ra mức độ vượt chuẩn nền tự nhiên.

Mức độ nhiễm bẩn (CD) [56] giúp tổng hợp mức độ ô nhiễm toàn diện, thay vì đánh giá đơn lẻ, phù hợp để đánh giá diễn biến ô nhiễm tổng thể theo chiều sâu lõi trầm tích hoặc theo khu vực lấy mẫu.

Tiềm năng rủi ro sinh thái (ER) phản ánh rủi ro sinh thái của từng nguyên tố và rủi ro sinh thái (RI) [56] đánh giá tổng thể nguy cơ sinh thái của cả mẫu trầm tích. Các chỉ số này đặc biệt quan trọng trong các vùng ven biển như Móng Cái, có đa dạng sinh học đáy cao và nhạy cảm, dễ bị ảnh hưởng bởi kim loại nặng.

Hệ số rủi ro (RQ) [114] là chỉ số đơn giản nhưng hiệu quả để đánh giá nguy cơ tác động đến sinh vật đáy, được dùng rộng rãi trong nghiên cứu môi trường biển và ven biển.

Các công thức tính chỉ số trình bày trong Bảng 2.2. Giá trị Bn, Cn, Cxr trong Bảng 2.4. là giá trung bình của các kim loại trong vỏ quả đất, (Cr_f)_r là hàm lượng trung bình của Fe, các giá trị này tham khảo theo Rudnick và Gao [115].

2.6. Các chỉ thị, dấu hiệu nhận biết nguồn gốc

2.6.1. Nhận biết nguồn gốc chất hữu cơ

Chỉ thị nhận biết nguồn gốc hữu cơ trong trầm tích, vật chất hữu cơ trong trầm tích được đánh giá qua 2 thông số là $\delta^{13}\text{C}$ và $\delta^{15}\text{N}$. Giá trị $\delta^{13}\text{C}$ trong trầm tích chỉ ra nguồn từ tảo biển thường $\delta^{13}\text{C}$ từ -18 ‰ đến -22‰, trong khi $\delta^{13}\text{C}$ chỉ ra nguồn từ tảo lục địa với giá trị từ -22‰ đến -28‰ [116]. Giá trị $\delta^{15}\text{N}$ từ nguồn cung cấp từ biển thường có giá trị $6 \div 2$ ‰ trong khi nguồn từ lục nguyên thường là $1,6 \div 1,2$ ‰ [117].

2.6.2. Nhận biết nguồn gốc kim loại nặng

Nhận biết nguồn gốc kim loại nặng trong trầm tích được thực hiện bằng nhiều phương pháp kết hợp. Trong đó các phương pháp sau đây được sử dụng phổ biến và hiệu quả nhất:

- Phân tích tương quan sử dụng để nhận biết mối liên hệ giữa các thành phần (thông số) trầm tích, nhận biết nguồn cung cấp, giải thích các điều kiện môi trường. Nếu hai hoặc nhiều kim loại có tương quan thuận có ý nghĩa có thể suy ra chúng có cùng nguồn gốc (tự nhiên hoặc từ hoạt động con người). Nếu không có tương quan với nhau là giữa chúng không có chung nguồn cung cấp. Nếu có tương quan nghịch giữa các thông số phản ánh môi trường không thuận lợi cho sự tích lũy của chúng. Trong luận án này, phương pháp được nghiên cứu sinh sử dụng là phương pháp Pearson do dữ liệu có mối quan hệ tuyến tính.

Bảng 2.4. Các chỉ số đánh giá chất lượng trầm tích

Ngưỡng/ hệ số	Công thức tính/ giá trị ngưỡng	Các mức so sánh	Diễn giải
ISQGs (mg/kg hoặc $\mu\text{g/g}$)[54]	Cu, Pb, Zn, Cd, As, Cr tương ứng là 18,7, 30,2, 124, 0,7, 7,24, 52,3 mg/kg.	(1) $\leq$ ISQGs	(1) Sinh vật không chịu tác động.
PELs (mg/kg hoặc $\mu\text{g/g}$)[54]	Cu, Pb, Zn, Cd, As, Cr tương ứng là 108, 112, 271, 4,2, 41,6, 160 mg/kg	(1) ISQG-PELs (2) $\geq$ PELs	(1) Sinh vật bắt đầu chịu tác động; (2) Sinh vật chịu tác động mạnh.
Hệ số tích lũy kim loại (Igeo) [113]	$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_n}{1.5B_n}\right)$ Cn – hàm lượng kim loại trong trầm tích Bn hàm lượng kim loại trong vỏ quả đất theo Rudnick và Gao (2014) [115].	(1) $I_{geo} \leq 0$ (2) $0 < I_{geo} \leq 1$ (3) $1 < I_{geo} \leq 2$ (4) $2 < I_{geo} \leq 3$ (5) $3 < I_{geo} \leq 4$ (6) $4 < I_{geo} \leq 5$ (7) $5 < I_{geo}$	(1) không ô nhiễm; (2) không ô nhiễm đến ô nhiễm trung bình; (3) ô nhiễm trung bình; (4) ô nhiễm trung bình đến ô nhiễm nặng; (5) ô nhiễm nặng; (6) ô nhiễm nặng đến cực nặng; (7) - ô nhiễm cực nặng;
Hệ số giàu kim loại (EF) [55]	$EF = \left(\frac{C_x}{C_{rf}}\right)_{se} / \left(\frac{C_x}{C_{rf}}\right)_r$ (Cx) _{se} làm hàm lượng kim loại x trong mẫu trầm tích; (C _{rf}) _{se} là hàm lượng Fe trong mẫu trầm tích; (Cx) _r làm hàm lượng kim loại x trong vỏ quả đất theo Rudnick và Gao (2014) (C _{rf}) _r là hàm lượng Fe trong vỏ quả đất theo Rudnick và Gao [115];	(1) $0 < EF \leq 1$ (2) $1 < EF \leq 3$ (3) $3 < EF \leq 5$ (4) $5 < EF \leq 10$ (5) $10 < EF \leq 25$ (6) $25 < EF \leq 50$ (7) > 50	(1) không giàu; (2) giàu ít; (3) giàu trung bình; (4) giàu trung bình cao; (5) giàu cao; (6) giàu rất cao; (7) giàu cực cao.
Hệ số nhiễm bẩn (CF) [56]	$CF = C_0 / C_n$ C ₀ là hàm lượng của kim loại trong mẫu;	(1) $0 < CF \leq 1$ (2) $1 < CF \leq 3$	(1) nhiễm bẩn thấp; (2) nhiễm bẩn trung bình;

Ngưỡng/ hệ số	Công thức tính/ giá trị ngưỡng	Các mức so sánh	Diễn giải
	Cn là hàm lượng của kim loại trung bình trong vỏ quả đất theo Rudnick và Gao (2014) [115].	(3) $3 < CF \leq 6$ (4) $6 > CF$	(3) nhiễm bẩn đáng kể; (4) nhiễm bẩn rất cao.
Tiềm năng rủi ro sinh thái (ER) [56]	$ER = T_f \cdot CF$ T_f là hệ số độc tố của mỗi nguyên tố; $Cu=Pb=5, As=10, Cd=30; Zn=1; Cr = 2;$ CF là hệ số ô nhiễm của từng nguyên tố	(1) $40 < ER$ (2) $40 < ER \leq 80$ (3) $80 < ER \leq 160$ (4) $160 < ER \leq 320$ (5) $ER > 320$	(1) tiềm năng rủi ro sinh thái thấp; (2) tiềm năng rủi ro sinh thái trung bình; (3) tiềm năng rủi ro sinh thái đáng kể; (4) tiềm năng rủi ro sinh thái cao; (5) tiềm năng rủi ro sinh thái rất cao.
Mức độ nhiễm bẩn (CD) [56]	$CD = \sum CF$	(1) $CD \leq 6$ (2) $6 < CD \leq 12$ (3) $12 < CD \leq 24$ (4) $CD > 24$	(1) mức độ nhiễm bẩn thấp; (2) mức độ nhiễm bẩn trung bình; (3) mức độ nhiễm bẩn đáng kể ; (4) mức độ nhiễm bẩn cao.
Hệ số rủi ro sinh thái (RI) [56]	$RI = \sum ER$	(1) $150 < RI$ (2) $150 < RI \leq 300$ (3) $300 < RI \leq 600$ (4) $RI > 600$	(1) rủi ro sinh thái thấp; (2) rủi ro sinh thái trung bình; (3) rủi ro sinh thái cao; (4) rủi ro sinh thái rất cao.
Hệ số rủi ro (RQ) [114]	$RQ = C_p / ISQG$ Trong đó: RQ - hệ số rủi ro; C_p – hàm lượng chất ô nhiễm; ISQG - Hướng dẫn tạm thời về chất lượng trầm tích biển.	(1) $0,01 \leq RQ < 0,1$ (2) $0,1 \leq RQ < 1$ (3) $RQ \geq 1$	(1) rủi ro thấp; (2) rủi ro trung bình; (3) rủi ro cao.

- Phân tích thành phần chính (PCA – Principal Component Analysis) được sử dụng để xác định nguồn ô nhiễm, sự chi phối giữa các yếu tố (thông số) lẫn nhau trong môi trường. PCA giúp tìm ra các nhóm biến số có mối quan hệ chặt chẽ, từ đó xác định nguồn gốc của kim loại nặng, OCPs và PAHs. Kết quả phân tích hiển thị trên các trục chính được giải thích theo nguồn gốc tiềm năng.

- Phân tích gom cụm (Cluster Analysis) dựa trên sự tương đồng hoặc giống nhau giữa các mẫu (lớp) về thành phần được xếp vào một nhóm, giữa các nhóm có những đặc điểm khác nhau thành phần và về môi trường động lực môi trường.

2.6.3. Nhận biết nguồn gốc của PAHs trong trầm tích

Việc phân tích tỷ lệ giữa các chất PAHs có thể giúp xác định nguồn gốc của PAHs trong trầm tích ven biển. Trên thế giới có nhiều tỷ số của các PAHs khác nhau, trong nghiên cứu này sử dụng 2 cặp tỷ số, tỷ số FLU/(FLU+PY) với giá trị $< 0,5$ là nguồn khí thải xăng; $> 0,5$ là nguồn khí thải dầu diesel [118] và tỷ số ANT/(ANT+PHE) với giá trị $< 0,1$ là nguồn từ dầu mỏ; $> 0,1$ là nguồn từ quá trình sinh nhiệt (do đốt) [118]. Cặp tỷ số FLR/202 ($> 0,5$ do đốt cháy từ cỏ, gỗ và than; $< 0,5$ là do đốt cháy từ dầu mỏ) và ANT/178 ($< 0,1$ là nguồn từ tự nhiên; $> 0,1$ do quá trình sinh nhiệt (đốt cháy) tạo thành) [119]. Ngoài ra việc phân tích nguồn gốc PAHs còn dựa theo cấu trúc vòng. Với PAHs có cấu trúc 2 – 3 vòng thường từ nguồn dầu mỏ (petrogenic); cấu trúc 4 – 6 vòng thường từ quá trình đốt cháy (pyrogenic).

2.6.4. Nhận biết nguồn gốc của OCPs trong trầm tích

Xác định nguồn gốc của OCPs trong trầm tích giúp phân biệt giữa ô nhiễm tồn lưu từ quá khứ và nguồn phát thải mới. Điều này có thể thực hiện bằng cách dựa vào tỷ số giữa các hợp chất OCPs. Trong nghiên cứu này, nghiên cứu sinh dựa vào tỷ số DDT/(DDE+DDD) và tỷ số DDD/DDE để đánh giá nguồn gốc và điều kiện phân hủy của DDT. Tỷ số DDD/DDE < 1 biểu thị sự phân hủy DDT trong điều kiện hiếu khí, trong khi > 1 biểu thị sự phân hủy DDT trong điều kiện kỵ khí (trầm tích sâu). Tỷ số DDT/(DDE+DDD) < 2 cho thấy DDT bị phân hủy đáng kể trong môi trường, trong khi > 2 cho thấy DDT vẫn được tiếp nhận từ môi trường [120].

2.7. Phân tích dữ liệu, xử lý thông kê, vẽ đồ thị và sơ đồ phân bố chất ô nhiễm

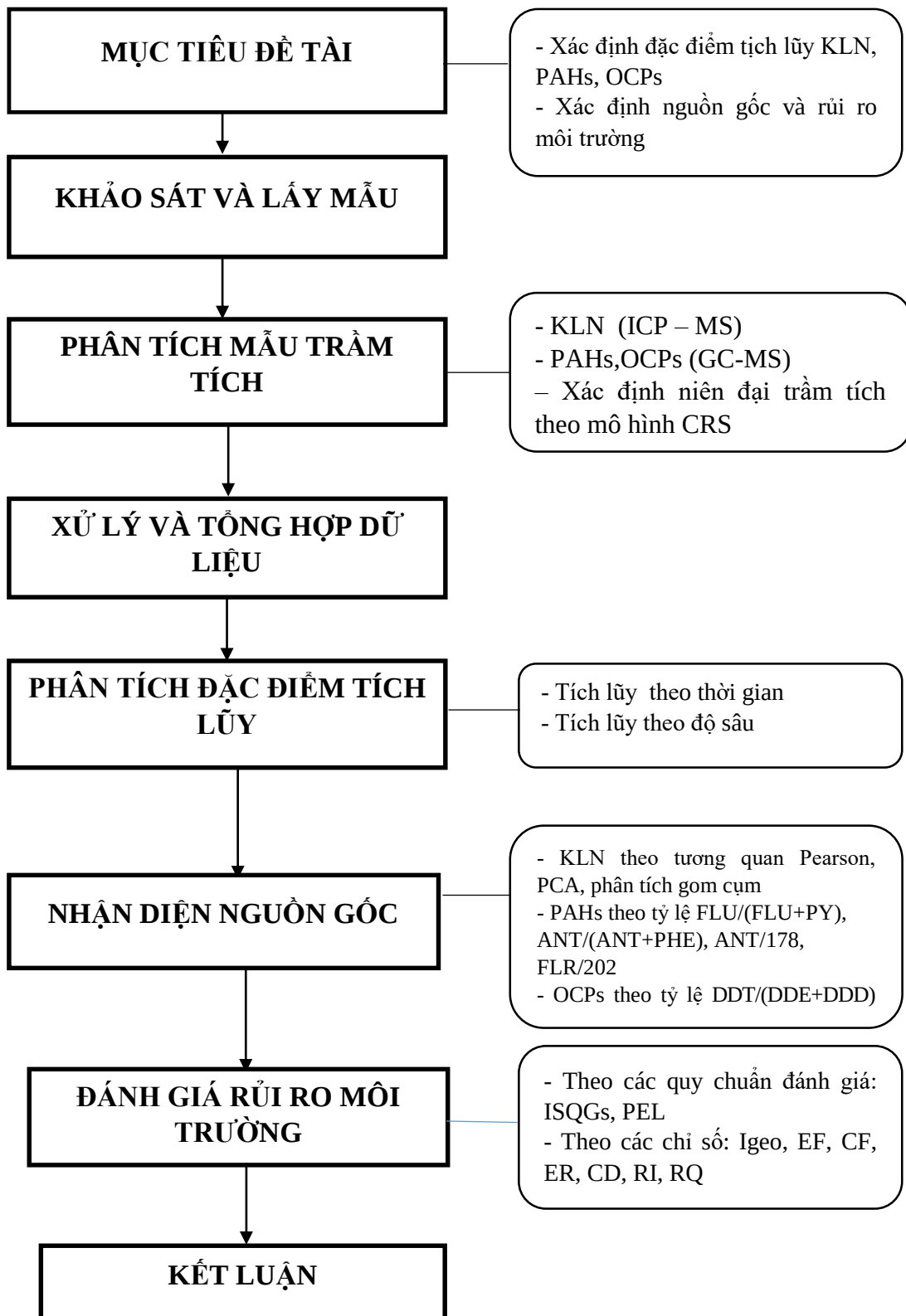
- Các thông số trầm tích được đưa vào tính toán gồm: thành phần cấp hạt (Md hoặc cấp hạt cát, cấp hạt bột, cấp hạt sét), các khoáng vật, các kim loại nặng, các hợp chất hữu cơ bền, TOC.

- Phân tích xử lý dữ liệu gồm có phân tích tương quan, giá trị lớn nhất, giá trị nhỏ nhất, giá trị trung bình, phân tích gom cụm (cluster analysis), phân tích thành phần chính (PCA). Các phân tích này được thực hiện trên phần mềm Origin Pro 2021.

- Các đồ thị hộp của các chỉ số đánh giá ô nhiễm kim loại nặng như Igeo, CD, CF, EF, ER, CD, RI được thực hiện trên phần mềm Origin Pro 2021. Sơ đồ phân bố trầm tích, thành phần khoáng vật, hàm lượng kim loại nặng trong trầm tích tầng mặt được thực hiện trên phần mềm ArGIS 10.0. Phân bố của các chất ô nhiễm gồm có OCPs và PAHs, phân bố TOC trong 2 cột trầm tích được thực hiện trên phần mềm Sigmaplot 14.0.

Trong chương này, đối tượng và phương pháp nghiên cứu đã được trình bày rõ ràng. Đối tượng nghiên cứu là 20 mẫu trầm tích tầng mặt và 02 cột khoan trầm tích thu được tại khu vực biển ven bờ Móng Cái, tập trung phân tích đặc điểm tích lũy của KLN, PAHs và OCPs. Các phương pháp nghiên cứu được lựa chọn bao gồm: lấy mẫu tầng mặt, khoan lấy mẫu cột trầm tích, xử lý và phân tích mẫu bằng các thiết bị hiện đại như GC-MS, ICP-MS, kết hợp với xác định niên đại bằng phương pháp ^{210}Pb . Các chỉ số đánh giá ô nhiễm, phương pháp thống kê và tỷ số chẩn đoán nguồn cũng được áp dụng để làm rõ nguồn gốc và mức độ tích lũy của các chất ô nhiễm trong trầm tích. Những nội dung phương pháp đã trình bày sẽ là cơ sở khoa học vững chắc để phân tích, đánh giá và thảo luận kết quả trong các chương tiếp theo của đề tài.

➤ Sơ đồ tóm tắt quá trình thực hiện đề tài luận án



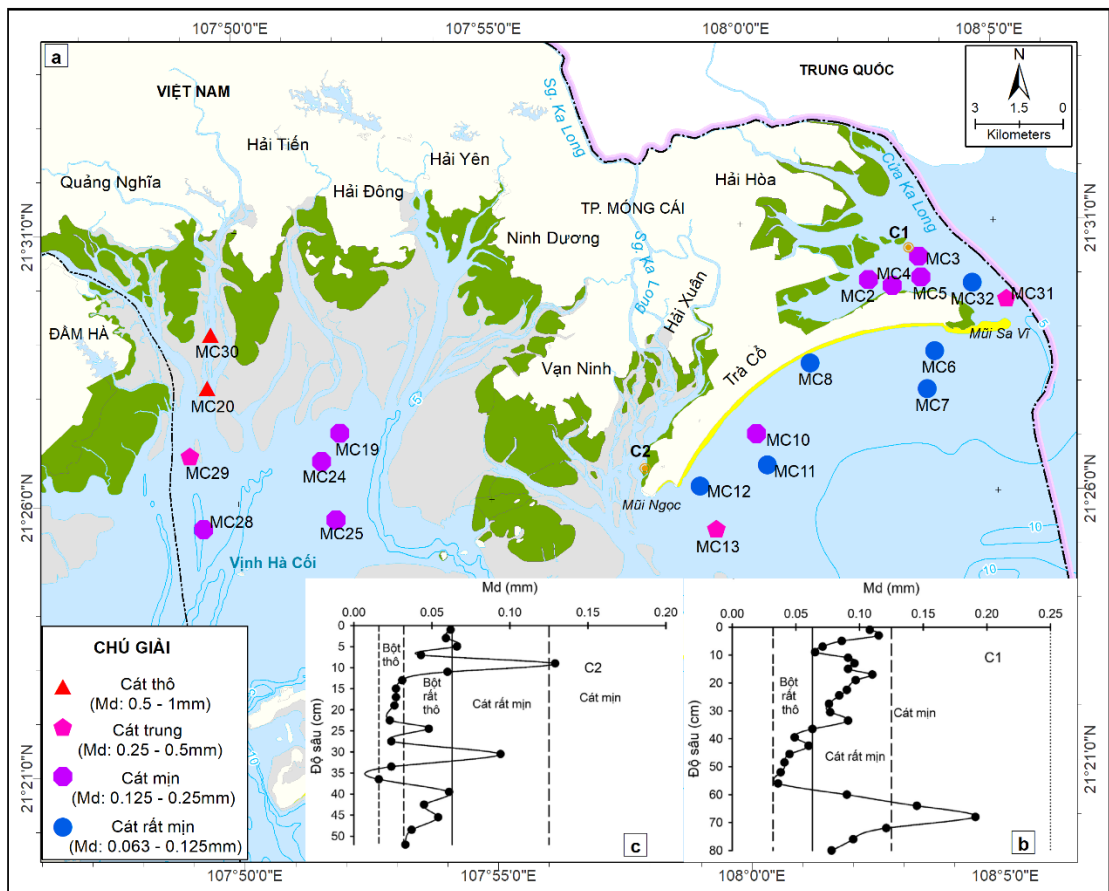
Hình 2.3. Sơ đồ tóm tắt quá trình thực hiện đề tài luận án

Chương 3. ĐẶC ĐIỂM TÍCH LŨY KIM LOẠI NẶNG VÀ CHẤT HỮU CƠ BÊN TRONG TRẦM TÍCH

3.1. Phân bố thành phần cấp hạt, pH, Eh và khoáng vật trầm tích

3.1.1. Phân bố thành phần cấp hạt

Vùng biển ven bờ Móng Cái phân bố 6 loại trầm tích là cát thô, cát trung, cát mịn và cát rất mịn, bột rất thô và bột thô (Hình 3.1, Bảng 3.1). Trầm tích tầng mặt phổ biến là cát mịn, tiếp theo là cát rất mịn, sau đó là cát thô và cát trung (Hình 3.1). Cát mịn và cát rất mịn chiếm ưu thế, phản ánh môi trường lắng đọng tương đối ổn định với tốc độ dòng chảy trung bình. Ở cột C1, cát rất mịn chiếm ưu thế (Hình 3.1), ở cột C2 bột rất thô và bột thô phổ biến (Hình 3.1).



Hình 3.1. Sơ đồ phân bố các loại trầm tích vùng biển ven bờ Móng Cái

Cát thô chỉ phân bố ở mẫu tầng mặt với 2 mẫu tại vịnh Hà Cối, thành phần sỏi, cát, bột, sét lần lượt có hàm lượng là $17,2 \div 20,5 \%$, $73,1 \div 79,5 \%$, $0,0 \div 9,1 \%$, $0,0 \div 0,6 \%$. Đường kính trầm tích (Md) 0,54 mm, chọn lọc rất kém (S_0) ($S_0 > 4$), và trầm tích nghiêng về phía hạt rất thô ($S_k > 0,3$) (Bảng 3.1).

Bảng 3.1. Thành phần cấp hạt trong trầm tích tầng mặt và cột trầm tích

TT	Tầng mặt/cột trầm tích	Loại trầm tích	Hàm lượng (%) cấp hạt				Thông số trầm tích		
			Sỏi (> 2 mm)	Cát (2-0,063 mm)	Bột (0,063-0,002 mm)	Sét (< 0,002 mm)	Md (mm)	S ₀	S _k
1	Tầng mặt (n=20)	Cát thô	17,20÷20,50; 18,85 ± 2,33	73,10÷79,50; 76,30 ± 4,53	0,00÷9,10; 4,55±6,43	0,00÷0,60; 0,30±0,42	0,52÷0,55; 0,54±0,02	3,77÷4,42; 4,10±0,46	0,29÷0,34; 0,32±0,04
		Cát trung	0,00÷4,40; 1,90± 2,26	88,20÷100,00; 94,60±5,96	0,00÷9,90; 3,30±5,72	0,00÷0,60; 0,20±0,35;	0,32÷0,42; 0,37±0,05	1,67÷2,78; 2,29±0,57;	-0,13÷0,12; -0,01± 0,13
		Cát mịn	0,00÷3,60; 0,76±1,27	80,80÷100,00; 95,17±7,22	0,00÷15,70; 3,58±5,81	0,00÷1,40; 0,34±0,54	0,13÷0,25; 0,19±0,04	1,61÷2,90; 2,03±0,46	-0,18-0,53; 0,08±0,20
		Cát rất mịn	0,00÷0,50; 0,15±0,23	63,00÷100,00; 85,18±13,68	0,00÷34,60; 13,48±12,88	0,00÷1,70; 1,07±0,65	0,08÷0,12; 0,10±0,02	1,38÷2,58; 1,90±0,51	-0,23÷0,35; 0,12±0,24;
2	Cột C1 (n=28)	Cát mịn	-	69,80÷79,80; 74,80±7,07	19,00÷27,50; 23,25±6,01	1,20÷1,80; 1,50±0,42	0,15÷0,19; 0,17±0,03	3,04÷3,50; 3,27±0,33	-0,32÷0,30; -0,31±0,01
		Cát rất mịn	-	39,20÷87,60; 64,90±12,34	11,40÷57,90; 32,83±12,16	0,60÷2,40; 1,76±0,46	0,06÷0,12; 0,09±0,02	1,80÷3,62; 2,67±0,49	-0,14÷0,45; 0,05±0,14
		Bột rất thô	-	25,80÷68,70; 41,73± 16,68	27,70÷69,70; 52,60±16,52	2,80÷5,50; 4,17±1,01	0,04÷0,06; 0,04±0,01	2,47÷3,12; 2,76±0,27	-0,47÷0,32; - 0,06± 0,32
3	Cột C2 (n=21)	Cát mịn	-	63,70	34,00	1,60	0,13	3,76	-0,24
		Cát rất mịn	-	39,40÷47,00; 43,20±5,37	49,90÷55,70; 52,80±4,10	2,70÷3,00; 2,85±0,21	0,07÷0,09; 0,08±0,02	3,28÷3,76; 3,52±0,34	0,22÷0,43; 0,33±0,15
		Bột rất thô	-	26,80÷42,00; 32,06±5,59	50,10÷69,80; 61,60±6,72	2,10÷13,40; 5,27±3,46	0,04÷0,06; 0,05±0,01	2,09÷5,07; 3,99±0,88	-0,05÷0,44; 0,29±0,15
		Bột thô	-	9,50÷20,20; 16,21±3,94	67,40÷81,50; 75,01±5,33	3,90÷8,20; 6,10±1,54	0,02÷0,03; 0,02±0,00	2,19÷3,79; 3,08±0,58	-0,26÷0,31; 0,06±0,23

(n= số mẫu)

Cát trung chỉ phân bố ở tầng mặt ở cửa Ka Long, Mũi Ngọc và vịnh Hà Cối, hàm lượng sỏi dao động từ $0 \div 4,4 \%$, cát dao động $88,2 \div 100,0 \%$, bột dao động $0,0 \div 9,9 \%$, và sét dao động $0,0 \div 0,6\%$, giá trị $M_d = 0,37\text{mm}$, chọn lọc kém ($S_0 > 2$), trầm tích đối xứng (Bảng 3.1).

Cát mịn phổ biến ở tầng mặt và trong cột trầm tích. Ở tầng mặt hàm lượng sỏi dao động từ 0 đến 3,6%, hàm lượng cát dao động từ $80,8 \div 100,0\%$, hàm lượng bột dao động từ $0,0 \div 15,7 \%$, hàm lượng sét dao động từ $0,0 \div 1,4\%$, giá trị $M_d = 0,19\text{mm}$, chọn lọc kém ($S_0 > 2$). Ở cột C1, cát mịn phân bố ở độ sâu 62-70 cm (Hình 3.1), hàm lượng cát dao động từ 69,8 đến 79,8 %, hàm lượng bột dao động từ 19,0 đến 27,5% và hàm lượng sét dao động từ 1,2 đến 1,8%, giá trị $M_d = 0,17\text{mm}$, chọn lọc kém ($S_0 > 2$), trầm tích nghiêng về phía rất mịn ($S_k < - 0,3$) (Bảng 3.1). Ở cột C2, cát mịn chỉ phân bố ở độ sâu 8 ÷ 10 cm (Hình 3.1), hàm lượng cát là 63,7%, hàm lượng bột là 34,0% và sét là 1,6%, giá trị $M_d = 0,13\text{mm}$, chọn lọc kém ($S_0 > 2$) và trầm tích nghiêng về hạt mịn ($S_k < - 0,1$) (Bảng 3.1).

Cát rất mịn phân bố cả trong cột trầm tích và tầng mặt. Ở tầng mặt, cát rất mịn phân bố trước bán đảo Trà Cỏ, có hàm lượng sỏi dao động $0,0 \div 0,55 \%$, cát dao động $63,0 \div 100\%$, bột dao động từ $0 \div 34,6\%$, và sét dao động từ 0 đến 1,7%, $M_d = 0,10\text{mm}$, chọn lọc trung bình ($S_0 > 1,62$), trầm tích nghiêng về hạt thô ($S_k > 1$). Ở cột C1, cát rất mịn phân bố ở độ sâu $0 \div 40 \text{ cm}$ và từ $70 \div 80 \text{ cm}$, hàm lượng cát dao động $49,0 \div 87,6 \%$, hàm lượng bột dao động từ 11,4 đến 48,7%, hàm lượng sét dao động $0,6 \div 2,4\%$, giá trị $M_d = 0,09\text{mm}$, chọn lọc kém ($S_0 > 2$, trầm tích đối xứng ($S_k > - 0,1$) (Hình 3.1). Ở cột C2, cát rất mịn phân bố ở $4 \div 6 \text{ cm}$ và $29 \div 32 \text{ cm}$, hàm lượng cát dao động 39,4 đến 47,0%, hàm lượng bột dao động 49,9 đến 55,7%, hàm lượng sét dao động $2,7 \div 3,0\%$, giá trị $M_d = 0,08\text{mm}$, chọn lọc kém ($S_0 > 2$), trầm tích nghiêng về hạt thô ($S_k > 0,3$) (Hình 3.1).

Bột rất thô chỉ phân bố ở 2 cột trầm tích. Ở cột C1 phân bố ở độ sâu $40 \div 60 \text{ cm}$, hàm lượng cát dao động 25,80 đến 68,74%, hàm lượng bột dao động 27,69 đến 69,67%, hàm lượng sét dao động $2,81 \div 5,50\%$, giá trị $M_d = 0,04\text{mm}$, chọn lọc kém ($S_0 > 2$), trầm tích đối xứng ($S_k > - 0,1$) (Hình 3.1). Ở cột C2, bột rất thô phân bố ở $0 \div 12\text{cm}$, 25cm , $40 \div 52\text{cm}$, hàm lượng cát dao động 26,76 đến 42,01%, hàm lượng bột dao động 50,06 đến 69,84%, hàm lượng sét dao động $2,06 \div 13,41\%$, giá trị $M_d = 0,05\text{mm}$, chọn lọc kém ($S_0 > 2$), trầm tích nghiêng về hạt thô ($S_k > 0,1$) (Hình 3.1).

Bột thô chỉ phân bố ở cột C2, ở độ sâu $12 \div 35 \text{ cm}$, hàm lượng cát dao động 9,45 đến 20,20 %, hàm lượng bột dao động 67,45 đến 81,55%, hàm lượng sét dao động 3,95 đến 8,23%, giá trị $M_d = 0,02\text{mm}$, chọn lọc kém ($S_0 > 2$), trầm tích đối xứng (Bảng 3.1).

Từ kết quả phân tích thành phần cấp hạt trong trầm tích tầng mặt và 02 cột trầm tích cho thấy:

Tại tầng mặt: Cát thô chỉ xuất hiện ở một số mẫu tại vịnh Hà Cối, có thể do ảnh hưởng của dòng chảy mạnh hơn hoặc sự pha trộn từ các nguồn vật liệu khác nhau. Cát trung tập trung ở cửa Ka Long, Mũi Ngọc và vịnh Hà Cối, có thể liên quan đến ảnh hưởng từ dòng chảy cửa sông và sóng biển.

Trong cột C1 phân bố cát rất mịn chiếm ưu thế (0–40 cm và 70–80 cm), trong khi bột rất thô xuất hiện ở 40–60 cm. Điều này cho thấy có sự thay đổi động lực lắng đọng theo thời gian, với giai đoạn bột mịn tích tụ xen kẽ với giai đoạn có nhiều vật liệu thô hơn.

Trong cột C2 phân bố bột rất thô và bột thô phổ biến, đặc biệt là ở các độ sâu khác nhau (bột rất thô: 0–12 cm, 25 cm, 40–52 cm; bột thô: 12–35 cm). Điều này cho thấy có thể có một môi trường có dòng chảy yếu hơn hoặc bị ảnh hưởng bởi sự bồi lắng từ nguồn nước giàu phù sa.

Nhìn chung, kết quả phân tích thành phần cấp hạt (Bảng 3.1) hoàn toàn phù hợp với phương pháp phân tích thành phần cấp hạt sử dụng hệ thống GRADISTAT và đủ điều kiện để đánh giá đặc điểm trầm tích tại khu vực ven biển Móng Cái. Đặc điểm phân bố cấp hạt trầm tích tại Móng Cái phản ánh rõ sự tương tác mạnh mẽ giữa yếu tố biển và yếu tố sông. Cát mịn đến rất mịn chiếm ưu thế ở vùng biển nông ven bờ cho thấy điều kiện động lực yếu, tạo điều kiện cho các hạt mịn lắng đọng. Trong khi đó, cát trung và cát thô lại phổ biến tại khu vực sông – vịnh Hà Cối, phản ánh sự ảnh hưởng rõ rệt của dòng chảy sông, đặc biệt là hệ thống sông Ka Long và các nhánh phụ, mang theo vật liệu thô từ đất liền ra biển. Sự phân hóa không gian rõ nét này là một trong những điểm khác biệt quan trọng của trầm tích ven biển Móng Cái so với nhiều vùng biển đồng bằng có địa hình thoải và ít ảnh hưởng của dòng chảy mạnh.

3.1.2. pH và Eh trầm tích

Giá trị pH trầm tích dao động từ $6,70 \div 7,67$ và trung bình 6,95. Nhìn chung giá trị pH trầm tích ít biến động, hầu hết các các trạm đều thấp hơn 7 phân bố ở gần bờ và gần cửa sông, chỉ những trạm xa cửa sông và xa bờ thì giá trị pH mới > 7 (MC4, MC7, MC8, MC11, MC13, MC31) (Bảng 3.2). pH ổn định sẽ giúp KLN gắn kết tốt hơn vào trầm tích thay vì hòa tan trong nước và giúp PAHs, OCPs giảm tốc độ phân hủy sinh học và ổn định trong trầm tích.

Thế năng ôxi hóa khử (Eh) trầm tích dao động từ -105,30 đến -52,20 mV (Bảng 3.2), phản ánh điều kiện môi trường khử nhẹ trong trầm tích vùng biển ven bờ Móng Cái nhưng chưa đến mức hòa toàn yếm khí, quá trình phân hủy

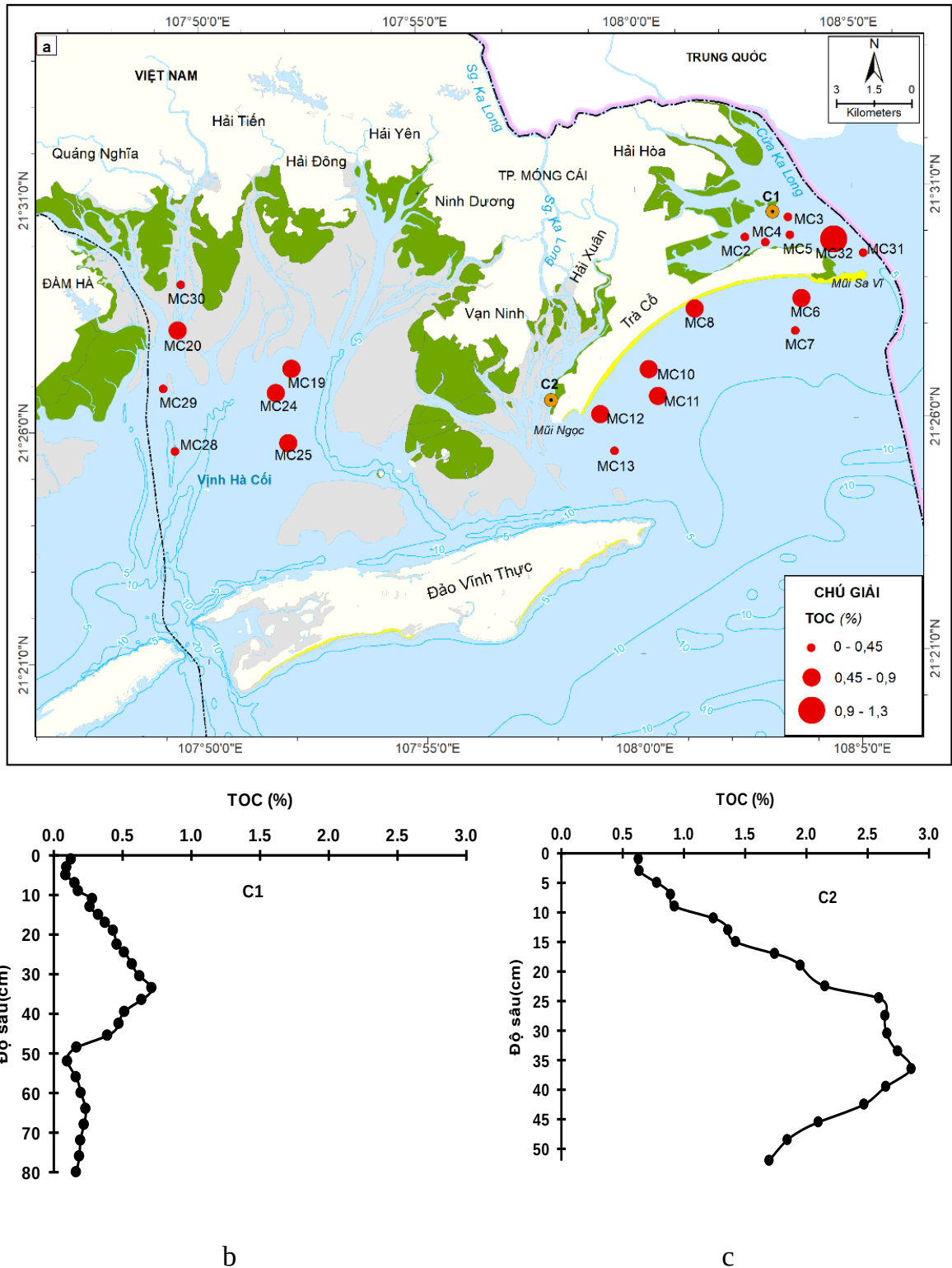
chất hữu cơ tron trầm tích đang diễn ra ở mức trung bình. Ở những trạm ven bờ dưới tác động của sóng, dòng chảy và thủy triều đều tác động mạnh mẽ đến trầm tích đáy nên giá trị Eh cao hơn, tại những trạm xa bờ hơn ít chịu tác động của sóng, dòng chảy, thủy triều thì giá trị Eh thấp hơn thể hiện môi trường khử nhiều hơn (Bảng 3.2) [121]. Nhìn chung, giá trị Eh này có ảnh hưởng đến sự di chuyển và cố định của KLN, PAHs và OCPs.

Bảng 3.2. Giá trị pH và Eh trầm tích tầng mặt

TT	Vị trí thu mẫu	Trầm tích	
		pH	Eh (mV)
1	MC2	6,97	-69,50
2	MC3	6,78	-59,10
3	MC4	7,02	-71,90
4	MC5	6,94	-67,40
5	MC6	6,85	-62,80
6	MC7	7,08	-75,50
7	MC8	7,19	-81,40
8	MC10	6,90	-65,30
9	MC11	7,05	-73,30
10	MC12	6,91	-66,60
11	MC13	7,67	-105,30
12	MC19	6,79	-59,30
13	MC20	6,86	-63,50
14	MC24	6,84	-62,40
15	MC25	6,81	-60,80
16	MC28	6,79	-58,90
17	MC29	6,98	-71,00
18	MC30	6,70	-52,20
19	MC31	7,08	-76,70
20	MC32	6,77	-59,30
Nhỏ nhất		6,70	-105,30
Lớn nhất		7,67	-52,20

3.1.3. TOC trong trầm tích

Dựa vào kết quả cho thấy, hàm lượng TOC trong trầm tích cao nhất ở cột C2, tiếp theo ở tầng mặt và thấp nhất ở cột C1 (Hình 3.2).



Hình 3.2. Phân bố TOC trong trầm tích vùng biển ven bờ Móng Cái
(a- Trầm tích tầng mặt; b – Cột C1; c – Cột C2)

Trong trầm tích tầng mặt, có TOC dao động $0,12 \div 1,21\%$ và trung bình $0,40\%$ (Hình 3.2a), hàm lượng TOC cao phân bố ở bán đảo Trà Cổ, tiếp theo là vịnh Hà Cối và hàm lượng TOC thấp ở cửa sông Ka Long. Điều này có thể phản ánh sự khác biệt về nguồn cung hữu cơ: khu vực Trà Cổ có thể nhận nhiều vật chất hữu cơ

từ hệ sinh thái ven biển (tảo biển, rong, cỏ biển) hoặc từ hoạt động con người (nuôi trồng thủy sản, du lịch). Vịnh Hà Cối có thể bị ảnh hưởng bởi cả nguồn biển và dòng chảy sông, tạo điều kiện tích lũy hữu cơ trung bình. Cửa sông Ka Long có dòng chảy mạnh, bùn cát tích tụ ít và quá trình pha loãng mạnh mẽ, làm giảm TOC.

Ở cột C1, hàm lượng TOC dao động từ $0,09 \div 0,71\%$ và trung bình là $0,31\%$ (Hình 3.2b), TOC tăng từ trên xuống $25 \div 35$ cm đạt giá trị cao nhất, sau đó giảm dần đến cuối cột trầm tích. Điều này có thể liên quan đến giai đoạn có nguồn cung hữu cơ mạnh mẽ hơn trong quá khứ, sau đó giảm dần do thay đổi môi trường hoặc nguồn phát thải. Ở cột C2, hàm lượng TOC dao động từ $0,63$ đến $2,86\%$ và trung bình là $1,81\%$ (Hình 3.2c), xu hướng TOC tăng từ trên xuống độ sâu 35 cm đạt hàm lượng cao nhất, sau đó giảm từ 35 xuống 50 cm, xu hướng TOC từ 50 đến 80 cm không rõ ràng (Hình 3.2c). Xu hướng này có thể phản ánh sự thay đổi về nguồn hữu cơ hoặc điều kiện phân hủy.

3.1.4. Thành phần khoáng vật trong trầm tích

Thành phần khoáng vật trong trầm tích hàm lượng từ cao đến thấp gồm thạch anh > illit > kaolinit > feldpat > clorit > gotit > gipxit (Bảng 3.3).

Hàm lượng thạch anh cao nhất trong số các khoáng vật có mặt trong trầm tích, chúng dao động $70 \div 86 \%$ và trung bình $78,1 \%$. Hàm lượng thạch anh cao phân bố trong Vịnh Hà Cối, thấp hơn ở ven bờ bãi biển Trà Cổ và cửa sông Ka Long (Hình 3.3).

Hàm lượng illit dao động từ 3 đến 9% và trung bình $5,6 \%$. Hàm lượng illit cao nhất phân bố ở ven bờ bãi biển Trà Cổ và cửa sông Ka Long (Hình 3.3).

Hàm lượng kaolinit dao động từ 2 đến 7% và trung bình $3,6 \%$. Hàm lượng kaolinit cao phân bố ở cửa sông Ka Long và ven bờ bãi biển Trà Cổ (Hình 3.4).

Hàm lượng clorit dao động từ 2 đến 5% và trung bình $2,7\%$, sự chênh lệch hàm lượng giữa các vị trí không lớn, tuy vậy hàm lượng > 3% chủ yếu phân bố ven bờ bãi biển Trà Cổ và cửa sông Ka Long, thấp hơn phân bố ở Vịnh Hà Cối (Hình 3.4).

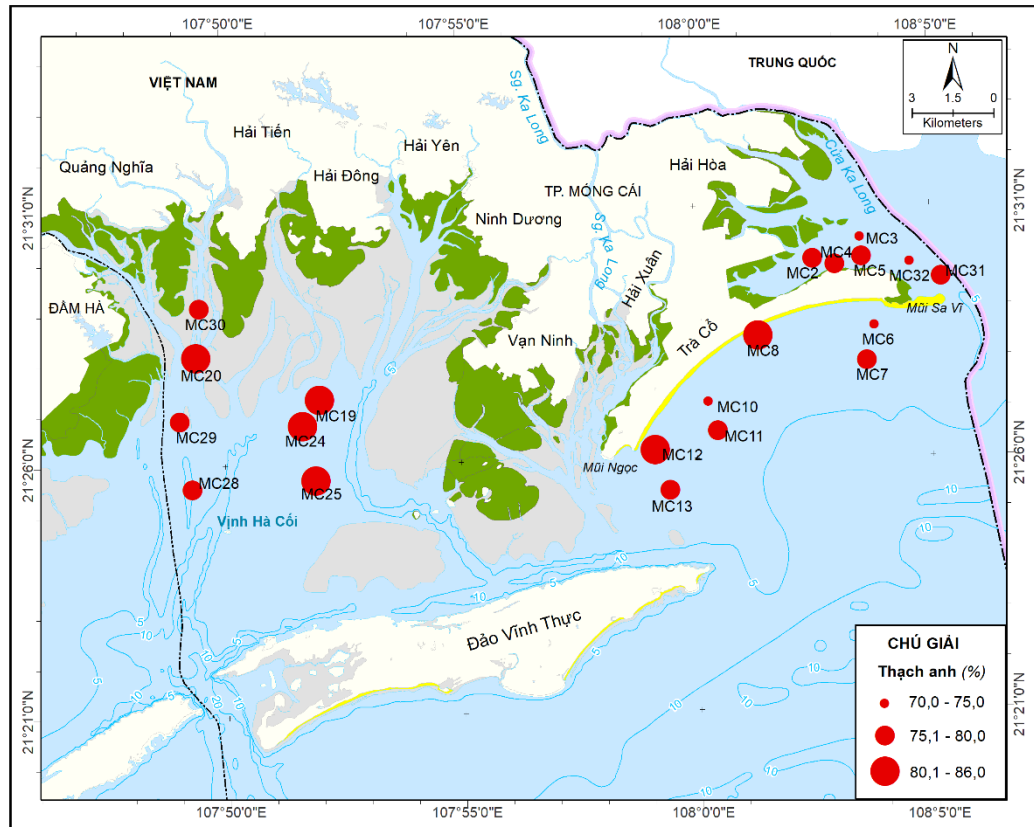
Hàm lượng feldpat dao động $2-7 \%$ và trung bình 4% , ở gần cửa sông Ka Long và ven bờ bãi biển Trà Cổ có hàm lượng cao hơn so với trong vịnh Hà Cối (Hình 3.5).

Hàm lượng gotit dao động từ 0 đến 3% và trung bình $1,5\%$. Ở cửa sông Ka Long có hàm lượng cao hơn trong vịnh Hà Cối, nhìn chung hàm lượng gotit thấp và ít phân dị giữa các vị trí (Hình 3.5).

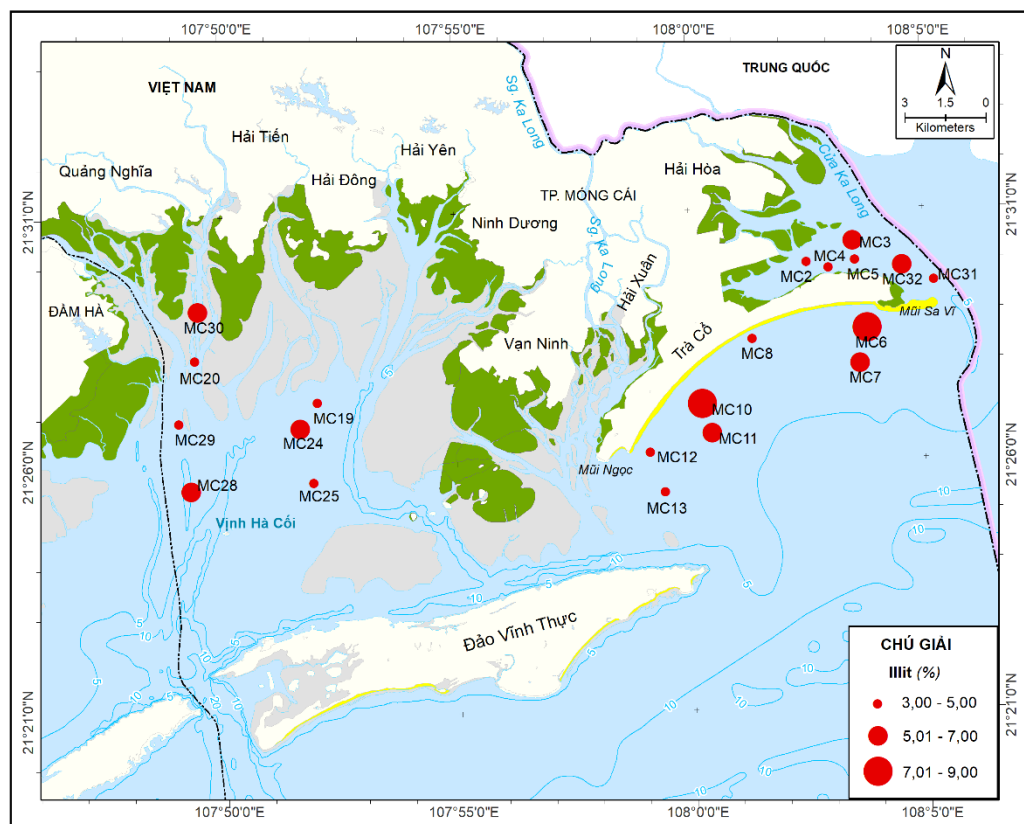
Bảng 3.3. Thành phần khoáng vật trong trầm tích tầng mặt

TT	Mẫu	Hàm lượng (%) các khoáng vật						
		Illit	Kaolinit	Clorit	Thạch anh	Felspat	Gotit	Gipxit
1	MC 2	5,0	3,0	2,0	78,0	7,0	1,0	2,0
2	MC 3	7,0	5,0	4,0	75,0	4,0	2,0	1,0
3	MC 4	4,0	3,0	2,0	77,0	6,0	2,0	2,0
4	MC 5	5,0	2,0	2,0	79,0	4,0	2,0	2,0
5	MC 6	8,0	5,0	4,0	70,0	7,0	3,0	0,0
6	MC 7	6,0	4,0	3,0	79,0	3,0	1,0	2,0
7	MC 8	5,0	3,0	3,0	81,0	3,0	2,0	0,0
8	MC 10	9,0	6,0	5,0	71,0	4,0	0,0	2,0
9	MC 11	7,0	6,0	3,0	76,0	5,0	0,0	0,0
10	MC 12	5,0	3,0	2,0	83,0	3,0	0,0	0,0
11	MC 13	5,0	2,0	2,0	80,0	3,0	2,0	2,0
12	MC 19	3,0	2,0	2,0	86,0	2,0	2,0	0,0
13	MC 20	3,0	3,0	2,0	83,0	2,0	2,0	1,0
14	MC 24	6,0	3,0	2,0	82,0	4,0	0,0	0,0
15	MC 25	5,0	3,0	2,0	82,0	3,0	0,0	2,0
16	MC 28	6,0	3,0	3,0	78,0	3,0	2,0	2,0
17	MC 29	5,0	3,0	2,0	78,0	3,0	2,0	2,0
18	MC 30	6,0	3,0	3,0	78,0	3,0	2,0	2,0
19	MC 31	5,0	3,0	2,0	76,0	5,0	2,0	2,0
20	MC 32	7,0	7,0	4,0	70,0	5,0	3,0	1,0
Nhỏ nhất		3,0	2,0	2,0	70,0	2,0	0,0	0,0
Lớn nhất		9,0	7,0	5,0	86,0	7,0	3,0	2,0
Trung bình		5,6	3,6	2,7	78,1	4,0	1,5	1,3
Độ lệch chuẩn		1,5	1,4	0,9	4,3	1,5	1,0	0,9

Hàm lượng gipxit thấp nhất trong số các khoáng vật, dao động từ 0 đến 2 % và trung bình 1,3 %, phân dị về hàm lượng gipxit giữa các vị trí không rõ ràng (Hình 3.6).

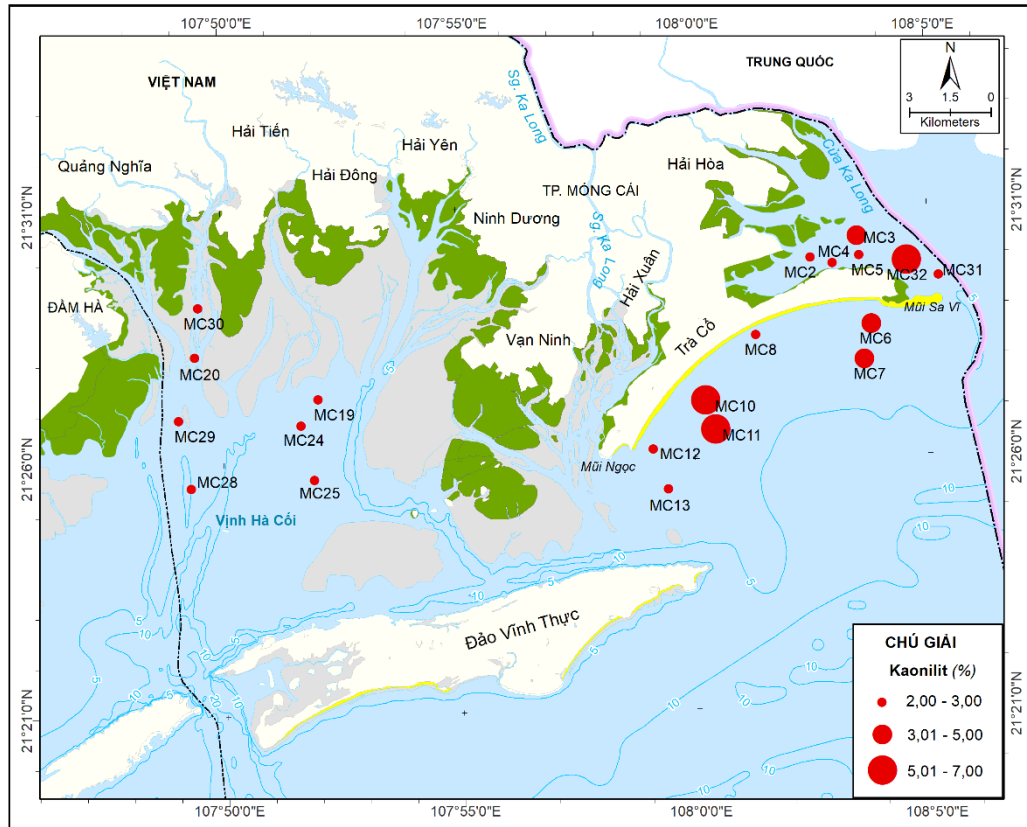


(a)

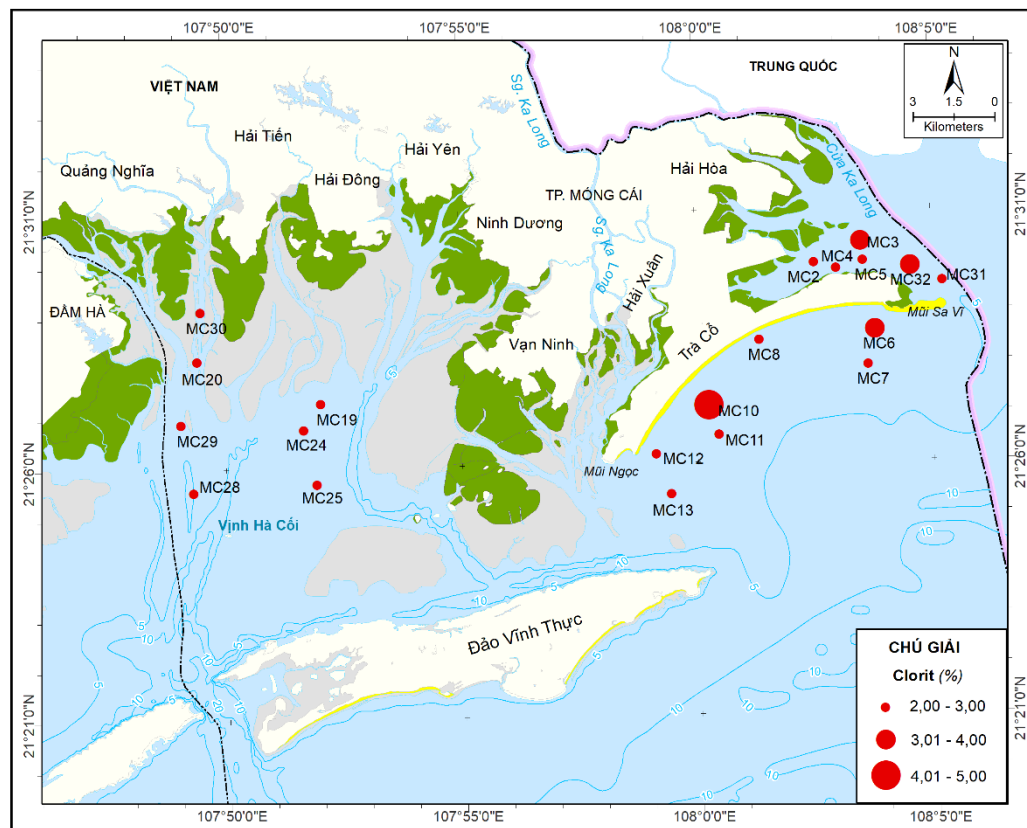


(b)

Hình 3.3. Phân bố thạch anh (a) và illit (b) trong trầm tích tầng mặt

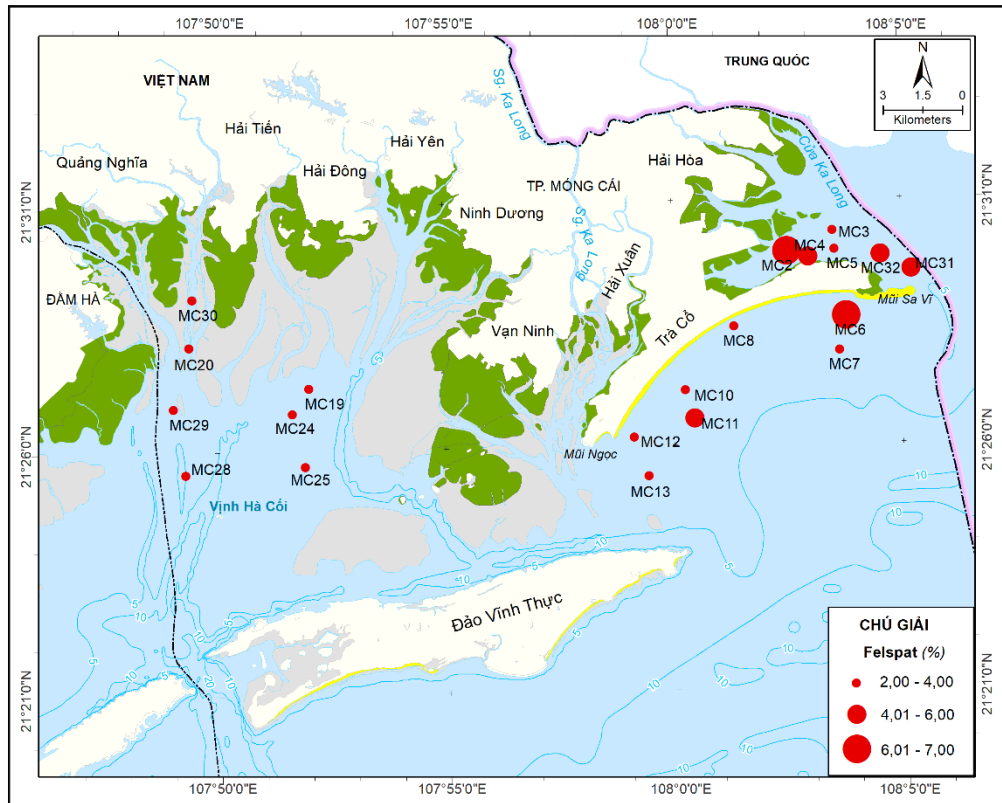


(a)

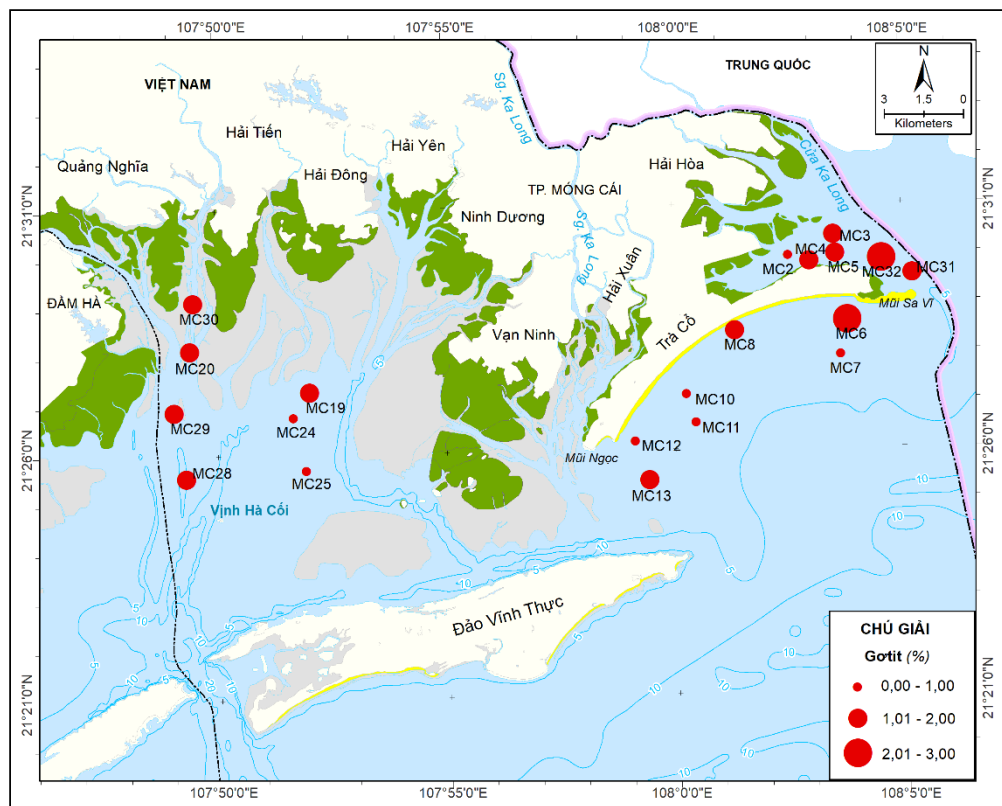


(b)

Hình 3.4. Phân bố kaolinit (a) và clorit (b) trong trầm tích tầng mặt

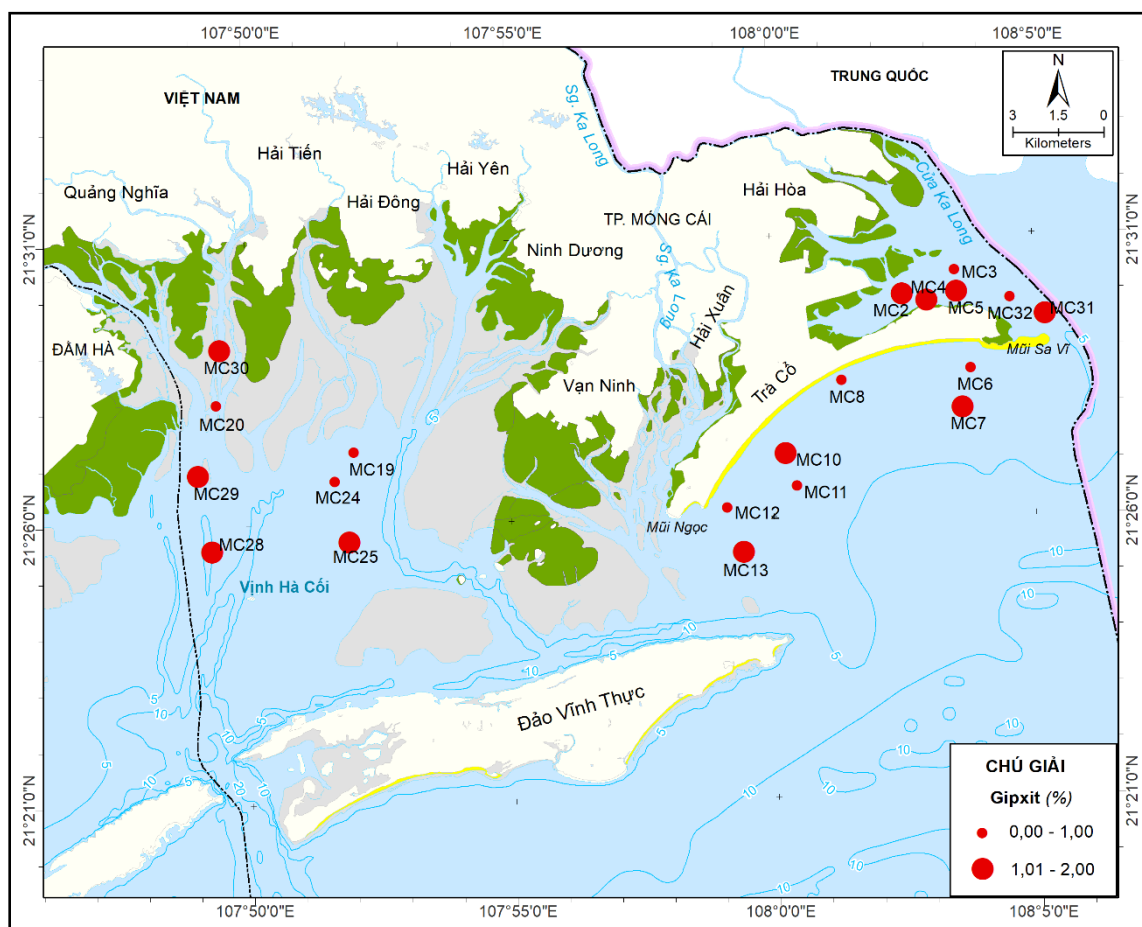


(a)



(b)

Hình 3.5. Phân bố feldpat (a) và gotit (b) trong trầm tích tầng mặt



(g)

Hình 3.6. Phân bố gipxit trong trầm tích tầng mặt

Kết quả phân tích thành phần khoáng vật cho thấy:

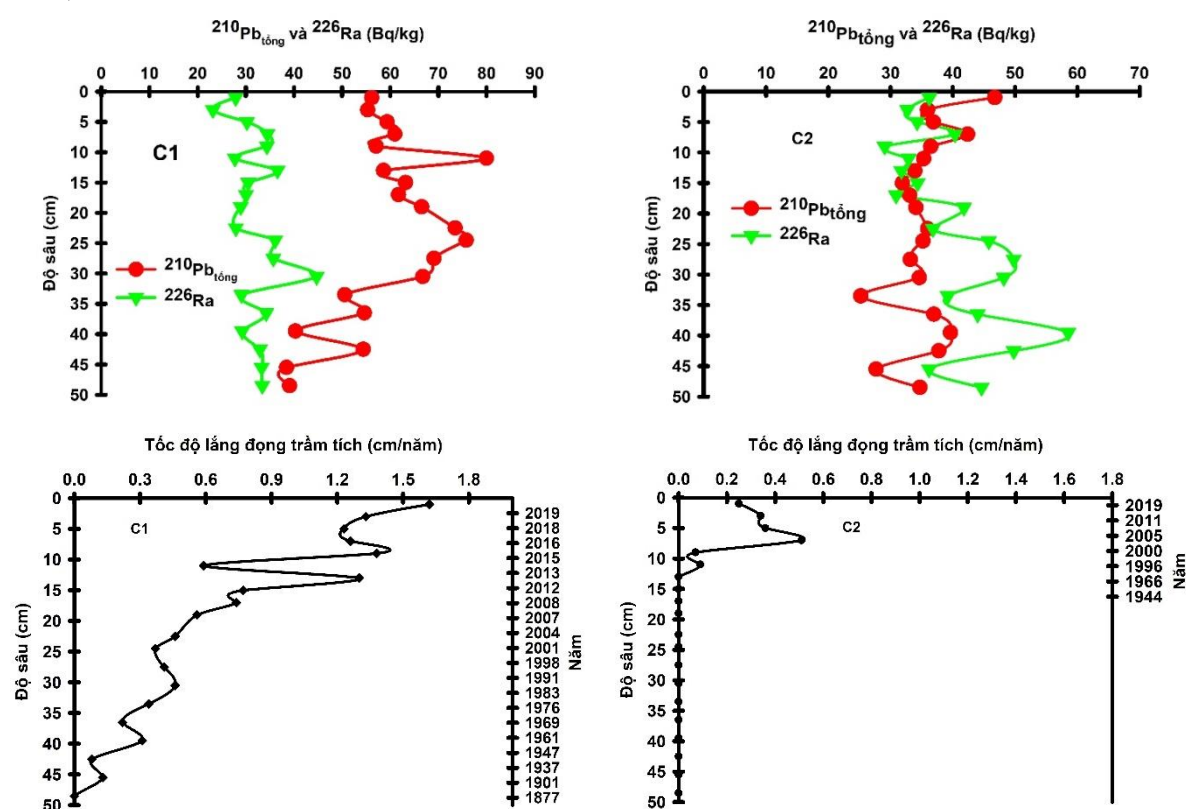
Khoáng vật sét (illit, kaolinit, clorit) có hàm lượng cao hơn phân bố ở gần cửa sông Ka Long cho thấy rằng sông là nguồn cung cấp chính, mang theo các hạt mịn từ quá trình phong hóa đất đá trên lục địa. Kim loại nặng liên kết với khoáng vật sét, do đó khu vực này có thể là nơi tích lũy chất ô nhiễm.

Hàm lượng thạch anh cao hơn phân bố ở Vịnh Hà Cối: Sóng và dòng chảy ven bờ có thể mang thạch anh từ vùng ven biển vào Vịnh Hà Cối. Thạch anh là khoáng vật có tỷ trọng cao hơn sét, do đó lắng đọng chủ yếu ở khu vực có dòng chảy yếu hơn, như vịnh, đầm phá hoặc vùng nước sâu hơn. Nếu Vịnh Hà Cối có dòng chảy yếu và ít chịu ảnh hưởng trực tiếp từ nguồn sét của sông, thì việc tập trung thạch anh có thể là kết quả của quá trình tái lắng đọng và làm giàu thạch anh do sóng và dòng chảy thủy triều.

Thành phần khoáng vật trong trầm tích có sự ưu thế của thạch anh và các khoáng vật sét như illit, kaolinit, phản ánh nguồn vật liệu phong hóa từ lục địa. Đặc điểm này phù hợp với vị trí địa lý của Móng Cái – một khu vực có đồi núi cận kề bờ biển và hệ thống sông ngòi dày đặc, cung cấp lượng vật liệu lớn hơn từ đất liền ra biển.

3.2. Hoạt độ phóng xạ, tuổi trầm tích và tốc độ lắng đọng trầm tích

Trong 2 cột trầm tích, mẫu được phân tích đồng vị ^{210}Pb tổng và ^{226}Ra đến độ sâu 50cm. Trong cột C1, hoạt độ phóng xạ của ^{210}Pb tổng dao động từ $38,45 \div 79,97$ Bq/kg, trung bình 59,07 Bq/kg. Hoạt độ của ^{226}Ra dao động từ $23,15 \div 44,70$ Bq/kg (Hình 3.7), trung bình 32,02 Bq/kg. Tuổi trầm tích cột C1 tính đến $0 \div 50\text{cm}$, tuổi trầm tích từ 1877 đến 2019 (142 năm), tốc độ lắng đọng trầm tích dao động từ $0,08 \div 1,62$ cm. Tốc độ lắng đọng trung bình trong khoảng thời gian dài ($\sim 1,62$ cm/năm ở một số giai đoạn) có thể liên quan đến thời kỳ bồi lắng mạnh do tác động tự nhiên hoặc con người. Hoạt độ ^{210}Pb cao hơn so với C2, có thể do sự lắng đọng ổn định hơn, ít bị xáo trộn. Tuổi trầm tích được xác định đến 50 cm, cho phép nghiên cứu diễn biến môi trường dài hạn (~ 142 năm).



Hình 3.7. Phân bố hoạt độ phóng xạ $^{210}\text{Pb}_{\text{tổng}}$ và ^{226}Ra , thời gian và tốc độ lắng đọng trầm tích

Trong cột C2, hoạt độ phóng xạ ^{210}Pb tổng dao động từ $25,22 \div 46,75$ Bq/kg, trung bình 35,39 Bq/kg. Hoạt độ của ^{226}Ra dao động từ $29,05 \div 58,54$ Bq/kg, trung bình 39,86 Bq/kg. Tuổi trầm tích cột C2 chỉ tính được từ khoảng độ sâu 0-14cm, tuổi quan sát được từ $0 \div 14$ cm là 75 năm, tốc độ lắng đọng trầm tích dao động từ $0,07 \div 0,51$ cm/năm. Kết quả cho thấy tốc độ lắng đọng thấp hơn nhiều so với C1, cho thấy khu vực này có điều kiện lắng đọng trầm tích yếu hơn hoặc có sự tái hoạt động bề mặt. Không xác định được tuổi trầm tích từ 14–50 cm, có thể do sự trộn lẫn

hoặc gián đoạn lắng đọng. Hoạt độ ^{210}Pb thấp hơn có thể phản ánh sự phân rã nhanh hơn hoặc nguồn cung ^{210}Pb ít hơn.

3.3. Đặc điểm phân bố và tích lũy kim loại nặng

Hàm lượng kim loại nặng trong trầm tích tại khu vực biển ven bờ Móng Cái được thực hiện bằng phương pháp quang phổ khối plasma (ICP-MS). Kết quả thu được thể hiện đầy đủ giá trị trung bình, lớn nhất, nhỏ nhất và độ lệch chuẩn tại từng tầng mặt và cột trầm tích (C1, C2), phản ánh sự phân bố không gian và chiều sâu của các kim loại trong môi trường trầm tích. Việc đối chiếu với các giá trị nền địa hóa, ngưỡng chất lượng trầm tích như ISQG, PEL góp phần đánh giá nguy cơ sinh thái và mức độ ô nhiễm kim loại nặng tại khu vực nghiên cứu.

3.3.1. Kim loại nặng trong trầm tích tầng mặt

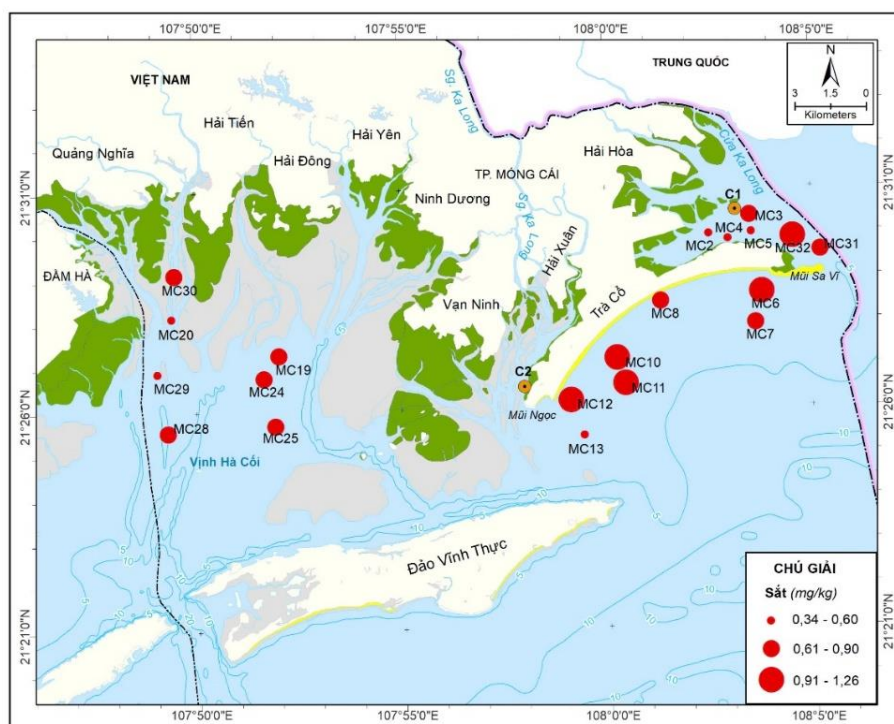
Các kim loại nặng gồm Fe, Mn, Zn, V, Cr, Pb, Cu, As, Co, Ni, Mo và Cd được phân tích và đánh giá trong Bảng 3.4 và phân bố trên Hình 3.4. Hàm lượng các kim loại như Cd, Pb, As tuy xuất hiện nhưng vẫn trong giới hạn thấp hơn nhiều so với ngưỡng gây hại sinh thái (nếu so sánh với tiêu chuẩn như ISQG hay PEL của NOAA). Điều này cho thấy mức độ ô nhiễm kim loại nặng hiện chưa nghiêm trọng, tuy nhiên cần theo dõi lâu dài, đặc biệt ở những khu vực có xu hướng tích tụ cao.

Kết quả phân tích hàm lượng kim loại nặng trong trầm tích vùng biển ven bờ Móng Cái phản ánh đặc điểm phân bố không gian và mức độ tích lũy của các nguyên tố tại ba khu vực: vịnh Hà Cối, cửa sông Ka Long, và trước bãi biển Trà Cỏ. Cửa sông Ka Long và trước bãi biển Trà Cỏ thường có hàm lượng Zn, Cu, Cr, V, Ni cao hơn cho thấy có khả năng chịu tác động từ nguồn thải đô thị, nước thải sinh hoạt, hoặc dòng chảy sông mang theo kim loại từ đất liền. Vịnh Hà Cối có xu hướng tích lũy cao hơn một số kim loại như Fe, Cd, Mo, As phản ánh khả năng lắng đọng trong vùng nước tĩnh, cũng như ảnh hưởng của hoạt động cảng, tàu thuyền hoặc trầm tích tái lắng.

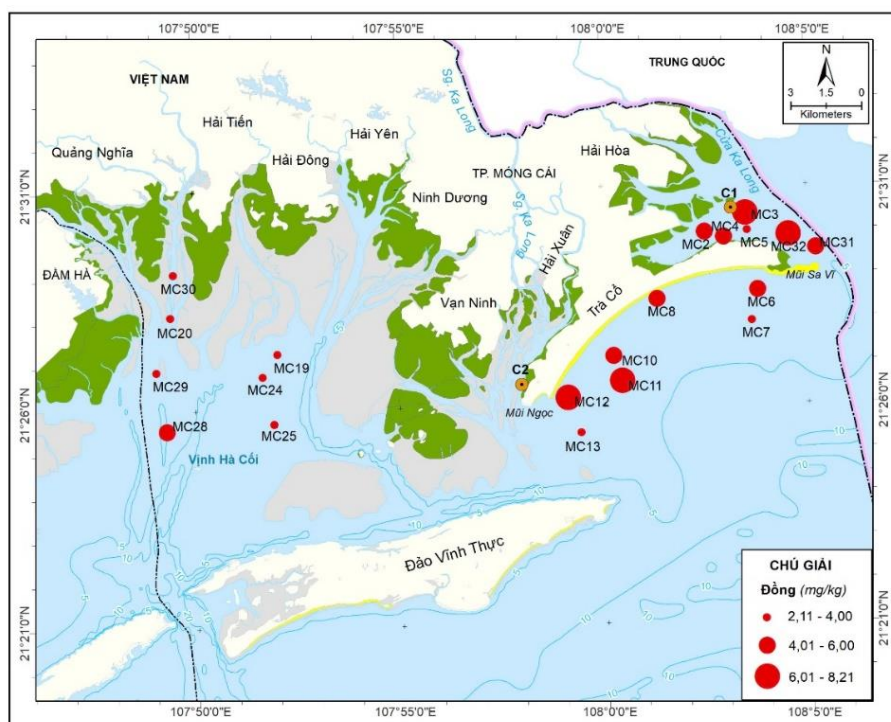
Các khu vực có dòng chảy yếu, nước yếm khí hoặc giàu vật chất hữu cơ như vịnh Hà Cối thường có xu hướng tích tụ Cd, Mo, As tốt hơn. Những kim loại như Fe, Mn phân bố phụ thuộc nhiều vào điều kiện oxy hóa-khử – có thể di động hơn trong môi trường khử và tái lắng ở môi trường oxy hóa.

Bảng 3.4. Hàm lượng kim loại nặng trong trầm tích tầng mặt và cột trầm tích vùng biển ven bờ Móng Cái
(% - Fe; mg/kg – Cu, Pb, Zn, Cd, As, Cr, Co, Ni, Mn, Mo, V; n= số mẫu)

Vị trí	Giá trị	Fe	Mn	Zn	V	Cr	Pb	Cu	As	Ni	Co	Mo	Cd
Tầng mặt (n = 20)	Nhỏ nhất	0,34	34,67	12,81	5,16	3,63	4,48	2,11	2,54	1,76	1,38	0,02	0,01
	Lớn nhất	1,26	213,76	30,06	17,57	12,18	16,02	8,21	8,90	6,09	3,74	0,24	0,12
	Trung bình	0,78	121,00	18,82	8,69	7,49	7,83	4,61	4,19	3,33	2,62	0,06	0,04
	Độ lệch chuẩn	0,28	56,30	5,56	3,16	2,30	2,95	1,85	1,35	1,18	0,79	0,05	0,03
C1 (n = 28)	Nhỏ nhất	0,92	71,62	25,75	12,97	9,77	11,01	6,96	5,09	5,19	2,76	0,12	0,01
	Lớn nhất	6,45	202,36	67,48	59,34	37,40	28,51	23,24	21,82	15,91	8,86	0,79	0,22
	Trung bình	2,54	118,52	41,35	30,73	20,60	17,40	14,00	12,49	9,22	5,33	0,34	0,09
	Độ lệch chuẩn	1,56	38,65	12,18	11,43	7,04	4,94	4,40	4,43	2,95	1,68	0,14	0,05
C2 (n = 21)	Nhỏ nhất	2,14	175,79	39,10	20,22	17,71	19,76	12,26	12,47	7,80	5,18	0,47	0,01
	Lớn nhất	8,44	426,83	68,87	55,12	44,19	38,01	27,87	29,99	21,03	13,35	2,52	0,18
	Trung bình	5,37	289,00	56,42	43,22	34,29	27,92	17,84	20,10	16,18	10,50	1,33	0,09
	Độ lệch chuẩn	1,88	54,75	9,27	9,41	6,79	5,18	3,57	4,27	3,46	2,16	0,60	0,05
ISQG		-	-	124	-	52,30	18,70	30,20	7,20	-	-	-	0,70
PEL		-	-	271	-	160	108	112	41,6	-	-	-	4,2
Hệ số RQ tầng mặt		-	-	0,15	-	0,14	0,41	0,15	0,58	-	-	-	0,05
Hệ số RQ cột C1		-	-	0,33	-	0,39	0,93	0,46	1,73	-	-	-	0,13
Hệ số RQ cột C2		-	-	0,46	-	0,66	1,49	0,59	2,79	-	-	-	0,13
Giá trị nền [116]		3,92	774,60	67,00	97	92,00	28,00	17,00	4,80	47	17,30	1,10	0,09



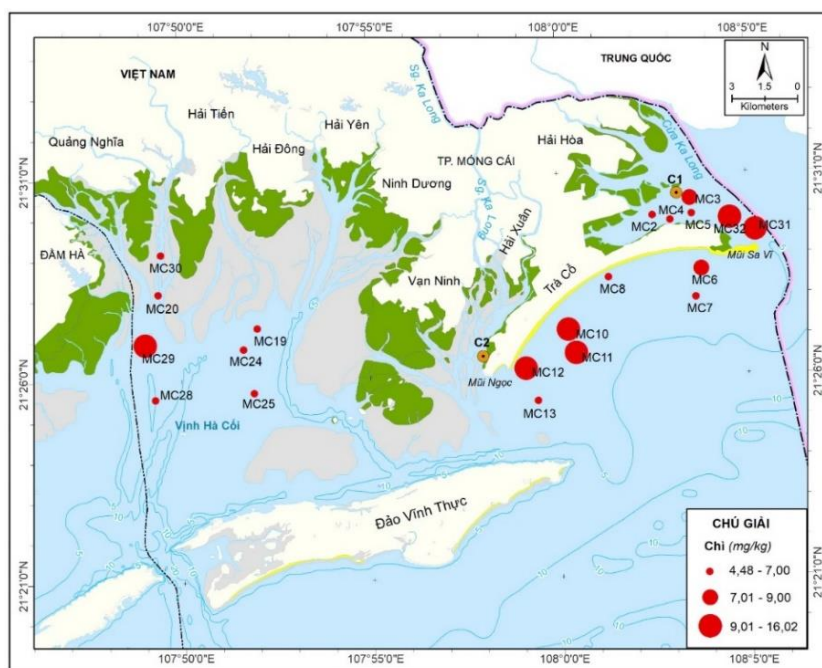
(a)



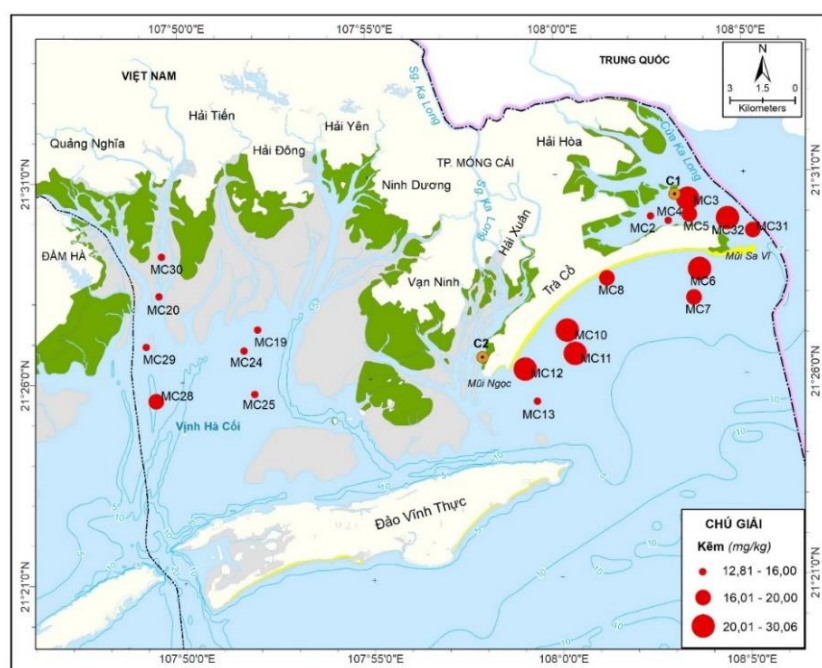
(b)

Hình 3.8. Phân bố sắt (a) và đồng (b) trong trầm tích tầng mặt

Hàm lượng Fe trong trầm tích trong khoảng $0,34 \div 1,26\%$ và trung bình $0,78\%$. Hàm lượng Fe cao hơn phân bố trước bãi biển Trà Cổ, thấp hơn phân bố ở Vịnh Hà Cối và cửa sông Ka Long (Hình 3.8). Hàm lượng Cu dao động $2,11 \div 8,21$ mg/kg, trung bình 4,61 mg/kg. Hàm lượng cao hơn phân bố ở trước bãi biển Trà Cổ, cửa sông Ka Long và thấp hơn trong vịnh Hà Cối (Hình 3.8).



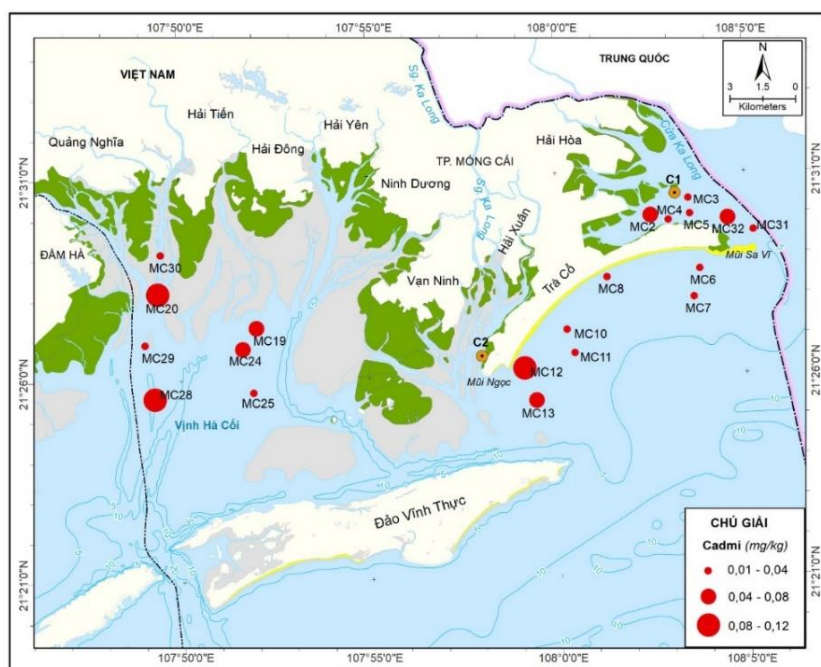
(a)



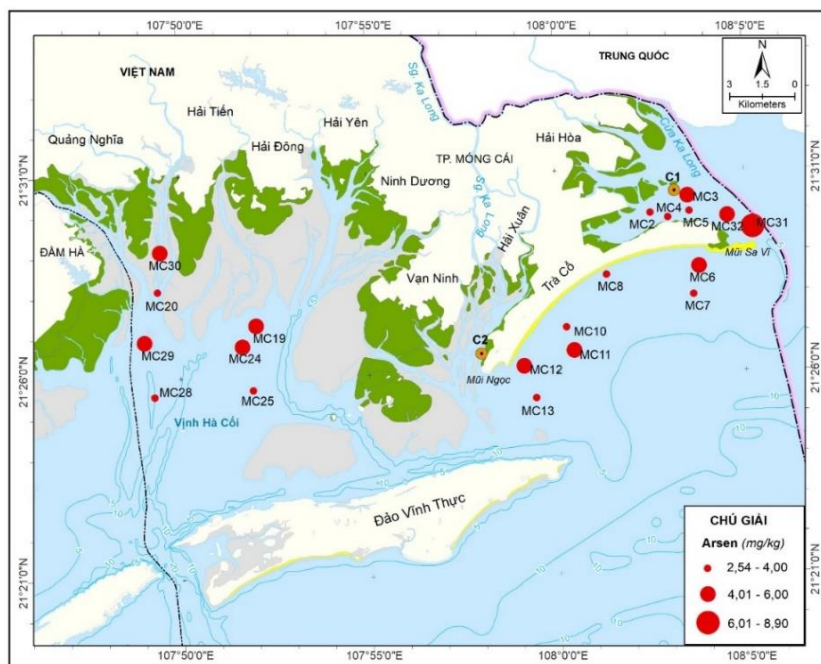
(b)

Hình 3.9. Phân bố chì (a) và kẽm (b) trong trầm tích tầng mặt

Hàm lượng Pb dao động từ $4,48 \div 16,02$ mg/kg, trung bình 7,83 mg/kg. Giá trị Pb cao hơn phân bố ở cả trong vịnh Hà Cối và trước bãi biển Trà Cỏ và cửa sông Ka Long (Hình 3.9), giá trị thấp hơn cũng phân bố ở cả vịnh Hà Cối, cửa sông Ka Long và trước bãi biển Trà Cỏ. Hàm lượng Zn dao động trong khoảng $12,81 \div 30,06$ mg/kg, trung bình 18,82 mg/kg. Giá trị hàm lượng Zn cao hơn chủ yếu phân bố ở cửa sông Ka Long và trước bãi biển Trà Cỏ, trong khi thấp hơn phân bố trong vịnh Hà Cối (Hình 3.9).



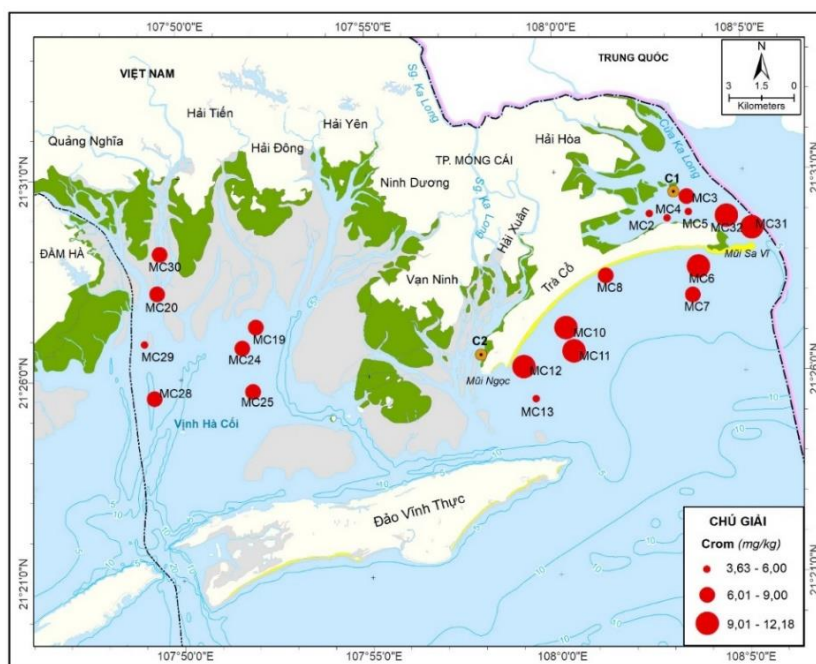
(a)



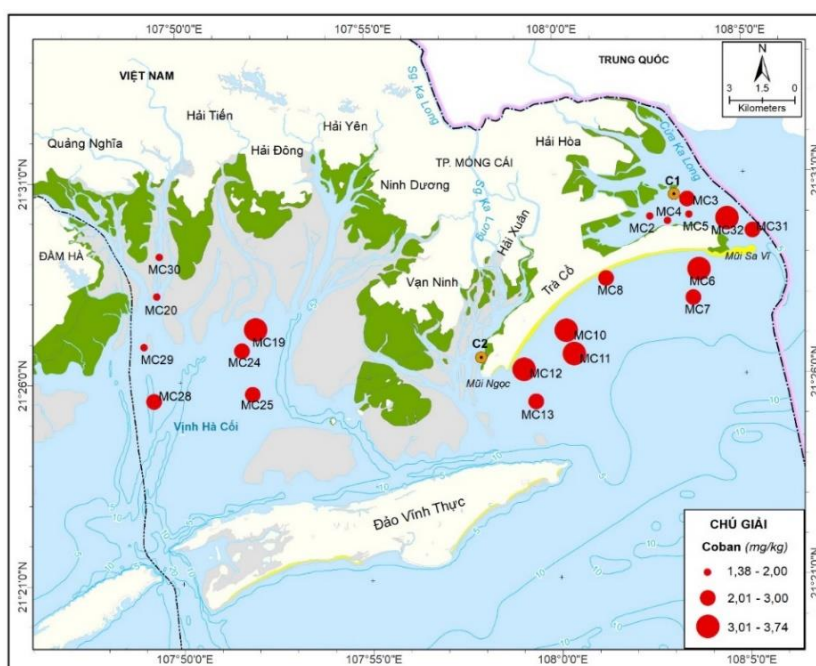
(b)

Hình 3.10. Phân bố cadimi (a) và asen (b) trong trầm tích tầng mặt

Hàm lượng Cd từ 0,01 đến 0,12 mg/kg, trung bình 0,04 mg/kg. Phân bố hàm lượng cao hơn trong vịnh Hà Cối và trước bãi biển Trà Cỏ, thấp hơn phân bố ở trước bãi biển Trà Cỏ và cửa sông Ka Long (Hình 3.10). Hàm lượng As phân bố cao hơn ở cửa sông Ka Long, ở vịnh Hà Cối và trước bãi biển Trà Cỏ. Hàm lượng As dao động từ 2,54 đến 8,90 mg/kg và trung bình 4,19 mg/kg (Hình 3.10).



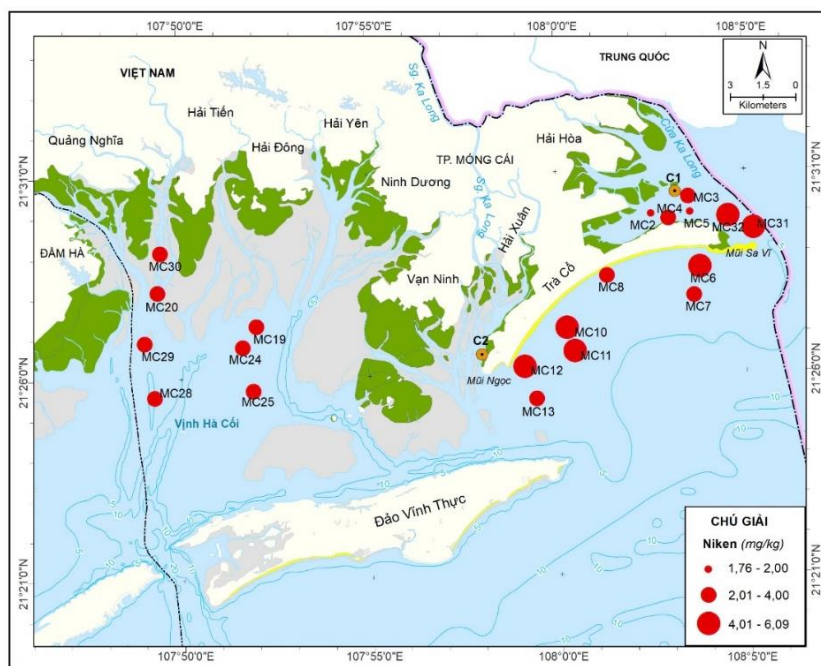
(a)



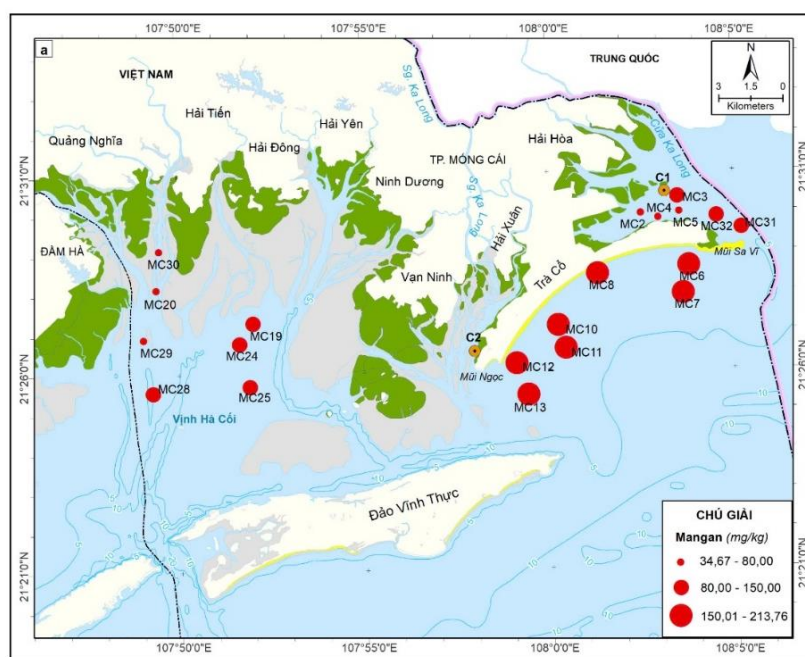
(b)

Hình 3.11. Phân bố crom (a) và coban (b) trong trầm tích tầng mặt

Hàm lượng Cr dao động từ $3,63 \div 12,18$ mg/kg, trung bình 7,49 mg/kg. Sự có mặt Cr cao hơn phân bố ở cửa sông Ka Long và trước bãi biển Trà Cỏ, trong khi hàm lượng thấp hơn phân bố trong Vịnh Hà Cối (Hình 3.11). Hàm lượng Co nằm trong khoảng $1,38 \div 3,74$ mg/kg, trung bình 2,62 mg/kg. Sự phân bố các giá trị cao của Co phân bố ở cả 3 khu vực cửa sông Ka Long, vịnh Hà Cối, trước bãi biển Trà Cỏ (Hình 3.11).



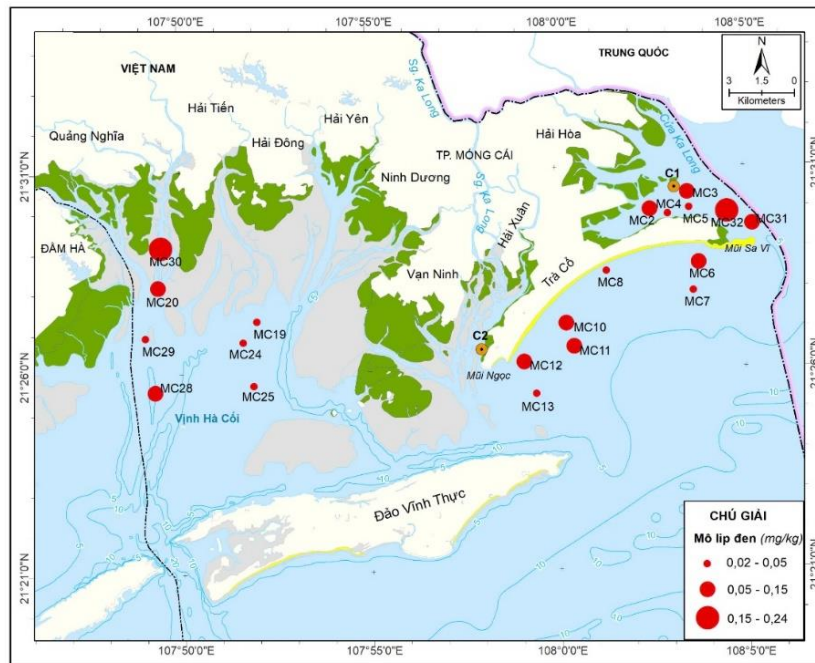
(a)



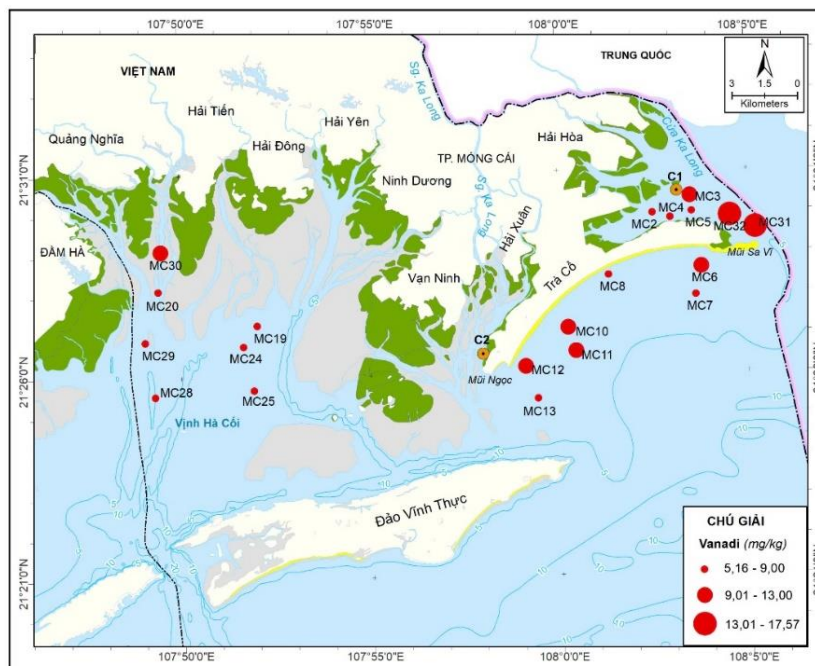
(b)

Hình 3.12. Phân bố niken (a) và mangan (b) trong trầm tích tầng mặt

Hàm lượng Ni trong khoảng từ 1,76 đến 6,09 mg/kg, trung bình 3,33 mg/kg. Hàm lượng cao hơn thường phân bố trong cửa sông Ka Long và trước bãi biển Trà Cỏ trong khi thấp hơn ở trong vịnh Hà Cối (Hình 3.12). Hàm lượng Mn biến động từ 34,67 đến 213,76 mg/kg, trung bình 121,00 mg/kg. Trước bãi biển Trà Cỏ có hàm lượng cao hơn so với cửa sông Ka Long và vịnh Hà Cối (Hình 3.12).



a)



b)

Hình 3.13. Phân bố molipden (a) và vanadi (b) trong trầm tích tầng mặt

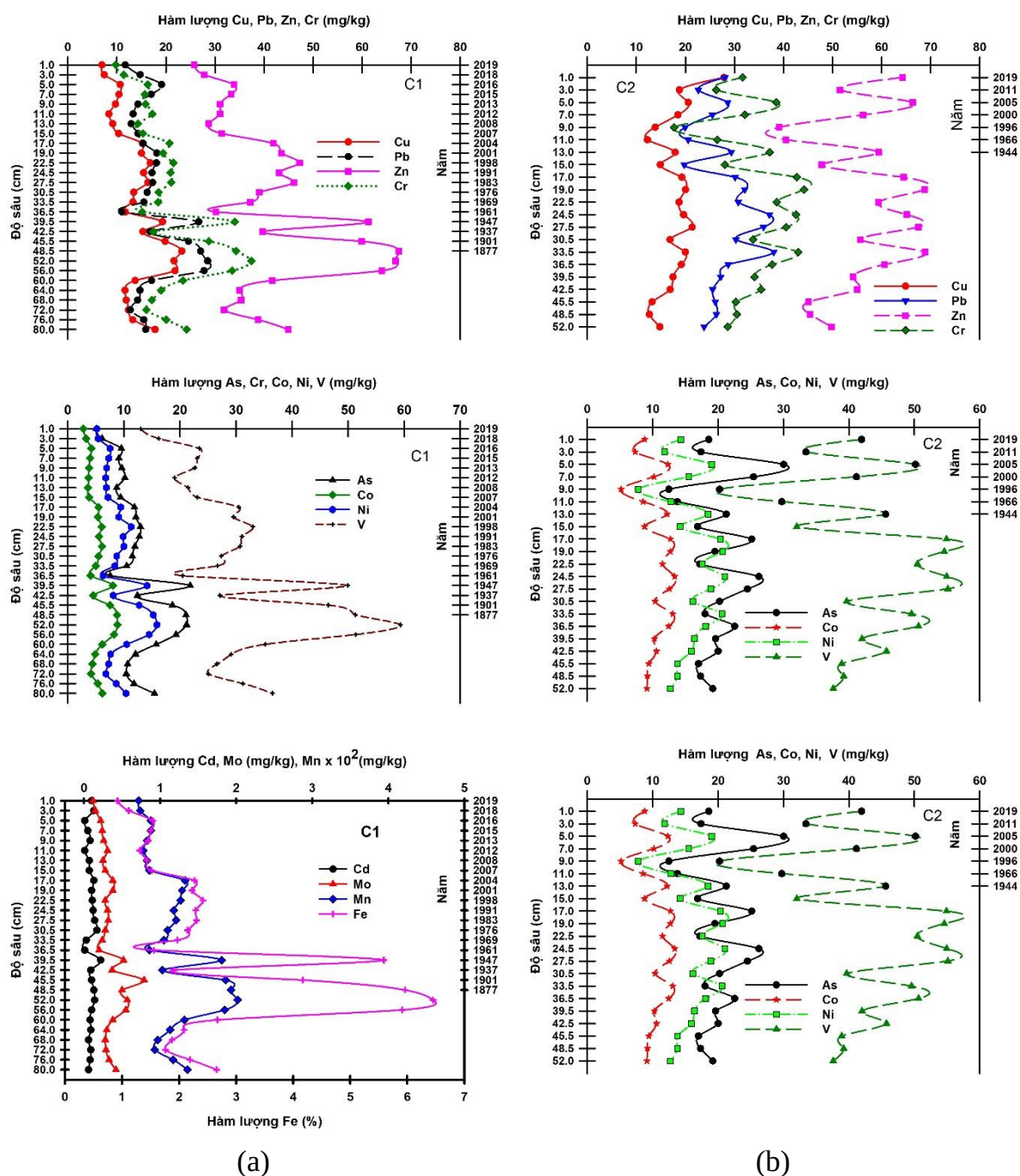
Hàm lượng Mo trong khoảng 0,02 đến 0,24 mg/kg, trung bình 0,06 mg/kg. Hầu hết các trạm có hàm lượng Mo cao hơn tập trung ở cửa Ka Long và vịnh Hà Cối (Hình 3.13). Hàm lượng V thường cao hơn phân bố ở cửa sông Ka Long và trước bãi biển Trà Cỏ. Hàm lượng V dao động 5,16 ÷ 17,57 mg/kg, trung bình 8,69 mg/kg (Hình 3.13).

3.3.2. Kim loại nặng trong cột trầm tích

➤ Ở cột C1

Hàm lượng Fe trong cột trầm tích dao động từ 0,92 ÷ 8,44 %, giá trị trung

biên tại cột C2 cao hơn cột C1. Hàm lượng ở cột C1 dao động từ $0,92 \div 6,45\%$ và trung bình $2,54\%$. Hàm lượng ở cột C2 dao động từ $2,14 \div 8,44\%$ và trung bình $5,37\%$ (Bảng 3.4, Hình 3.14).



Hình 3.14. Phân bố kim loại nặng trong 2 cột trầm tích

(a) – Cột C1

(b) – Cột C2

Hàm lượng Mn dao động từ $71,62 \div 426,83$ mg/kg. Ở cột C1 hàm lượng Mn dao động từ 71,62 đến 202,36 mg/kg, trung bình 118,52 mg/kg. Tại cột C2 hàm lượng dao động từ 175,79 đến 426,83 mg/kg và trung bình 289,00 mg/kg (Bảng 3.4, Hình 3.14).

Hàm lượng Zn trong khoảng 25,75 đến 68,87 mg/kg. Tại cột C1 hàm lượng dao động trong khoảng $25,75 \div 67,48$ mg/kg, trung bình 41,35 mg/kg. Tại cột C2 hàm lượng

dao động từ 39,10 đến 68,87 mg/kg, trung bình 56,42 mg/kg (Bảng 3.4, Hình 3.14).

Hàm lượng V dao động từ $12,97 \div 59,34$ mg/kg. Trong cột C1 hàm lượng dao động từ $12,97 \div 59,34$ mg/kg, trung bình 30,73 mg/kg. Trong cột C2 hàm lượng dao động từ 20,22 đến 55,12 mg/kg, trung bình 43,22 mg/kg (Bảng 3.4, Hình 3.14).

Hàm lượng Cr dao động từ 9,77 đến 44,19 mg/kg. Tại cột C1 dao động từ $9,77 \div 37,40$ mg/kg, trung bình 20,60 mg/kg. Tại cột C2 dao động từ $17,71 \div 44,19$ mg/kg, trung bình 34,29 mg/kg (Bảng 3.4, Hình 3.14).

Hàm lượng Pb dao động từ 11,01 đến 38,01 mg/kg. Tại cột C1 dao động từ 11,01 đến 28,51 mg/kg, trung bình 17,40 mg/kg. Tại cột C2 dao động từ $19,76 \div 38,01$ mg/kg, trung bình 27,92 mg/kg (Bảng 3.4, Hình 3.14).

Hàm lượng Cu dao động $6,96 \div 27,87$ mg/kg. Tại cột C1 dao động $6,96 \div 23,24$ mg/kg, trung bình 14,00 mg/kg. Ở cột C2 có hàm lượng trong khoảng 12,26 - 27,87 mg/kg, trung bình 17,84 mg/kg (Bảng 3.4, Hình 3.14).

Hàm lượng As trong khoảng $5,09 \div 29,99$ mg/kg. Ở cột C1 dao động từ $5,09 \div 21,82$ mg/kg, trung bình 12,49 mg/kg. Ở cột C2 dao động từ $12,47 \div 29,99$ mg/kg, trung bình 20,10 mg/kg (Bảng 3.4, Hình 3.14).

Hàm lượng Ni dao động từ 5,19 đến 21,03 mg/kg. Tại cột C1 dao động từ $5,19 \div 15,91$ mg/kg, trung bình 9,22 mg/kg. Tại cột C2 dao động từ 7,80 đến 21,03 mg/kg và trung bình 16,18 mg/kg (Bảng 3.4, Hình 3.6).

Hàm lượng Co dao động từ 2,76 đến 13,35 mg/kg. Ở cột C1 dao động $2,76 \div 8,86$ mg/kg, trung bình 5,33 mg/kg. Ở cột C2 dao động từ 5,18 đến 13,35 mg/kg, trung bình 10,50 mg/kg (Bảng 3.4, Hình 3.14).

Hàm lượng Mo dao động từ $0,12 \div 2,52$ mg/kg. Ở cột C1 dao động $0,12 \div 0,79$ mg/kg, trung bình 0,34 mg/kg. Ở cột C2 dao động 0,47 đến 2,52 mg/kg, trung bình 1,33 mg/kg (Bảng 3.4, Hình 3.14).

Hàm lượng Cd dao động từ $0,01 \div 0,22$ mg/kg. Ở cột C1 dao động từ $0,01 \div 0,22$ mg/kg, trung bình 0,09 mg/kg. Ở cột C2 dao động 0,01 - 0,18 mg/kg, trung bình 0,09 mg/kg (Bảng 3.4, Hình 3.14).

Ở cột C1 chia thành ba giai đoạn: trước năm 1961, $1961 \div 2008$ và $2008 \div 2019$ (Hình 3.14). Hàm lượng kim loại nặng cao nhất phân bố trước năm 1961 (36 ÷ 80 cm) có thể liên quan đến nguồn phát thải mạnh từ các hoạt động công nghiệp, khai khoáng hoặc tác động tự nhiên (xói mòn, phong hóa đá chứa kim loại).

Hàm lượng giữa năm 1961 và 2008 (15 ÷ 36 cm) thấp hơn giai đoạn trước 1961 nhưng tăng nhẹ theo thời gian cho thấy có thể có sự thay đổi trong nguồn cung kim loại (giảm phát thải, kiểm soát môi trường hoặc thay đổi chế độ lắng đọng).

Tuy nhiên, hàm lượng kim loại lại có xu hướng tăng nhẹ theo thời gian trong giai đoạn này, có thể do sự phát triển công nghiệp và đô thị hóa gia tăng.

Hàm lượng kim loại nặng giai đoạn 2008–2019 ($0 \div 15$ cm) giảm theo thời gian cho thấy có thể có sự cải thiện về kiểm soát ô nhiễm môi trường. Có thể liên quan đến các chính sách giảm phát thải công nghiệp, kiểm soát chất thải và thay đổi nguồn cung cấp trầm tích (giảm lượng phù sa mang kim loại do xây dựng đập, thay đổi dòng chảy).

So sánh với ngưỡng ISQG, ở cột C1, hàm lượng As cao hơn ISQG (7,2 mg/kg), Cu ở độ sâu $36 \div 80$ cm cao hơn ISQG (18,7 mg/kg) cho thấy có thể có nguồn phát thải As lâu dài vào hệ thống trầm tích. Một vài giá trị cao của Cu vượt ngưỡng ISQG, có thể do hoạt động khai thác, công nghiệp hoặc nông nghiệp trong một số giai đoạn. Còn lại các kim loại nặng khác có hàm lượng thấp hơn ISQG hoặc không có ngưỡng tiêu chuẩn.

➤ Ở cột C2:

Ở cột C2 chia ba thời kỳ: trước năm 1944, $1944 \div 1996$ và $1996 \div 2019$ (Hình 3.14). Trước năm 1944, hàm lượng kim loại nặng tăng theo thời gian có thể do ảnh hưởng của các hoạt động khai khoáng, công nghiệp hoặc sự thay đổi trong dòng chảy và bồi lắng trầm tích. Giữa năm 1944 và 1996, hàm lượng giảm dần có thể do giảm phát thải từ nguồn nhân tạo (ví dụ: chuyển đổi công nghệ công nghiệp, thay đổi chính sách môi trường). Sự pha loãng do lắng đọng trầm tích sạch hơn từ sông hoặc biển. Giảm tốc độ lắng đọng kim loại do thay đổi điều kiện môi trường. Năm $1996 \div 2019$, kim loại nặng tăng theo thời gian có thể liên quan đến gia tăng đô thị hóa và công nghiệp hóa, đặc biệt là các nguồn ô nhiễm từ hoạt động sản xuất, giao thông và xả thải. Biến đổi dòng chảy và bồi lắng trầm tích, có thể do xây dựng công trình thủy lợi, cảng biển hoặc thay đổi dòng chảy sông. Tích lũy kim loại từ các nguồn thải mới như chất thải công nghiệp hoặc hoạt động nuôi trồng thủy sản.

So sánh với ngưỡng ISQG, ở cột C2, hàm lượng Cu, Pb và As cao hơn ISQG ở một số lớp trước năm 1944; từ 1944 đến 1996 chỉ có As là cao hơn mức ISQG. Giai đoạn $1996 \div 2019$, chỉ có As và Cu ở lớp trên cùng vượt mức ISQG. Cả trầm tích tầng mặt và cột trầm tích đều không chứa kim loại nặng vượt quá mức PEL (Bảng 3.4).

Nhìn chung, xu hướng biến động của kim loại nặng trong các cột C1 và C2 cho thấy sự khác biệt nội vùng đáng chú ý. Trong khi cột C1 thể hiện xu hướng giảm hàm lượng kim loại nặng theo thời gian – có thể do giảm tải hoạt động công nghiệp hoặc thay đổi về thủy văn – thì cột C2 lại thể hiện xu hướng gia tăng rõ rệt của Cu, Pb, Zn, Cr, Co, Ni và Mn trong giai đoạn 1996–2019. Điều này phản ánh sự

gia tăng các tác động nhân sinh tại khu vực này, có thể liên quan đến các hoạt động phát triển đô thị, nông nghiệp, giao thông và vận tải biển. Sự đối lập về xu thế giữa hai cột trầm tích cùng khu vực là một đặc điểm đáng chú ý, phản ánh đúng tính chất không đồng đều về mức độ ảnh hưởng của con người trong cùng một vùng biển ven bờ Móng Cái.

3.3.3. So sánh hàm lượng kim loại nặng giữa vùng biển ven bờ Móng Cái với các khu vực khác

So sánh với các vùng biển ven bờ lân cận như Tiên Yên [122], Cửa Ông [67], Cửa Cấm [65] thì kim loại nặng trong tầng mặt khu vực biển ven bờ Móng Cái có hàm lượng thấp hơn. Ở cột C1 chỉ có Zn, Mn là cao hơn ở Cửa Ông. Ở cột C2, hàm lượng Pb, Cd, As, Cr, Co, Ni, Mn, V cao hơn trong khu vực Tiên Yên, còn lại Cu, Zn, Mo có hàm lượng thấp; hàm lượng Pb, Zn, Cr, Co, Fe, Mn cao hơn ở Cửa Ông, còn lại Cu, As thấp hơn; chỉ có Fe ở cột C2 cao hơn ở Cửa Cấm trong khi các kim loại nặng khác thấp hơn (Bảng 3.5). Xung quanh Cửa Ông, Cửa Cấm có tác động do con người (khai thác than và tuyển than ở Cửa Ông, các khu công nghiệp ở Cửa Cấm) (Bảng 3.5). Điều này cho thấy tác động của con người lên môi trường ven biển khá lớn do sự phát triển kinh tế ở vùng lân cận diễn ra mạnh mẽ trong khi ở Móng Cái ít hơn.

So vùng biển ven bờ Móng Cái với các sông lớn và nguồn xả công nghiệp từ nội địa nhiều như cửa sông Hồng [123], ven biển Thanh Hóa [60], cửa sông Cái (Nha Trang) [124] và sông Đồng Nai [125], những vùng cửa sông và ven bờ này là những khu vực tiếp nhận các con sông lớn và mang nhiều vật chất từ lục địa ra biển, thì kim loại nặng ở khu vực Móng Cái thấp hơn các khu vực trên, không chỉ nguồn cung cấp từ các sông, các tỉnh ven biển nơi có các cửa sông như Thái Bình, Nam Định ở cửa sông Hồng, Thanh Hóa tại cửa Hội, Nha Trang tại cửa sông Cái, Thành phố Hồ Chí Minh và các tỉnh Biên Hòa tại cửa sông Đồng Nai, nơi công nghiệp phát triển rất nhanh thời gian gần đây (Bảng 3.5). Điều này cho thấy nguồn cung kim loại nặng từ lục địa ra biển nhiều hơn so với Móng Cái, và ven bờ Móng Cái hiện chưa phải là điểm nóng về ô nhiễm kim loại nặng từ sông ngòi nội địa.

Tóm lại, dựa trên kết quả so sánh hàm lượng kim loại nặng vùng biển ở Việt Nam với ven bờ Móng Cái cho thấy môi trường trầm tích vùng biển ven bờ Móng Cái hiện nay còn khá nguyên vẹn, mức độ tích lũy kim loại nặng còn thấp hơn nhiều khu vực trong nước. Tuy nhiên, một số dấu hiệu gia tăng theo thời gian ở lớp trầm tích gần mặt ở cột C2 cảnh báo cần theo dõi và quản lý chặt chẽ trong bối cảnh phát triển kinh tế, thương mại, công nghiệp, giao thương qua biên giới tại khu vực này đang tăng nhanh.

Bảng 3.5. So sánh hàm lượng kim loại nặng ở vùng biển ven bờ Móng Cái với các khu vực khác

TT	Khu vực	Cu	Pb	Zn	Cd	As	Cr	Co	Ni	Fe	Mn	Mo	V	Tài liệu tham khảo
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	
1	Tầng mặt	4,61	7,83	18,82	0,04	4,19	7,49	2,62	3,33	0,78	121,00	0,06	8,69	Nghiên cứu này
2	Cột C1	14,00	17,40	41,35	0,09	12,49	20,60	5,33	9,22	2,54	118,52	0,34	30,73	
3	Cột C2	17,84	27,92	56,42	0,09	20,10	34,29	10,50	16,18	5,37	289,00	1,33	43,22	
4	Vịnh Tiên Yên	24,70	25,00	99,20	0,08	17,10	28,60	6,30	15,70	-	215,40	3,00	25,50	[122]
5	Bờ biển Cửa Ông	20,00	16,00	40,00	0,09	26,00	27,00	6,00	-	1,30	108,00	-	-	[67]
6	Cửa sông Cửa Cẩm	82,00	92,00	178,00	-	42,00	90,00	38,00	-	3,62	827,00	-	-	[65]
7	Cửa sông Hồng	77,35	80,22	132,29	0,44	-	68,58	17,83	-	-	-	-	-	[123]
8	Bờ biển Thanh Hóa	56,50	66,80	142,40	0,20	24,70	52,30	20,00	53,00	4,98	1167,30	0,40	58,20	[60]
9	Cửa Sông Cái (Nha Trang)	36,80	55,20	85,60	0,10	15,20	61,50	7,70	-	3,10	400,00	2,60	-	[124]
10	Cửa sông Đồng Nai	27,00	21,00	92,00	0,10	-	99,00	19,60	-	4,72	300,00	-	-	[125]

3.4. Đặc điểm phân bố và tích lũy PAHs trong trầm tích

3.4.1. Đặc điểm phân bố và tích lũy

Hàm lượng PAHs trong cột trầm tích không có hợp chất nào hiện diện đầy đủ trong tất cả các lớp, ngoại trừ acenaphthalene là hợp chất có nhiều nhất ở C1 và C2 có thể do nguồn thải thay đổi theo thời gian hoặc bị phân hủy. PAHs dễ bị phân hủy sinh học hoặc quang hóa, đặc biệt là các hợp chất nhẹ (2-3 vòng), dẫn đến việc một số hợp chất không tồn tại đầy đủ trong tất cả các lớp. Acenaphthalene có thể là hợp chất ổn định hơn hoặc có nguồn cung cấp liên tục, nên nó xuất hiện nhiều nhất.

Hàm lượng naphthalene (NAP), ở cột C1 từ KPH đến 2,21 ng/g và trung bình 0,60 ng/g, ở cột C2 NAP dao động từ KPH ÷ 7,59 ng/g và trung bình là 3,27 ng/g. Ở cột C1, hàm lượng NAP cao hơn phân bố ở các lớp 29 ÷ 32 cm và 47 ÷ 50 cm, các lớp còn lại có hàm lượng thấp và không phát hiện (KPH). Ở cột C2, hàm lượng NAP cao phân bố ở lớp mặt (0 ÷ 2 cm), tiếp đến ở các lớp 8-10 cm và 12 ÷ 14 cm, thấp hơn ở các lớp 4 ÷ 6 cm và 16 ÷ 18 cm, các lớp còn lại không phát hiện (Bảng 3.6).

Hàm lượng acenaphthalene (ACE), ở C1 có hàm lượng từ KPH ÷ 9,17 ng/g và trung bình 4,33 ng/g. Ở cột C2 có hàm lượng ACE dao động từ 4,67 ÷ 45,14 ng/g và trung bình là 23,26 ng/g. Cột C1, chỉ ở độ sâu 23 ÷ 26 cm có giá trị không phát hiện còn lại ACE đều có mặt. Cột C2, ACE xuất hiện trong hầu hết các lớp (Bảng 3.6).

Hàm lượng fluorene (FLU), ở cột C1 có hàm lượng từ KPH ÷ 3,43 ng/g và trung bình 1,18 ng/g, ở cột C2 FLU dao động từ KPH ÷ 3,17 ng/g và trung bình là 0,40 ng/g. Ở cột C1, FLU xuất hiện lớp ở các lớp 0-2 cm, 29 ÷ 32 cm và 47 ÷ 50 cm trong khi ở cột C2 xuất hiện duy nhất ở lớp 4 ÷ 6 cm (Bảng 3.6).

Hàm lượng phenanthrene (PHE), ở cột C1 từ KPH ÷ 1,00 ng/g và trung bình 0,14 ng/g, ở cột C2 từ KPH ÷ 0,60 ng/g và trung bình 0,08 ng/g. Nhìn chung tại 2 cột C1 và C2 PHE chỉ xuất hiện ở mỗi 1 lớp mặt (C1) và 8 ÷ 10 cm (C2), các lớp còn lại không phát hiện được (Bảng 3.6).

Hàm lượng anthracene (ANT), ở cột C1 từ KPH ÷ 32,60 ng/g và trung bình 11,51 ng/g, ở cột C2 từ KPH ÷ 59,80 ng/g và trung bình 7,65 ng/g. ANT xuất hiện ở C1 ở hầu hết các lớp ngoại trừ lớp 12 ÷ 14 cm, trong khi C2 chỉ xuất hiện ở lớp 4 ÷ 6 cm và 8 ÷ 10 cm (Bảng 3.6).

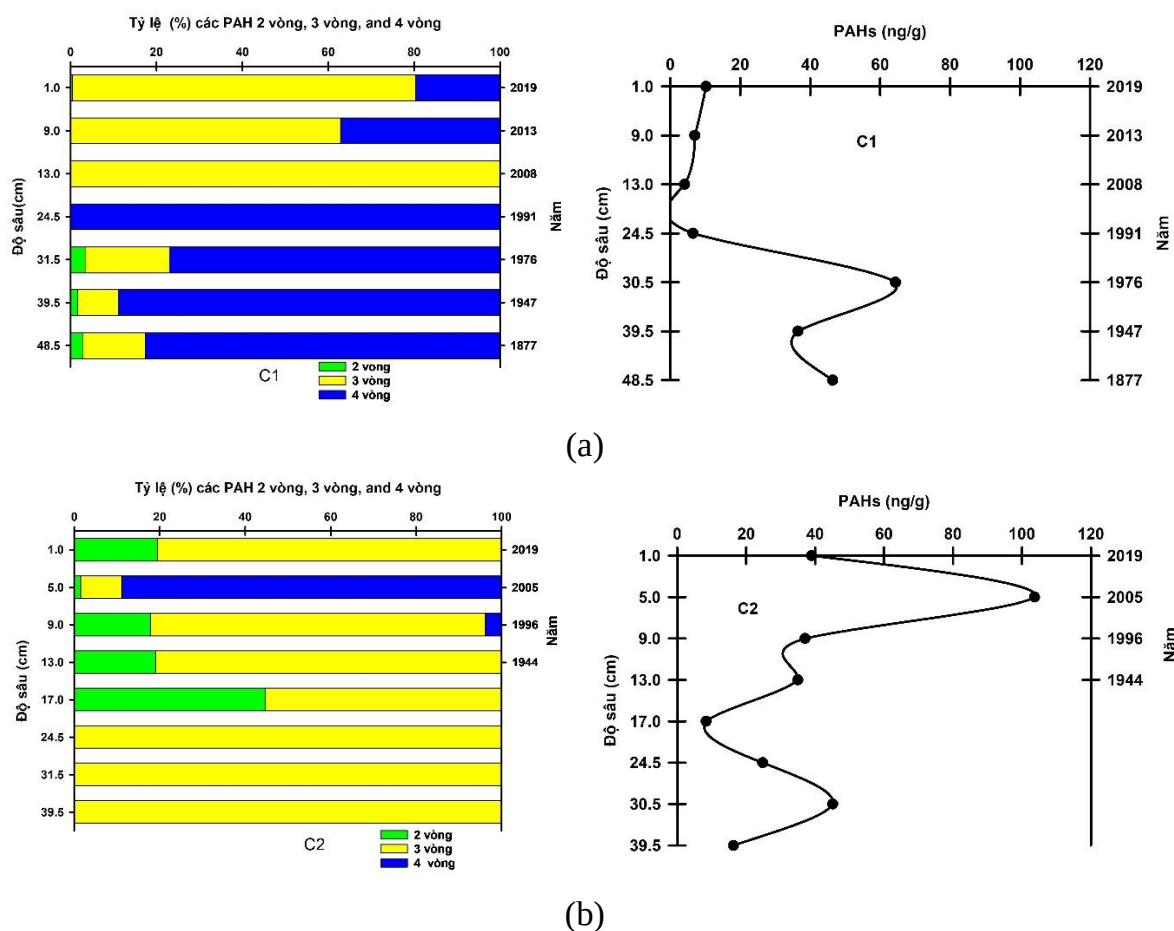
Bảng 3.6. Hàm lượng các PAHs trong cột trầm tích

TT	Cột	Độ sâu (cm)	Năm	NAP (ng/g)	ACE (ng/g)	FLU (ng/g)	PHE (ng/g)	ANT (ng/g)	FLR (ng/g)	PY (ng/g)	Tổng PAHs (ng/g)
1	C1	0÷2	2019	0,04	4,73	2,48	1,00	1,3	0,71	KPH	10,2
2		8÷10	2013	KPH	4,40	KPH	KPH	2,6	KPH	KPH	7,0
3		12÷14	2008	KPH	4,11	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	4,1
4		23÷26	1991	KPH	KPH	KPH	KPH	2,3	2,61	1,55	6,5
5		29÷32	1976	2,21	9,17	3,43	KPH	32,6	9,70	7,25	64,4
6		38÷41	1947	0,61	3,45	KPH	KPH	15,0	10,26	7,18	36,5
7		47÷50	1877	1,32	4,43	2,33	KPH	26,8	5,88	5,67	46,4
8	C2	0÷2	2019	7,59	31,45	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	39,0
9		4÷6	2005	1,50	6,89	3,17	KPH	59,8	21,31	11,09	103,7
10		8÷10	1996	6,60	28,55	KPH	0,60	1,4	KPH	KPH	37,1
11		12÷14	1944	6,68	28,32	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	35,0
12		16÷18	-	3,78	4,67	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	8,4
13		23÷26	-	KPH	24,77	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	24,8
14		29÷32	-	KPH	45,14	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	45,1
15		38÷41	-	KPH	16,26	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH
Nhỏ nhất C1				KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH
Lớn nhất C1				2,21	9,17	3,43	1,00	32,60	10,26	7,25	64,4
Trung bình C1				0,60	4,33	1,18	0,14	11,51	4,17	3,09	25,0
Nhỏ nhất C2				KPH	4,67	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	8,5
Lớn nhất C2				7,59	45,14	3,17	0,60	59,80	21,31	11,09	103,8
Trung bình C2				3,27	23,26	0,40	0,08	7,65	2,66	1,39	38,7
ISQGs				34,6	6,71	21,2	86,7	46,9	113	153	
Chỉ số RQ cột C1				0,02	0,64	0,06	0,00	0,25	0,04	0,02	
Chỉ số RQ cột C2				0,09	3,47	0,02	0,00	0,16	0,02	0,01	

NAP-Naphthalene; ACE-Acenaphthalene; FLU-Fluorene; PHE-Phenanthrene; ANT-Anthracene; FLR-Fluoranthrene; PY-Pyrene; KPH–không phát hiện

Hàm lượng fluoranthene (FLR), ở cột C1 từ KPH ÷ 10,26 ng/g và trung bình 4,17 ng/g, ở cột C2 từ KPH ÷ 21,31 ng/g và trung bình 2,66 ng/g. FLR xuất hiện ở cột C1 ở 5/7 lớp, trong khi ở cột C2 chỉ xuất hiện ở lớp 4 ÷ 6 cm còn lại là không phát hiện (KPH) (Bảng 3.6).

Hàm lượng pyrene (PY), ở cột C1 từ KPH ÷ 7,25 ng/g và trung bình 3,09 ng/g (Bảng 3.6), ở cột C2 dao động trong khoảng KPH ÷ 11,09 ng/g và trung bình là 1,39 ng/g. PY chỉ xuất hiện ở các lớp dưới lớp mặt 23 ÷ 26, 29 ÷ 32, 38 ÷ 41, 47 ÷ 50 cm (C1), trong khi C2 chỉ xuất hiện ở 4 ÷ 6 cm (Bảng 3.6).



Hình 3.15. Sự phân bố PAHs trong cột trầm tích

Các hợp chất PAHs phân loại theo cấu trúc vòng, 2 vòng gồm NAP; 3 vòng là ACE, FLU và PHE; 4 Vòng là ANT, FLR và PY. Ở C1, ở độ sâu 0 ÷ 14 cm từ năm 2008 đến năm 2019 chủ yếu có 3 vòng (ACE, FLU và PHE) cho thấy nguồn ô nhiễm gần đây chủ yếu đến từ dầu mỏ hoặc đốt cháy nhiên liệu ở nhiệt độ thấp (giao thông, sinh hoạt); ở độ sâu 23-50cm từ năm 1877 đến năm 1991 chủ yếu có 4 vòng (ANT, FLR và PY) (Hình 3.15a) cho thấy nguồn PAHs cổ hơn chủ yếu đốt cháy ở nhiệt độ cao, có thể liên quan đến công nghiệp hóa hoặc công nghiệp đốt nhiên liệu lớn. Ở C2, 3 vòng chiếm ưu thế ở hầu hết các lớp phản ánh nguồn gốc dầu mỏ hoặc đốt cháy ở nhiệt độ thấp, 4 vòng chiếm ưu thế ở mức 4 ÷ 6 cm có thể liên quan đến sự kiện ô nhiễm cục bộ hoặc tăng

cường hoạt động công nghiệp trong thời gian tương ứng, 2 vòng (NAP) chiếm ưu thế ở $0 \div 18$ cm (Hình 3.15b), dễ bay hơi và phân hủy nhanh nhưng lại xuất hiện nhiều ở lớp bề mặt cho thấy hoạt động ô nhiễm từ nguồn dầu mỏ gần đây có thể mạnh hơn ở khu vực này. Có thể nói, các hợp chất PAHs ở cả cột trầm tích C1 và C2 chủ yếu có dạng $3 \div 4$ vòng. Mức độ bám dính vào hạt trầm tích và phân hủy chậm nên chúng vẫn còn tồn tại ở các lớp trầm tích sâu.

Nhìn chung, kết quả phân tích PAHs (Bảng 3.6) hoàn toàn phù hợp với phương pháp GC/MS đã áp dụng, đảm bảo độ chính xác, độ nhạy và phù hợp với mục tiêu đánh giá ô nhiễm PAHs trong trầm tích khu vực ven biển Móng Cái. Kết quả cho thấy có sự phân bố nồng độ rõ rệt theo chiều sâu trầm tích (từ 0–2 cm đến 47–50 cm), tương ứng với các mốc niên đại khác nhau (2019 đến 1877). Các mẫu có giá trị KPH (Không phát hiện) ở nhiều lớp sâu, điều này là bình thường vì PAHs có xu hướng tích tụ ở tầng mặt do nguồn thải hiện đại (giao thông, công nghiệp, đốt sinh khối, v.v.). Giá trị PAHs cao nhất ở tầng mặt và các lớp gần hiện đại phản ánh đúng xu hướng gia tăng phát thải PAHs trong thế kỷ XX–XXI, phù hợp để đánh giá sự biến động theo thời gian và truy vết lịch sử ô nhiễm hữu cơ tại khu vực biển ven bờ Móng Cái – nơi có sự giao thoa giữa nguồn thải nông nghiệp, sinh hoạt và giao thông đường biển.

3.4.2. So sánh hàm lượng PAHs giữa vùng biển ven bờ Móng Cái với các khu vực khác

Ngày nay, sự tác động của con người đến môi trường đang khiến cho sự tích tụ các chất ô nhiễm ngày càng gia tăng ở các vùng biển ven bờ. Hàm lượng PAHs ở ven biển Móng Cái ở mức thấp – phản ánh môi trường chưa bị tác động mạnh. Cụ thể:

- Hàm lượng PAHs ở vùng biển ven bờ Móng Cái thấp hơn ở ven biển Đồng Rui (Bảng 3.7), do chủ yếu Đồng Rui nằm rất gần các nhà máy khai thác than và nhiệt điện, chứng minh tác động trực tiếp của công nghiệp năng lượng đến môi trường ven biển, nguồn gốc PAHs ở Đồng Rui là do đốt nhiên liệu [126].

- So với các đầm phá ven biển miền Trung Việt Nam, hàm lượng PAHs ở Móng Cái thấp hơn (Bảng 3.7). Ở đầm phá ven biển miền Trung có ba nguồn PAH bao gồm nguồn đốt (pyrogenic), nguồn tự nhiên (petrogenic) và hỗn hợp (mixed) trong đó nguồn tự nhiên chiếm đa số [127], cho thấy yếu tố địa chất, thủy văn và môi trường tự nhiên cũng góp phần vào sự tích tụ PAHs, ngoài yếu tố con người.

- Vùng Móng cái so với phía bắc Vịnh Bắc Bộ thuộc Trung Quốc [128], hàm lượng PAHs ở khu vực Móng Cái thấp hơn. Trầm tích tầng mặt phía Trung Quốc dao động từ 3,01 đến 388,0 ng/g và cột trầm tích từ 10,5 - 87,1 ng/g (Bảng 3.7), PAHs có nguồn gốc từ quá trình đốt dầu mỏ và đốt sinh khối.

- So với vùng biển Malaysia, eo biển Klang [17] nơi có hoạt động cảng biển mạnh mẽ, và ngoài khơi Terengganu [129] nơi xa các hoạt động phát triển của con người, eo

biển Klang có hàm lượng PAH cao hơn Móng Cái nhiều lần, trong khi ngoài khơi Terengganu thì thấp hơn so với vùng Móng Cái (Bảng 3.7).

Bảng 3.7. So sánh hàm lượng PAHs giữa vùng biển ven bờ Móng Cái với các khu vực khác

TT	Khu vực	Số lượng PAHs	Σ PAHs (ng/g) (nhỏ nhất-lớn nhất; trung bình)	Tài liệu tham khảo
1	C1	7	4,1 ÷ 64,4; 25,0	Nghiên cứu này
2	C2	7	8,45 ÷ 103,76; 38,70	Nghiên cứu này
3	Đồng Rui	16	522,1 ÷ 1405,1; 881,7	[126]
4	Đầm phá miền Trung Việt Nam	16	95 ÷ 465;	[127]
5	Vịnh Qinzhou và Sanniang	15	3,01 ÷ 388; 95,5	[128]
6	Vịnh Qinzhou và Sanniang (cột khoan)	15	10,5 ÷ 87,1; 41,1	[128]
7	Bờ biển Malaysia			
7.1	Eo biển Klang	16	100,3 ÷ 3.446,9; 994,02	[17]
7.2	Ngoài khơi bờ biển Terengganu	17	5,45 ÷ 27,7;	[129]
8	Vịnh Jakarta, Indonesia	15	257 ÷ 1.511; 1.400	[39]
9	Vịnh Tokyo, Japan	15	1.372 ÷ 1.615; 661	
10	Bờ biển Thái Lan	17	6 ÷ 228; 50	[40]
11	Bờ biển Hàn Quốc			
11.1	Bờ biển Mokpo	16	4,79 ÷ 511; 118	[42]
11.2	Sông và bờ biển thành phố Ulsan	16	207 ÷ 5.306; 722	[41]
12	Bờ biển Ấn Độ			
12.1	Bờ biển Bhavnagar	16	5,02 ÷ 981,18; 345,00	[43]
12.2	Rừng ngập mặn Sundarban	16	132 ÷ 2.938; 634	[45]
12.3	Cửa sông Hugli	19	25 ÷ 1.081; 270	[44]
13	Đảo Unguja, Tanzania	6	0 ÷ 23;12	[130]

So sánh với Vịnh Tokyo của Nhật Bản và Vịnh Jakarta của Indonesia [39], là 2 vịnh lớn với mật độ dân số cao ở các đô thị lớn xung quanh vịnh với nhiều hoạt động nhân sinh nên cao hơn nhiều lần so với Móng Cái. So với bờ biển Thái Lan [40], khu vực Móng Cái thấp hơn.

So với Hàn Quốc như bờ sông và bờ biển thành phố Ulsan [41], bờ biển Mokpo [42] đều có hàm lượng cao hơn so với ven bờ Móng Cái một vài lần, bờ biển Mokpo và Ulsan là những vùng có hoạt động cảng biển và hàng hải lớn của Hàn Quốc nên tác động nhiều lần đến trầm tích.

So với bờ biển Ấn Độ, bờ biển Bhavnagar [43], rừng ngập mặn Sundarban [45], cửa sông Hugli [44] đều cao hơn Móng Cái vài lần, xung quanh các bờ biển của Ấn Độ có các hoạt động công nghiệp ảnh hưởng đến.

So sánh với đảo Unguja, Tanzania [130], hàm lượng thấp hơn so với ven bờ Móng Cái, đảo Unguja ở xa bờ và ít chịu ảnh hưởng nhân sinh, trong khi ở Móng Cái gần các cửa sông và hoạt động nhân sinh nhiều hơn.

Kết quả so sánh hàm lượng PAHs tại khu vực vùng biển ven bờ Móng Cái với nhiều khu vực khác trong khu vực và trên thế giới mang lại những ý nghĩa sâu sắc, giúp đánh giá khách quan mức độ ô nhiễm hữu cơ cũng như tác động của các hoạt động nhân sinh đến môi trường trầm tích. Cụ thể:

- Hàm lượng PAHs tại Móng Cái ở mức thấp – phản ánh môi trường ven biển tương đối sạch. Hầu hết các so sánh đều cho thấy hàm lượng PAHs tại Móng Cái thấp hơn đáng kể so với các khu vực đô thị và công nghiệp lớn như Vịnh Bắc Bộ (Trung Quốc), eo biển Klang (Malaysia), vịnh Jakarta, vịnh Tokyo, bờ biển Hàn Quốc và Ấn Độ. Điều này phản ánh rằng Móng Cái chưa bị tác động mạnh từ hoạt động công nghiệp nặng và đô thị hóa quy mô lớn; các nguồn phát thải PAHs (đặc biệt từ đốt dầu mỏ, sinh khối, giao thông, công nghiệp) hiện tại còn hạn chế về quy mô và tần suất.

- So sánh với các khu vực châu Á và quốc tế cho thấy PAHs là chỉ báo nhạy cảm với mức độ phát triển. Eo biển Klang, Tokyo, Jakarta: Mức PAHs cao phản ánh rõ nét tác động của cảng biển, giao thông đường thủy, đô thị hóa và công nghiệp nặng.

Bờ biển Hàn Quốc và Ấn Độ: Tương tự, sự hiện diện của các khu công nghiệp lớn, cảng biển, phá dỡ tàu... dẫn đến sự tích tụ PAHs đáng kể trong trầm tích. Đảo Unguja (Tanzania) có hàm lượng thấp hơn Móng Cái – cho thấy các vùng ven biển chưa phát triển hoặc cách xa đất liền có mức PAHs cực thấp, làm nổi bật mức độ can thiệp của con người tại Móng Cái hiện nay tuy chưa cao nhưng đã có dấu hiệu.

- Nguồn gốc PAHs chủ yếu ở các vùng so sánh là từ quá trình đốt nhiên liệu hóa thạch và sinh khối. Ở Đồng Rui, Klang, Trung Quốc, Hàn Quốc, Ấn Độ, nguồn

PAHs chủ yếu đến từ đốt nhiên liệu (pyrogenic) và dầu mỏ (petrogenic). Một số vùng như đầm phá miền Trung còn có sự đóng góp của nguồn tự nhiên, cho thấy địa chất và sinh thái vùng cũng có ảnh hưởng. Kết quả cho thấy, các khu vực phát triển công nghiệp, giao thông và dân cư đông đúc luôn gắn liền với hàm lượng PAHs cao – là một xu thế rõ ràng.

Nhìn chung, kết quả so sánh quốc tế cho thấy vùng biển ven bờ Móng Cái hiện nay có hàm lượng PAHs tương đối thấp so với nhiều khu vực phát triển trong khu vực châu Á và thế giới, phản ánh một môi trường ven biển chưa bị ô nhiễm PAHs nghiêm trọng. Tuy nhiên, trong bối cảnh phát triển nhanh của thương mại, cảng biển và đô thị, cần có chiến lược giám sát và quản lý PAHs để duy trì chất lượng môi trường và phòng ngừa ô nhiễm trong tương lai.

3.5. Đặc điểm phân bố và tích lũy OCPs trong trầm tích

3.5.1. Đặc điểm phân bố và tích lũy

Nhóm BHC gồm có b-BHC, d-BHC và g-BHC, chúng có mặt hầu hết các lớp trong cột C1 và lớp mặt và gần mặt trong cột C2 (Bảng 3.8).

+ Hàm lượng b-BHC, chủ yếu tập trung ở cột C1, trong khi ở C2 chỉ phân bố ở lớp gần mặt ($4 \div 6$ cm). Trong cột C1 hàm lượng b-BHC dao động $2,5 \div 41,2$ ng/g, và trung bình 13,03 ng/g. Trong cột C2 chỉ xuất hiện ở lớp $4 \div 6$ cm với hàm lượng 28,1 ng/g, còn lại 7 lớp không phát hiện.

+ Hàm lượng d-BHC chỉ xuất hiện ở cột C1 ở lớp $8 \div 10$ cm, trong khi các lớp các lớp khác không phát hiện. Ở cột C2, không phát hiện ở tất cả các lớp.

+ Hàm lượng Lindane (g-BHC), vẫn còn xuất hiện ở lớp mặt và gần lớp mặt ở cả 2 cột C1 và C2. Ở C1 hàm lượng g-BHC dao động từ KPH đến 15,70 ng/g và trung bình 4,27 ng/g, ở cột C2 chỉ xuất hiện ở lớp mặt, hàm lượng từ KPH đến 34,50 ng/g, trung bình 4,31 ng/g.

Các hợp chất nhóm BHC (b-BHC, d-BHC và lindane) phổ biến trong nhóm là b-BHC và lindane, trong khi d-BHC không phổ biến. Ở cột C1, hàm lượng BHC cao hơn từ $0 \div 14$ cm so với từ $23 \div 50$ cm. Ở cột C2, BHC chỉ xuất hiện ở các lớp $4 \div 6$ cm và $0 \div 2$ cm và không xuất hiện ở các lớp sâu hơn.

Nhìn chung, sự xuất hiện chủ yếu ở lớp mặt và gần mặt (đặc biệt là b-BHC và lindane) tại cả hai cột C1 và C2 cho thấy nguồn ô nhiễm BHC còn tương đối mới, có thể do nguồn phát thải gần đây từ nông nghiệp hoặc dòng chảy từ đất liền. b-BHC có mặt trong hầu hết các lớp của C1, hàm lượng trung bình tương đối cao, cho thấy sự tích lũy lâu dài ở khu vực này, có thể kéo dài nhiều năm. d-BHC không phổ biến, chỉ xuất hiện ở một lớp duy nhất trong cột C1, cho thấy hoặc là nó ít được sử dụng hơn, hoặc dễ phân hủy hơn. g-BHC (Lindane) – dạng BHC phổ biến và độc tính cao – vẫn còn hiện diện ở lớp mặt, đặc biệt là ở C2 với hàm lượng cao, điều này cảnh báo khả

năng ô nhiễm mới đang diễn ra. BHC xuất hiện rõ ở lớp mặt và gần mặt phản ánh nguồn ô nhiễm mới hoặc liên tục, đặc biệt tại cột C2 (ven biển gần cửa sông, tiếp nhận dòng chảy từ đất liền).

Nhóm DDT gồm 5 loại: o,p' DDD, p,p' DDT, o,p' DDT, p,p' DDE, o,p' DDE chúng có mặt trong cả 2 cột, trong cột C1 phân bố ở hầu hết các lớp, trong cột C2 nhóm DDT vắng mặt ở các lớp 13 ÷ 15 cm, 16 ÷ 18 cm, và cao ở cuối cột trầm tích, các hợp chất cụ thể biến động:

+ Hàm lượng o,p' DDD dao động từ KPH đến 184,8 ng/g, ở cột C1 dao động từ 1,0 ÷ 184,8 ng/g và trung bình 58,66 ng/g, ở cột C2 dao động từ KPH ÷ 64,50 ng/kg và trung bình 21,33 ng/g.

+ Hàm lượng p,p' DDT dao động từ KPH đến 258,20 ng/g. Ở cột C1 dao động từ KPH đến 56,90 ng/g và trung bình 8,13 ng/g. Ở cột C2 dao động từ KPH đến 258,20 ng/g, trung bình 50,33 ng/g. Ở cột C1 xuất hiện ở tầng mặt với hàm lượng 56,9 ng/g, trong khi ở cột C2 xuất hiện ở cuối cột trầm tích ở các độ sâu 23 ÷ 26 cm, 29 ÷ 32 cm và 38 ÷ 41 cm.

+ Hàm lượng o,p' DDT chỉ xuất hiện ở lớp mặt có hàm lượng 4,0 ng/g, ở cột C1, các lớp còn lại KPH. Ở cột C2 là KPH phân bố ở lớp mặt và cuối cột.

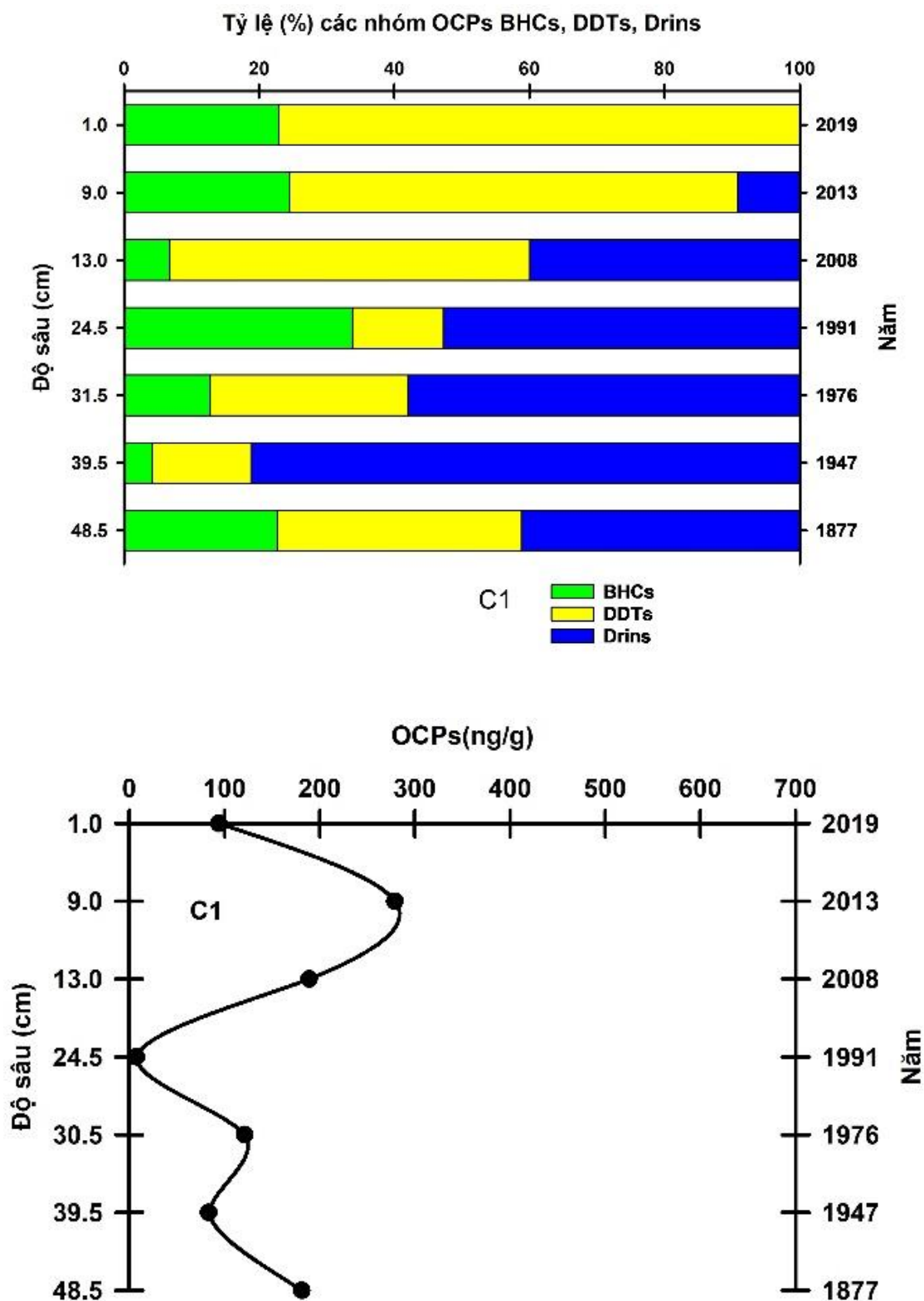
+ Hàm lượng p,p' DDE hầu như không phát hiện ở cột C1 chỉ có lớp đáy có hàm lượng thấp. Ở cột C2, hàm lượng ở các lớp giữa (23 ÷ 26 cm) và (29 ÷ 32 cm) hàm lượng cao trong khi ở mặt và đáy là KPH.

+ Hợp chất o,p' DDE chỉ xuất hiện trong cột C2, ở 3 lớp gần cuối cột trầm tích (23 ÷ 26 cm, 29 ÷ 32 cm và 38 ÷ 41 cm).

+ Tổng hàm lượng DDT trong cột C1 từ 23 ÷ 26 cm đến 0 ÷ 2 cm trung bình là 119,3 ng/g, cao hơn ở độ sâu từ 29 ÷ 50 cm trung bình là 28,52 ng/g khô. DDT chỉ xuất hiện ở lớp trầm tích bề mặt (0 ÷ 2 cm), ở các lớp sâu hơn không tìm thấy DDT. Tổng DDT trong cột C2 từ 0-2 cm đến 12 ÷ 14 cm dao động từ KPH đến 41,4 ng/g, trung bình 11,73 ng/g khô, từ 16-18 cm đến 38 ÷ 41 cm với hàm lượng từ 186,6 đến 344,1 ng/g và hàm lượng DDT trung bình là 251,47 ng/g cho thấy DDT trong cột C2 chủ yếu xuất hiện trước đây, từ 12 ÷ 14 cm đến 0 ÷ 2 cm chỉ xuất hiện DDD, không tìm thấy DDT và DDE, chứng tỏ DDD đã bị phân hủy từ DDT.

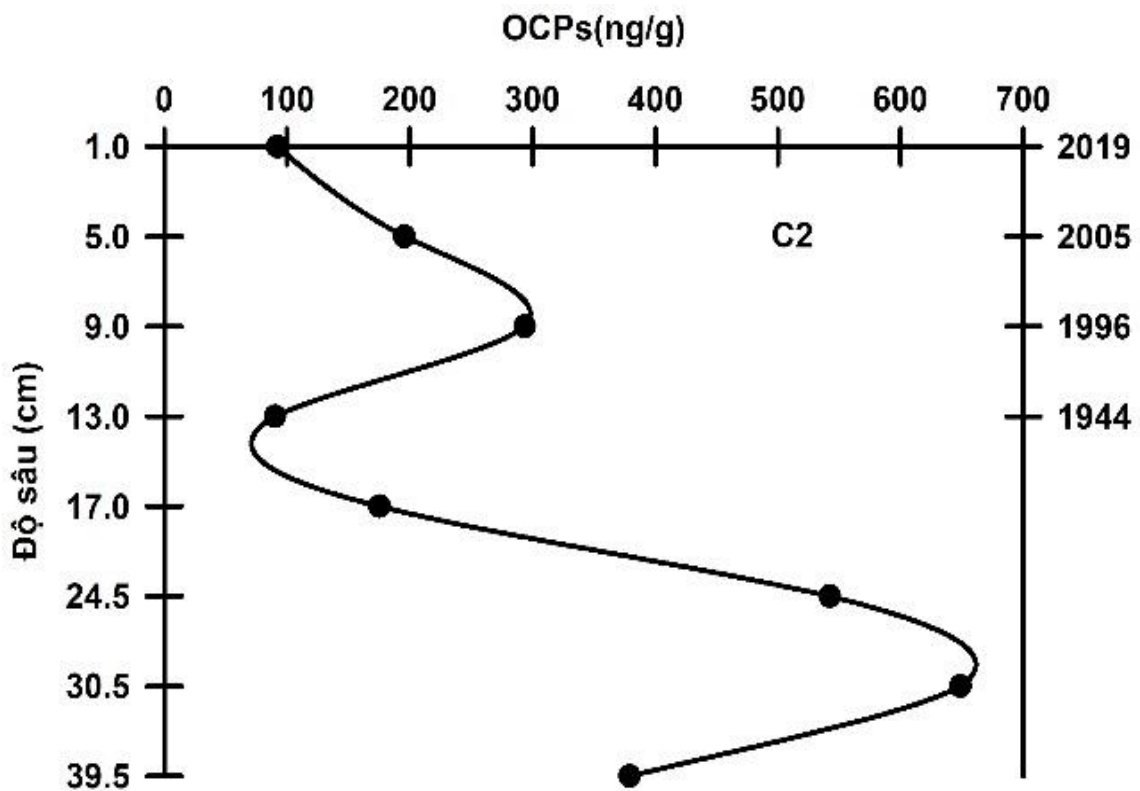
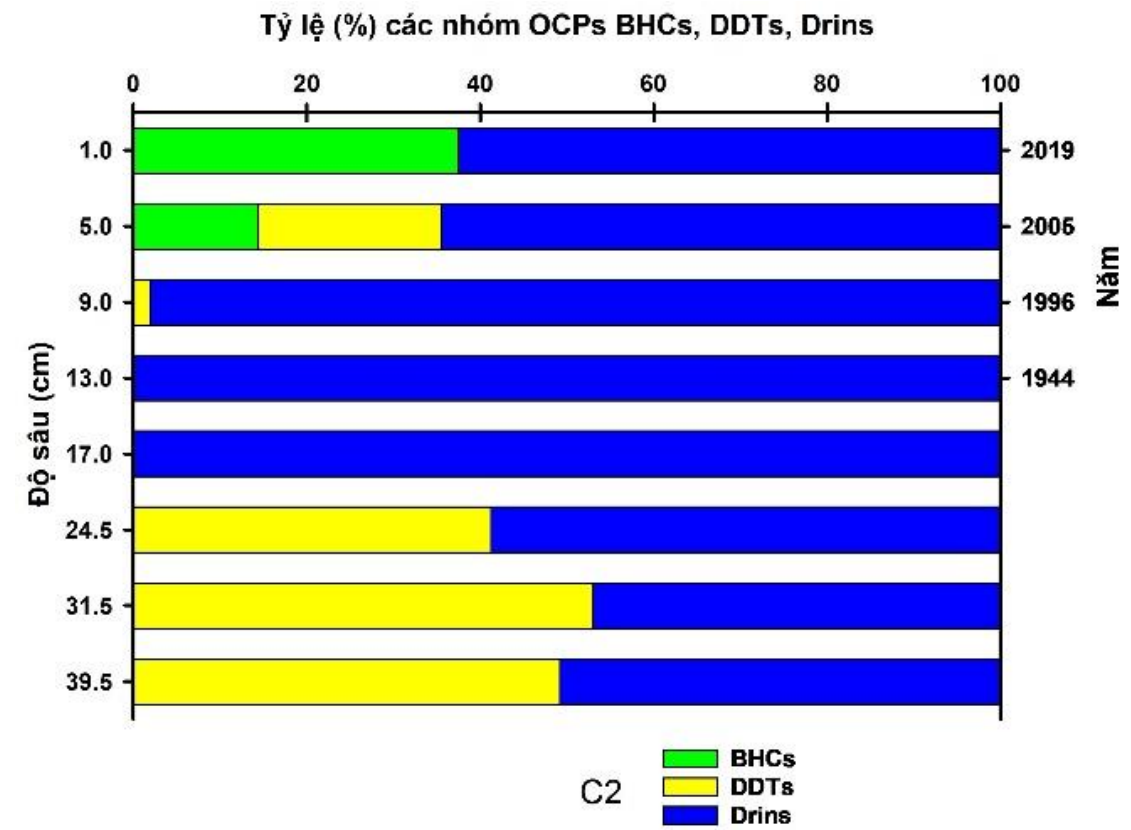
Kết quả phân tích hàm lượng các chất trong nhóm DDT cho thấy: Ở cột C1 (gần đất liền) DDT có mặt ở hầu hết các lớp, tập trung nhiều ở tầng mặt và giảm dần theo độ sâu. Hàm lượng cao nhất ở các lớp gần mặt chứng tỏ hoạt động sử dụng DDT kéo dài trong quá khứ. Tổng hàm lượng DDT trung bình từ 0–26 cm là 119,3 ng/g, cao hơn nhiều so với các lớp sâu hơn. Cột C2 (gần biển hơn), DDT không xuất hiện ở lớp mặt, mà tập trung ở các lớp sâu hơn (16–41 cm), cho thấy đây là ô nhiễm cũ, được chôn lấp theo thời gian. Ở lớp mặt chỉ tìm thấy DDD (sản phẩm phân hủy của

DDT), không có DDT hay DDE, điều này chứng tỏ quá trình phân hủy DDT đã xảy ra. Tổng hàm lượng DDT trung bình ở lớp sâu hơn (16–41 cm) cao vượt trội (251,47 ng/g) so với lớp mặt. Điều này cho thấy hoạt động sử dụng DDT có thể diễn ra mạnh trong quá khứ, nhưng không còn gần đây.



(a)

Hình 3.16.a. Phân bố các nhóm BHCs, DDTs, Drins và tổng OCPs trong cột C1



b)

Hình 3.16.b. Phân bố các nhóm BHCs, DDTs, Drins và tổng OCPs trong cột C2

Kết quả phân tích cho thấy các hợp chất thuộc nhóm Drin (aldrin và dieldrin) có mặt phổ biến trong trầm tích tại cả hai cột C1 và C2, với hàm lượng cao hơn rõ rệt tại C2. Trong đó, aldrin có hàm lượng dao động từ KPH đến 33,40 ng/g (trung bình 16,26 ng/g) ở C1 và từ 19,80 đến 139,60 ng/g (trung bình 72,56 ng/g) ở C2. Dieldrin có xu hướng tương tự, dao động từ KPH đến 48,50 ng/g (trung bình 29,13 ng/g) tại C1 và từ 37,70 đến 223,00 ng/g (trung bình 121,63 ng/g) tại C2. Đáng chú ý, hàm lượng aldrin và dieldrin tại các lớp sâu thường cao hơn lớp mặt, phản ánh quá trình tích tụ trong quá khứ.

Sự giảm dần hàm lượng về phía lớp mặt cho thấy nguồn phát thải các hợp chất này đã giảm hoặc ngừng sử dụng trong thời gian gần đây. Đặc biệt, dieldrin không phát hiện ở lớp mặt của cột C1, củng cố thêm giả thiết về sự suy giảm phát thải. So sánh giữa hai cột trầm tích, C2 có hàm lượng trung bình cao hơn đáng kể so với C1. Điều này có thể bắt nguồn từ vị trí của cột C2 nằm gần sông Ka Long, nơi chịu ảnh hưởng của cả hoạt động nông nghiệp nội địa và dòng chảy từ phía Trung Quốc, khu vực có lịch sử sử dụng thuốc trừ sâu mạnh mẽ. Ngoài ra, điều kiện thủy động lực học khu vực ven biển có thể góp phần tích tụ các chất ô nhiễm tại đây. Nhìn chung, nhóm hợp chất Drin tại khu vực nghiên cứu có xu hướng tích lũy trong quá khứ và vẫn tồn tại ở mức đáng kể trong lớp trầm tích, đặc biệt là tại các lớp sâu. Do tính bền vững và độc tính cao của các hợp chất này, chúng có thể tiếp tục gây rủi ro sinh thái lâu dài, đặc biệt nếu bị khuấy trộn hoặc tái phân tán vào môi trường nước.

Tổng OCPs của 10 chất được đánh giá trong cột trầm tích, hợp chất OCPs vẫn xuất hiện với hàm lượng cao cả trong lớp bề mặt và lớp sâu. Có 2 xu hướng, xu hướng tăng từ năm 1991 được quan sát khá rõ ở C1 và xu hướng giảm từ năm 1996 đến năm 2019 được quan sát thấy ở C2 (Bảng 3.8, Hình 3.16a,b).

+ Ở C1, tổng hàm lượng OCP từ năm 1987 đến năm 1991 có xu hướng tập trung tăng dần (Hình 3.16a), tăng tiếp đến năm 2013 và giảm dần vào năm 2019. Nhóm BHC có b-BHC phổ biến hơn d-BHC và Lindane (g-BHC), có hàm lượng hợp chất b-BHC cao nhất ở đáy C1, trong khi Lindane từ 2013-2019 chỉ có d-BHC nằm 2013 ở mức 8 ÷ 10cm. Nhóm DDT phổ biến là o,p'DDD, phân bố từ bề mặt xuống độ sâu 50cm, còn lại là các hợp chất p,p'DDT, o,p'DDT, p,p'DDE không có phổ biến ở các lớp (Bảng 3.8). Aldrin và dieldrin có hàm lượng cao trước năm 1991, sau năm 1991 giảm dần và không còn ở lớp 0-2 cm, vốn là hợp chất phổ biến ở vùng này. Xu hướng tăng phản ánh giai đoạn sử dụng mạnh các hợp chất OCP trong quá khứ, đặc biệt là nhóm Drins (aldrin và dieldrin) tích tụ chủ yếu ở các lớp sâu hơn (23–50 cm), tương ứng với giai đoạn trước năm 1991. Trong khi đó, nhóm DDT (đặc biệt là o,p'DDD) chiếm ưu thế trong các lớp trẻ hơn (0–14 cm, tương đương 2008–2019), cho thấy sự thay đổi trong loại thuốc trừ sâu được sử dụng theo thời gian.

+ Ở C2, tổng hàm lượng OCPs giảm dần từ trên xuống dưới, từ năm 2019 đến năm 1996 tổng hàm lượng giảm dần (Hình 3.16b) phản ánh sự suy giảm phát thải trong những năm gần đây. Tuy nhiên, sự hiện diện của Drins (aldrin và dieldrin) ở hầu hết các lớp trầm tích, cùng với các hợp chất DDT (p,p'DDT, o,p'DDT, p,p'DDE, o,p'DDE) xuất hiện chủ yếu ở các lớp sâu (trước năm 1944), cho thấy dấu tích rõ rệt của các hoạt động sử dụng OCPs từ giai đoạn trước. Đặc biệt, Lindane (g-BHC) – một đồng phân phổ biến trong nhóm BHC – vẫn được ghi nhận ở lớp mặt của cả hai cột, cho thấy hợp chất này có thể đã được sử dụng gần đây hơn so với các OCPs khác. Trong khi đó, b-BHC chỉ xuất hiện ở lớp 4–6 cm tại C2 và chiếm ưu thế ở tầng đáy của C1.

So với hướng dẫn tạm thời tiêu chuẩn chất lượng trầm tích của Canada, các hợp chất đều vượt mức ISQG: Trong C1 có nhóm BHCs (Lindane), nhóm DDTs (p,p'DDT, o,p'DDD) và Dieldrin; Ở C2 vượt quá BHC (Lindane), DDT (o,p'DDD, p,p'DDT, Dieldrin, p,p'DDE, o,p'DDE). Hệ số rủi ro của OCPs (RQ) ở cột C2 khá cao, cao nhất ở Dieldrin, p,p'DDT cho thấy khả năng gây hại sinh thái nghiêm trọng. Trong cột C1, Dieldrin và o,p'DDD có RQ > 40, vượt xa ngưỡng rủi ro thấp, cảnh báo về mức độ nguy hiểm tiềm tàng trong môi trường đáy.

Các nhóm BHC (b-BHC, d-BHC và Lindane), DDT (p,p'DDT; o,p'DDT; p,p'DDE; o,p'DDE; o,p'DDD) và Drins (aldrin và dieldrin), trong cột C1 ở độ sâu 0 ÷ 14 cm (2008 ÷ 2019), DDT chiếm chủ yếu, chứng tỏ trầm tích bị ô nhiễm DDT, ở độ sâu 23 ÷ 50 cm (1877 ÷ 1991) Drins chiếm ưu thế. Trong cột C2, hợp chất Drins chiếm ưu thế từ năm 2019 về trước, DDT giảm từ năm 2019 về trước và BHC tăng từ trước đến năm 2019.

Thuốc trừ sâu hữu cơ gốc clo (OCPs) vẫn hiện diện ở hàm lượng cao cả trên bề mặt và ở các lớp sâu. Có hai xu hướng: xu hướng tăng từ 23-26 cm đến 0-2 cm được quan sát rõ ràng ở cột C1 và xu hướng giảm từ 8-10 cm xuống 0-2 cm được quan sát thấy ở cột C2 (Bảng 3.8). Điều này cho thấy sự tồn lưu lâu dài và tính bền vững của các hợp chất này trong môi trường ven biển. Mặc dù đã bị cấm hoặc hạn chế sử dụng, các hợp chất như DDT, Drins và BHC vẫn tích lũy trong hệ sinh thái đáy và có thể tái phân bố nếu có sự khuấy trộn hoặc biến động môi trường (xói lở, khai thác, lũ lụt,...). Kết quả cũng chỉ ra sự khác biệt trong mô hình sử dụng và phát thải OCPs theo thời gian giữa hai vị trí lấy mẫu (C1 và C2), phản ánh tác động tổng hợp của nguồn phát thải nội địa và xuyên biên giới (qua sông Ka Long từ Trung Quốc) cũng như thay đổi trong chính sách sử dụng thuốc bảo vệ thực vật tại địa phương.

Bảng 3.8. Phân bố hàm lượng các hợp chất OCP trong cột trầm tích

TT	Cột khoan	Độ sâu (cm)	Năm	BHCs (ng/g)			DDTs (ng/g)					Drin (ng/g)		Tổng OCPs (ng/g)
				b-BHC	d-BHC	Lindane (g-BHC)	o,p' DDD	p,p' DDT	o,p' DDT	p,p' DDE	o,p' DDE	Aldrin	Dieldrin	
1	C1	0-2	2019	7,4	KPH	14,2	11,5	56,9	4,0	KPH	KPH	KPH	KPH	94,0
2		8-10	2013	8,4	44,3	15,7	184,8	KPH	KPH	KPH	KPH	6,9	18,8	279,0
3		12-14	2008	12,7	KPH	KPH	100,7	KPH	KPH	KPH	KPH	33,4	42,1	188,9
4		23-26	1991	2,5	KPH	KPH	1,0	KPH	KPH	KPH	KPH	1,4	2,5	7,4
5		29-32	1976	15,5	KPH	KPH	35,5	KPH	KPH	KPH	KPH	21,8	48,5	121,3
6		38-41	1947	3,5	KPH	KPH	12,2	KPH	KPH	KPH	KPH	23,1	44,6	83,4
7		47-50	1877	41,2	KPH	KPH	64,9	KPH	KPH	0,5	KPH	27,2	47,4	181,2
8	C2	0-2	2019	KPH	KPH	34,5	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	19,8	37,7	92,0
9		4-6	2005	28,1	KPH	KPH	41,4	KPH	KPH	KPH	KPH	40,8	85,4	195,7
10		8-10	1996	KPH	KPH	KPH	5,5	KPH	KPH	KPH	KPH	139,6	148,6	293,6
11		12-14	1944	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	43,5	46,8	90,3
12		16-18	-	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	93,1	82,2	175,3
13		23-26	-	KPH	KPH	KPH	64,5	42,3	KPH	18,3	98,6	95,6	223,0	542,4
14		29-32	-	KPH	KPH	KPH	38,5	258,2	KPH	13,5	33,9	100,1	204,7	648,8
15		38-41	-	KPH	KPH	KPH	20,7	102,1	KPH	KPH	63,8	48,0	144,6	379,2
Nhỏ nhất C1				2,5	KPH	KPH	1,00	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	7,4
Lớn nhất C1				41,2	44,30	15,70	184,80	56,90	4,00	0,50	KPH	33,40	48,50	279,0
Trung bình C1				13,03	6,33	4,27	58,66	8,13	0,57	0,07	KPH	16,26	29,13	136,4
Nhỏ nhất C2				KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	19,80	37,70	90,3
Lớn nhất C2				28,10	KPH	34,50	64,50	258,20	KPH	18,30	98,60	139,60	223,00	648,9
Trung bình C2				3,51	KPH	4,31	21,33	50,33	KPH	3,98	24,54	72,56	121,63	302,2
ISQGs				-	-	0,32	1,2	1,19	1,19	2,07	2,07	-	0,71	-
Chỉ số RQ cột C1				-	-	13,35	48,88	6,83	0,48	0,03	KPH	-	41,03	-
Chỉ số RQ cột C2				-	-	13,48	17,77	42,29	-	1,92	11,85	-	171,30	-

Ghi chú: KPH (Không phát hiện được);

Nhìn chung, kết quả phân tích OCPs (Bảng 3.8) cho thấy sự phù hợp khi sử dụng phương pháp GC/MS để phân tích thành phần các hợp chất OCPs. Quy trình phân tích đến sự phân bố nồng độ OCPs theo chiều sâu đều đáp ứng yêu cầu khoa học, có ý nghĩa thực tiễn giúp đánh giá không chỉ hiện trạng mà còn quá khứ ô nhiễm OCPs. Phù hợp với mục tiêu nghiên cứu trầm tích ven biển Móng Cái, nơi có ảnh hưởng từ canh tác nông nghiệp, dòng chảy sông – biển hay hoạt động dân cư trong quá khứ; đảm bảo độ tin cậy cao trong nghiên cứu ô nhiễm trầm tích tại vùng biển ven bờ Móng Cái.

3.5.2. So sánh hàm lượng OCPs giữa vùng biển ven bờ Móng Cái với các khu vực khác

So sánh hàm lượng OCPs ở Móng Cái với các vùng ở Việt Nam như Vịnh Hạ Long, cửa sông Bạch Đằng, cửa sông Ba Lạt [84] và các cửa sông ở miền Trung [82] và miền Nam Việt Nam [131] (Bảng 3.9), ven bờ Móng Cái đều cao hơn các khu vực khác của Việt Nam. Ngay cả các lớp bề mặt tại C1 và C2, hàm lượng BHC, DDT và Drin (Aldrin, Dieldrin) lớn hơn nhiều so với các lớp bề mặt của các vùng khác, ven biển thành phố Móng Cái chịu ảnh hưởng của cả đất liền Việt Nam và Trung Quốc qua sông Ka Long. Xung quanh thành phố Móng Cái đặc biệt là vùng trồng trọt nông nghiệp chiếm đến hơn 10% diện tích đất của thành phố, thời gian gần đây nhận được sự quan tâm và phát triển công nghiệp, việc sử dụng thuốc trừ sâu trong nông nghiệp cũng có thể là nguyên nhân gây tích tụ ở vùng ven biển.

So sánh với các vùng biển Trung Quốc, hàm lượng OCPs ở khu vực Móng Cái cao hơn bờ biển Trung Quốc. Ở Móng Cái, hàm lượng DDT khoảng 184,8 ng/g ở cột C1 và 344,1 ng/g ở cột C2 trong khi tại bờ biển Trung Quốc khu vực rừng ngập mặn cửa sông Nanliu có hàm lượng DDT là 37,5 ng/g, tại cửa sông Nanliu là 92,3ng/g, ngoài khơi Vịnh Bắc Bộ là 2,2 ng/g [33]. Vịnh Saniang là 24,8 ng/g [47], Biển Đông Trung Quốc là 5,6 ng/g [48], Hoàng Hải là 3,43 ng/g [49], Biển Bột Hải là 3,54 ng/g [50]. Các khu vực gần bờ, gần khu vực Móng Cái như cửa Nanliu, vịnh Saniang gần khu vực nông nghiệp nên hàm lượng khá cao, còn các khu vực khác gần khu công nghiệp hoặc xa bờ biển như Biển Đông Trung Quốc, Hoàng Hải, Biển Bột Hải, ngoài khơi của Vịnh Bắc Bộ có hàm lượng thấp hơn. Nhóm BHC ở Móng Cái cao hơn các vùng khác ở Trung Quốc.

So sánh BHC, DDT ở vùng Móng Cái thấp hơn vùng iSimangaliso ở Nam Phi. Nhóm Drin tại khu vực Móng Cái cao hơn khu vực iSimangaliso (Bảng 3.9) [132]. So với vùng biển Lots của Tây Ban Nha [133], bờ biển Mumbai [18], hàm lượng BHC, DDT, Aldrin và cả Dieldrin ở Móng Cái cao hơn các khu vực này.

Bảng 3.9. So sánh hàm lượng OCPs giữa vùng biển ven bờ Móng Cái với các khu vực khác

TT	Khu vực	Σ BHCs	Σ DDTs	Aldrin	Dieldrin	Tài liệu tham khảo
1	Cột C1	2,5 ÷ 68,4; 23,6	1,0 ÷ 184,8; 67,4	KPH ÷ 33,4; 16,3	KPH ÷ 48,5; 29,1	Nghiên cứu này
2	Cột C2	KPH ÷ 34,5; 7,8	KPH ÷ 344,1; 100,2	19,8 ÷ 139,6; 72,6	37,7 ÷ 223,0; 121,6	
3	Việt Nam					
3.1	Vịnh Hạ Long	KPH ÷ 0,85	1,22 ÷ 274;	KPH	KPH ÷ 1,05	[84]
3.2	Cửa sông Bạch Đằng	0,16 ÷ 1,0	1,76 ÷ 126	KPH ÷ 0,03	KPH ÷ 0,21	
3.3	Cửa sông Ba Lạt	0,03 ÷ 0,26	0,31 ÷ 1,46	KPH	KPH	
3.4	Các cửa sông miền Trung Việt Nam	0,49 ÷ 22,6; 3,0	0,46 ÷ 26,7; 3,90	-	-	[82]
3.5	Sông Đồng Nai	0,61 ÷ 13,15; 3,40	0,09 ÷ 23,17; 5,90	KPH ÷ 8,96; 0,96	KPH ÷ 2,2; 0,43	[131]
4	Trung Quốc					
4.1	Ngoài khơi Vịnh Bắc Bộ	-	0,1 ÷ 2,2; 0,5	-	-	[33]
4.2	Cửa sông rừng ngập mặn Nanliu	-	0,2 ÷ 37,5; 7,3	-	-	
4.3	Rừng ngập mặn vịnh Pearl	-	0,4 ÷ 2,1; 1,5	-	-	
4.4	Cửa sông Nanliu	-	0,03 ÷ 92,3; 6,25	-	-	
4.5	Vịnh Sanniang	0,04 ÷ 0,51; 0,18	0,17 ÷ 24,8; 1,90	-	-	[47]

TT	Khu vực	Σ BHCs	Σ DDTs	Aldrin	Dieldrin	Tài liệu tham khảo
4.6	Biển phía Đông Trung Quốc	0,2 ÷ 1,6; 0,58	1,2 ÷ 5,6; 2,9	-	-	[48]
4.7	Biển Hoàng Hải	0,01 ÷ 1,97; 0,18	0,03 ÷ 3,43; 0,83	-	-	[49]
4.8	Biển Bột Hải	0,13 ÷ 4,77; 1,21	0,11 ÷ 3,54; 1,07	-	-	[50]
5	iSimangaliso, Nam Phi	26,3 ÷ 282,5; 95,4	34,5 ÷ 260 137,7	KPH ÷ 43,4; 19,75	5,8 ÷ 90,6; 49,9	[132]
6	Biển Lots, Tây Ban Nha	0,7 ÷ 1,8	6,1 ÷ 29,0	0,2 ÷ 1,8; 1,23	1,8 ÷ 17,0; 6,5	[133]
7	Ấn Độ					
7.1	Bờ biển Mumbai	3,8 ÷ 16,2; 9,90	0,5 ÷ 9,6; 5,68	-	-	[18]

Dựa trên sự so sánh ta có đánh giá chung về mức độ ô nhiễm OCPs tại Móng Cái ở mức cao bất thường. Hàm lượng các hợp chất OCPs như BHC, DDT, Aldrin, Dieldrin ở cả lớp mặt và các lớp sâu tại C1 và C2 cao hơn nhiều so với các khu vực khác ở Việt Nam như Hạ Long, Bạch Đằng, Ba Lạt, các cửa sông miền Trung và Nam Bộ; các vùng ven biển và cửa sông ở Trung Quốc – ngay cả ở các vùng nông nghiệp như cửa sông Nanliu hay Vịnh Saniang. Một số khu vực có mức ô nhiễm đã được ghi nhận ở Tây Ban Nha, Nam Phi, Ấn Độ. Nguyên nhân của kết quả này có thể đến từ ảnh hưởng xuyên biên giới từ phía Trung Quốc qua sông Ka Long – một tuyến giao thông thủy và dòng chảy mang theo chất ô nhiễm từ thượng nguồn; do sự phát triển nông nghiệp vùng ven biển: khu vực nông nghiệp chiếm hơn 10% diện tích đất thành phố Móng Cái, nơi có khả năng sử dụng thuốc trừ sâu lâu dài và có thể không kiểm soát chặt chẽ hoặc do sự phát triển công nghiệp và đô thị hóa gần đây, gây thêm áp lực lên hệ sinh thái ven biển.

3.6. Tương quan giữa các thông số của trầm tích

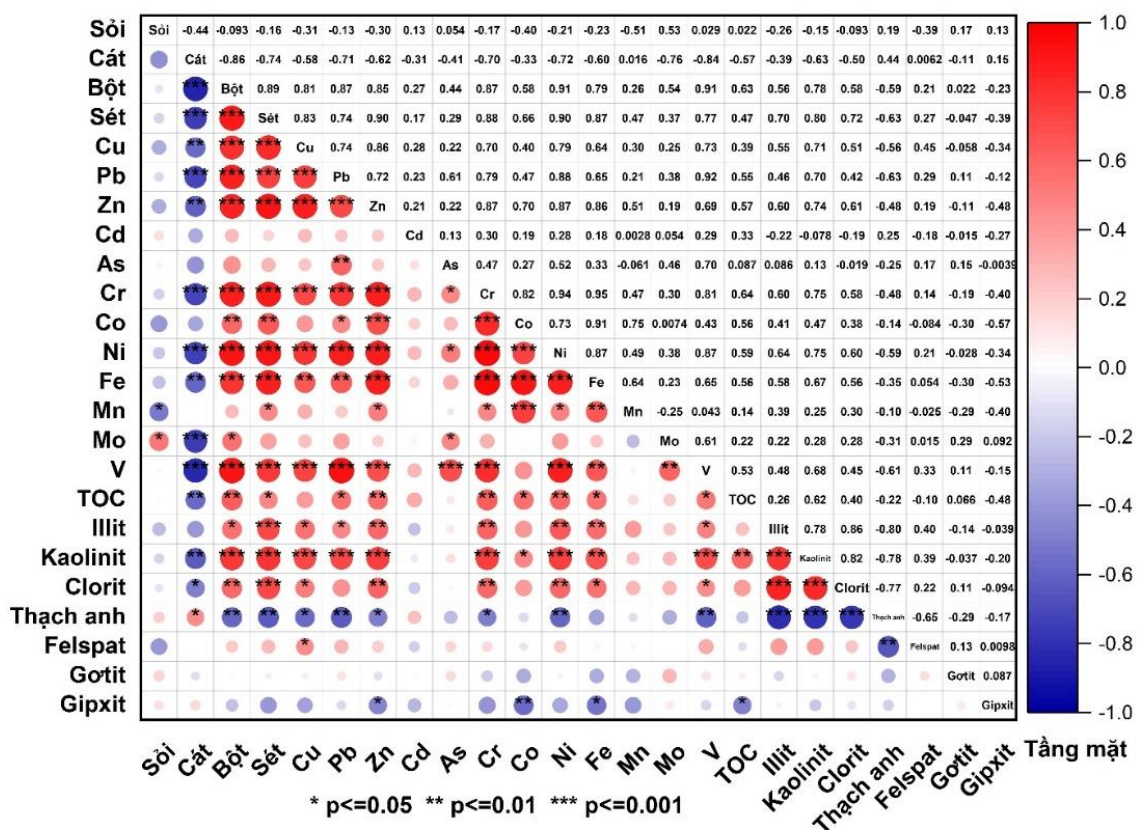
3.6.1. Tương quan giữa cấp hạt, khoáng vật và kim loại nặng trong trầm tích

➤ Trầm tích tầng mặt

Trầm tích tầng mặt, có tương quan thuận giữa kim loại nặng với bột, sét và tương quan nghịch giữa sỏi, cát với kim loại nặng (Hình 3.17).

Tương quan thuận mạnh ($R 0,75 \div 0,95$) giữa bột với sét, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Fe, V, Kaolinit; Sét với Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Fe, V, Illit, Kaolinit và Clorit; Cu với Pb, Zn và Ni; Pb với Cr, Ni, V và Kaolinit; Zn với Cr, Co, Ni, Fe, V và Kaolinit; As với V; Cr với Co, Ni, Fe, V và Kaolinit; Co với Ni, Fe, Mn; Ni với Fe, V và Kaolinit (Kaolinit có mối tương quan thuận mạnh với hầu hết các kim loại).

Tương quan thuận trung bình ($R 0,5 \div 0,75$) giữa bột với Co, Mo, Illit và Clorit; Sét với Pb, Co và TOC; Cu với Pb, Cr, Fe, V và Kaolinit; Pb với Zn, As, Fe, TOC và Illit; Zn với Co, V, TOC, Illit và Clorit; As với V; Cr với TOC, Illit và Clorit; Co với Ni, Mn, TOC; Ni với TOC, Illit và Clorit; Fe với Mn, V và Kaolinit; Mo với V; Illit và Clorit; V với Kaolinit.



Hình 3.17. Tương quan giữa các thông số cấp hạt, khoáng vật và kim loại nặng trong trầm tích tầng mặt

Tương quan thuận yếu ($R 0,25 \div 0,5$) giữa Sét và Mn, TOC; Cu với Illit, Felspat và Clorit; Pb với Co, TOC và Illit; Zn với Mn; As với Cr, Ni, Mo; Cr với Mn; Ni với Mn; Fe với TOC, Illit và Clorit; V với TOC, Illit và Clorit. Tương quan nghịch mạnh ($R - 0,75$ đến $- 0,95$) giữa cát với bột, Mo và V. Tương quan nghịch trung bình ($R - 0,5$ đến $- 0,75$) giữa cát và Sét, Pb, Cr, Ni, và Kaolinit. Tương quan nghịch yếu ($R - 0,25$ đến $- 0,5$) giữa sỏi và Mn, Cu, Zn và Co; cát và Cd, As, và Co.

Tương quan giữa kim loại với cấp hạt (sỏi, cát, bột, sét) phản ánh điều kiện môi trường và chi phối của chúng đến sự tích lũy của kim loại nặng, các cấp hạt sỏi và cát

có tương quan nghịch với hầu hết các kim loại ngoại trừ Cd phản ánh điều kiện động lực môi trường mạnh làm giảm tích lũy các kim loại nặng. Tương quan thuận giữa bột và sét với hầu hết các kim loại nặng phản ánh tích lũy các kim loại nặng liên quan các cấp hạt bột và sét; tương quan thuận giữa các khoáng vật sét (Kaolinit, Clorit, Illit) với các kim loại nặng phản ánh bản chất hấp phụ của các khoáng vật sét. Tương quan thuận giữa TOC với các kim loại nặng phản ánh nguồn vật chất hữu cơ có khả năng hấp phụ các kim loại nặng. Một số tương quan không có nghĩa (hoặc ít có ý nghĩa) như Cd, As với cấp hạt và khoáng vật sét phản ánh chúng nhận từ nguồn cung cấp khác.

Các kim loại nặng có tương quan thuận với các khoáng vật sét, cấp hạt bột và cấp hạt sét cho thấy nguồn tự nhiên từ lục địa mang ra. Trong khi Cd và As tương quan không có nghĩa với cấp hạt và khoáng vật phản ánh chúng đến từ nguồn khác, có thể đến từ các hoạt động nông nghiệp (phân bón và các hóa chất khác).

➤ *Trầm tích cột C1*

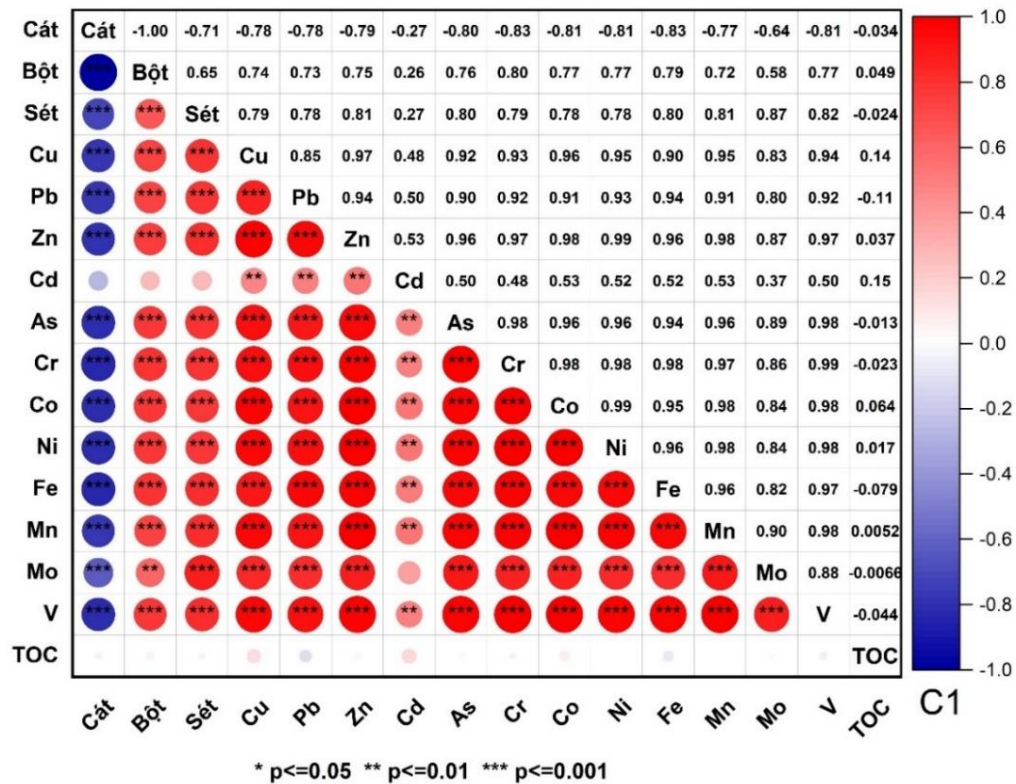
Trong C1, mối quan hệ các thông số trầm tích là tương quan thuận và tương quan nghịch, tương quan thuận thể hiện giữa bột và sét với KLN trong khi tương quan nghịch là giữa cát với KLN (Hình 3.18a). TOC có mối quan hệ không đáng kể với KLN và cát, bột, sét. Cụ thể:

Tương quan thuận mạnh ($R\ 0,75 \div 0,95$) giữa bột và Zn, As, Cr, Co, Ni, Fe và V; sét và Cu, Pb, Zn, As, Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Mo và V; Cu và Pb, Zn, As, Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Mo và V; Pb và Zn, As, Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Mo và V; Zn và As, Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Mo và V; As và Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Mo và V; Cr và Co, Ni, Fe, Mn, Mo và V; Co và Ni, Fe, Mn, Mo, V; Ni và Fe, Mn, Mo, V; Fe và Mn, Mo, V; Mn và Mo, V; Mo và V. Tương quan trung bình ($R\ 0,5 \div 0,75$) giữa bột và sét, Cu, Pb, Mn, Mo; Zn và Cd; Cd và Mn, Co, Ni, Fe. Tương quan thuận yếu ($R\ 0,25 \div 0,5$) giữa Cd và bột, sét, Cu, Pb, As, Cr, Mo, V.

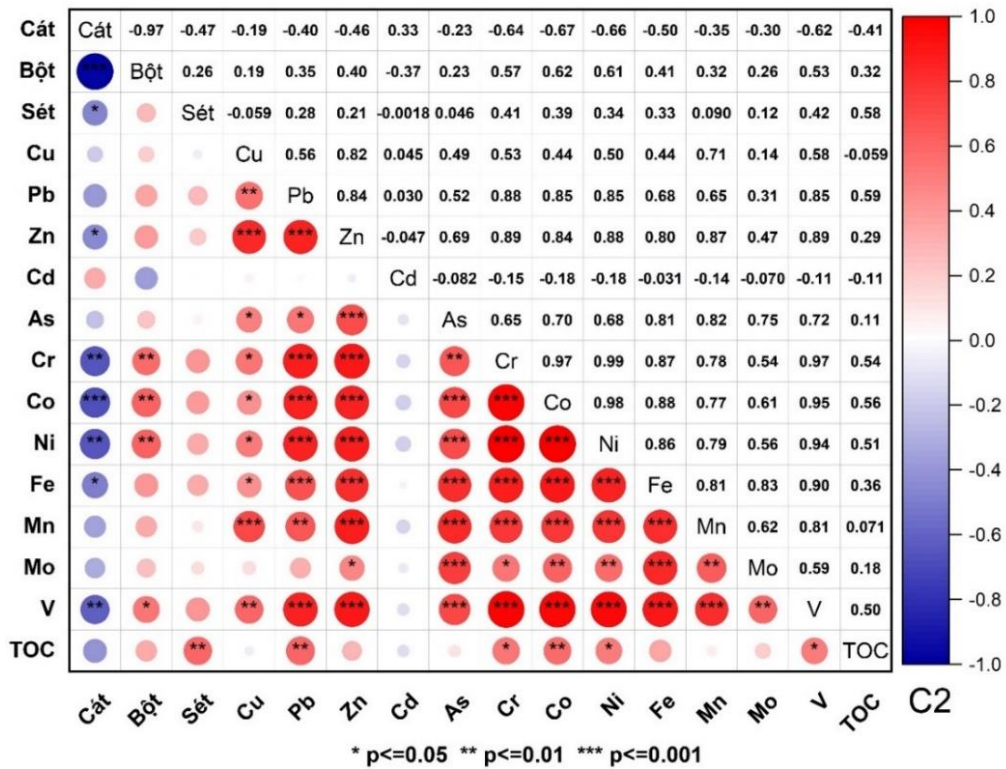
Tương quan nghịch mạnh ($R - 0,75$ đến $- 0,95$) giữa cát và Cu, Pb, Zn, As, Cr, Co, Ni, Fe, Mn, V. Tương quan nghịch trung bình ($R - 0,5$ đến $- 0,75$) giữa cát và sét, Mo. Tương quan nghịch yếu ($R - 0,25$ đến $- 0,5$) giữa cát và Cd.

Tương quan nghịch giữa cát với các KLN phản ánh hàm lượng cát chi phối đến hầu hết đến sự tích lũy hầu hết KLN. Điều này phù hợp với cơ chế vận chuyển trầm tích: cát có kích thước lớn, diện tích bề mặt nhỏ, khó giữ KLN. Do đó, khu vực có nhiều cát thì KLN có xu hướng ít tích lũy. Tương quan thuận giữa các KLN với nhau và với các cấp hạt mịn (bột và sét) cho thấy KLN chủ yếu gắn với các hạt mịn, có nguồn gốc từ lục địa hoặc nguồn tự nhiên. Riêng Cd không có tương quan với cấp hạt (cát, bột và sét), phản ánh nguồn cung cấp khác độc lập với nguồn tự nhiên.

TOC không có mối liên hệ với các KLN và cấp hạt cho thấy chúng là nguồn cung cấp tại chỗ hoặc gần đó, không liên quan đến quá trình tích lũy KLN.



(a)



(b)

Hình 3.18. Tương quan giữa KLN, thành phần cấp hạt, các thông số trong các cột trầm tích

➤ *Trầm tích cột C2*

Ở cột C2, mối tương quan nghịch thể hiện giữa cát với KLN, điều này phù hợp với cơ chế vận chuyển trầm tích: cát có kích thước lớn, diện tích bề mặt nhỏ, khó giữ KLN. Có mối tương quan thuận giữa các KLN và giữa KLN với bột, sét, điều này cho thấy KLN chủ yếu gắn với các hạt mịn, có nguồn gốc từ lục địa hoặc nguồn tự nhiên, giống cột C1

Tương quan thuận mạnh ($R\ 0,75 \div 0,95$) giữa Pb và Zn, Cr, Co, Ni, V; Zn và Cr, Co, Ni, Fe, Mn, V; As và Fe, Mn, Mo; Cr và Co, Ni, Fe, Mn, V; Ni và Fe, Mn, V; Fe và Mn, Mo và V; Mn và V. Tương quan thuận trung bình ($R\ 0,5 \div 0,75$) giữa bột và Cr, Co, Ni, V; sét và TOC; Cu và Pb, Cr, Mn, V; Pb và As, TOC; Zn và As; As và Cr, Co, Ni, V; Cr và Mo, TOC; Co và Mo, TOC; Ni và Mo, TOC; Mn và Mo; Mo và V. Tương quan thuận yếu ($R\ 0,25 \div 0,5$) giữa bột và sét, Pb, Zn, Fe, Mn, Mo, TOC; sét và Pb, Cr, Co, Ni, V; Cu và As, Co, Fe; Pb và Mo; Zn và Mo, TOC; Fe và TOC; V và TOC (Hình 3.18b).

Tương quan nghịch mạnh ($R - 0,75$ đến $- 0,95$) giữa cát và bột. Tương quan nghịch trung bình ($R - 0,5$ đến $- 0,75$) giữa cát và Cr, Co, Ni và V. Tương quan nghịch yếu ($R - 0,25$ đến $- 0,5$) giữa cát và sét, Zn, Fe (Hình 3.18b).

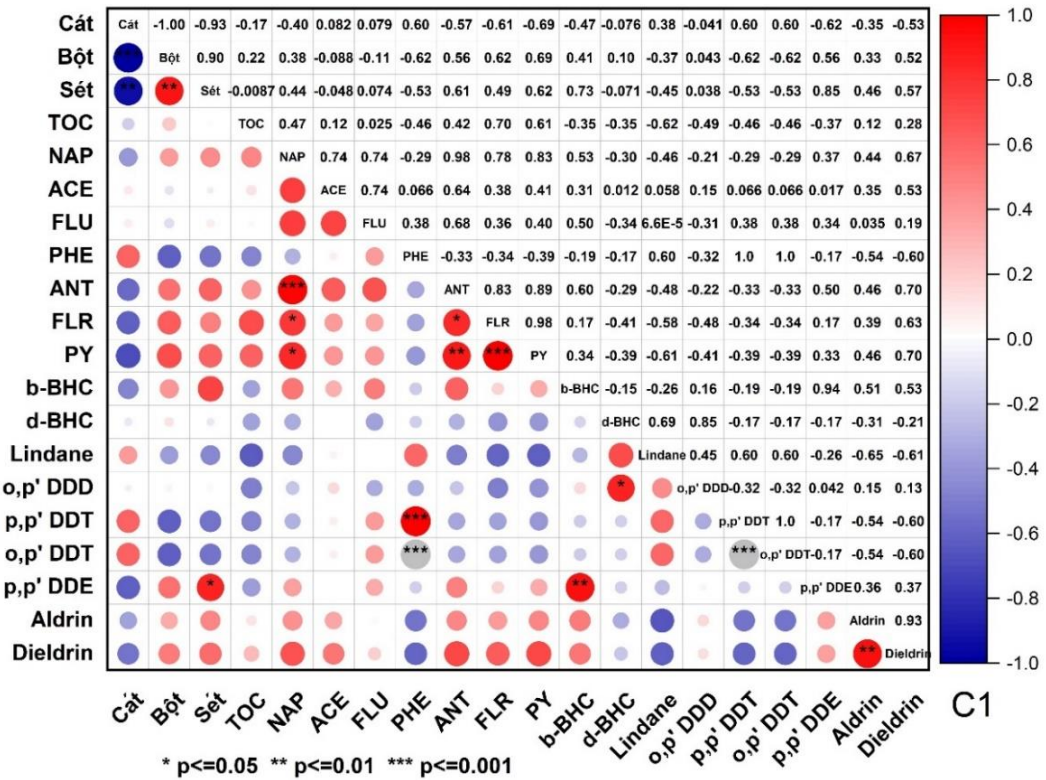
Các cấp hạt cát, bột, sét có chi phối tới tích lũy KLN, cấp hạt cát chi phối mạnh mẽ đến sự tích lũy của Cr, Co, Ni, Fe và V thể hiện qua tương quan nghịch, điều này tương tự với cấp hạt bột chi phối đến Cr, Co, Ni và V thể hiện qua tương quan thuận, điều này cũng tương tự với TOC chi phối đến sự tích lũy của các kim loại Pb, Cr, Co, Ni và V. Các KLN có tương quan thuận với nhau (Cu, Pb, Zn, As, Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Mo và V) thể hiện có cùng nguồn gốc, trong khi Cd không có tương quan với các KLN khác phản ánh nguồn cung cấp khác. TOC và cấp hạt bột và sét chi phối đến tích lũy của một số KLN như Pb, Cr, Co và V, điều này gợi ý rằng chất hữu cơ có vai trò hấp phụ hoặc đồng kết tủa với các KLN này.

3.6.2. Tương quan giữa các cấp hạt với PAHs và OCPs

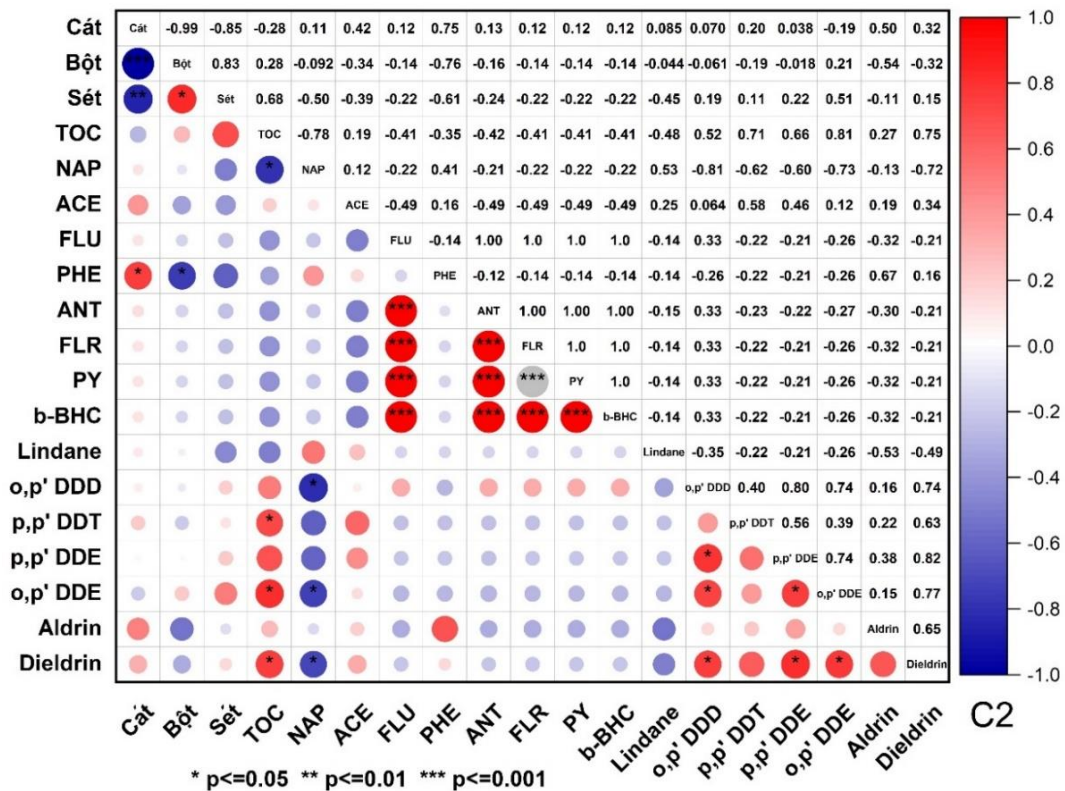
Ở C1, kích thước hạt bao gồm cấp hạt cát, bột và sét có mối quan hệ yếu với OCPs và PAHs thông qua hệ số tương quan thấp và không đáng kể với hầu hết các chất. Điều này cho thấy sự tích lũy OCPs và PAHs không bị chi phối nhiều bởi kích thước hạt. Chỉ có cát, bột và sét có hệ số tương quan cao và trung bình phản ánh điều kiện động lực môi trường, mối tương quan có ý nghĩa duy nhất là giữa sét với p,p'DDE ở C1 có thể do p,p'DDE có khả năng hấp phụ tốt lên các hạt mịn như sét.

Giữa các hợp chất PAHs, có mối tương quan thuận giữa NAP với ANT, FLR và PY; giữa PY với FLR và ANT; và giữa FLR với ANT. Giữa các hợp chất OCPs có mối tương quan thuận giữa b-BHC với p,p'DDE, giữa d-BHC với o,p'DDD, giữa

o,p' DDT với p,p' DDT, giữa Aldrin với Dieldrin. Giữa các hợp chất PAHs với OCPs có mối tương quan thuận giữa PHE với p,p' DDT và o,p' DDT (Hình 3.19a).



(a)



(b)

Hình 3.19. Tương quan giữa các chất hữu cơ bền và thành phần cấp hạt trong cật trầm tích

Ở C2, có mối tương quan nghịch giữa cát với bột và sét, phù hợp với đặc điểm động lực môi trường. Có mối tương quan thuận giữa bột với sét, giữa cát với PHE. Bột với PHE đã được chứng minh là có mối tương quan nghịch. Có thể thấy rằng PHE có thể tồn tại trong các môi trường có động lực mạnh hơn, nơi cát chiếm ưu thế. TOC thể hiện mối tương quan nghịch với NAP có thể do NAP dễ bay hơi và ít tích lũy trong môi trường giàu hữu cơ. Trong khi đó TOC thể hiện mối tương quan thuận với dieldrin, o,p'DDE, p,p' DDT cho thấy chất hữu cơ có thể đóng vai trò hấp phụ hoặc đồng kết tủa với các hợp chất này. Giữa các hợp chất PAHs, có mối tương quan thuận giữa FLU với PY, FLR, ANT cho thấy các chất có cùng nguồn gốc hoặc là sản phẩm của sự biến đổi từ các hợp chất cùng loại.

Giữa các hợp chất OCPs, cho thấy mối tương quan thuận giữa o,p'DDD với o,p'DDE, p,p'DDE, dieldrin, giữa p,p'DDE với dieldrin, o,p'DDE, giữa o,p'DDE và dieldrin. Giữa các hợp chất PAHs với OCPs có mối tương quan nghịch giữa NAP với dieldrin, o,p'DDE, o,p'DDD phản ánh sự khác nhau về điều kiện môi trường. Có mối tương quan thuận giữa b-BHC với FLU, ANT, FLR, PY (Hình 3.19b).

Mối tương quan thuận giữa các thông số cho thấy các chất có cùng nguồn gốc hoặc là sản phẩm của sự biến đổi từ các hợp chất cùng loại. Tương quan nghịch thể hiện sự khác biệt về nguồn gốc hoặc các điều kiện môi trường khác nhau. Ở cột C2, tương quan nghịch giữa naphtalen với dieldrin, o,p'DDE, o,p'DDD được cho là khác nhau về điều kiện môi trường không thuận lợi cho nhau. Giữa thành phần PAHs và OCPs đều độc lập với cấp hạt (cát, bột, sét) ở cả C1 và C2, ngoại trừ PHE tương quan thuận với cát ở cột C2, điều này cho thấy yếu tố chi phối chính có thể là tính chất hóa học của từng hợp chất, thay vì kích thước hạt. Tương quan thuận giữa PAHs với OCP, ở cột C1 giữa PHE với p,p' DDT, o,p' DDT, giữa FLU, ANT, FLR với b-BHC ở cột C2.

3.6.3. Tương quan giữa kim loại nặng với PAHs và OCPs

Ở C1, mối quan hệ giữa các KLN với OCPs và PAHs là tương quan thuận và tương quan nghịch. Cụ thể:

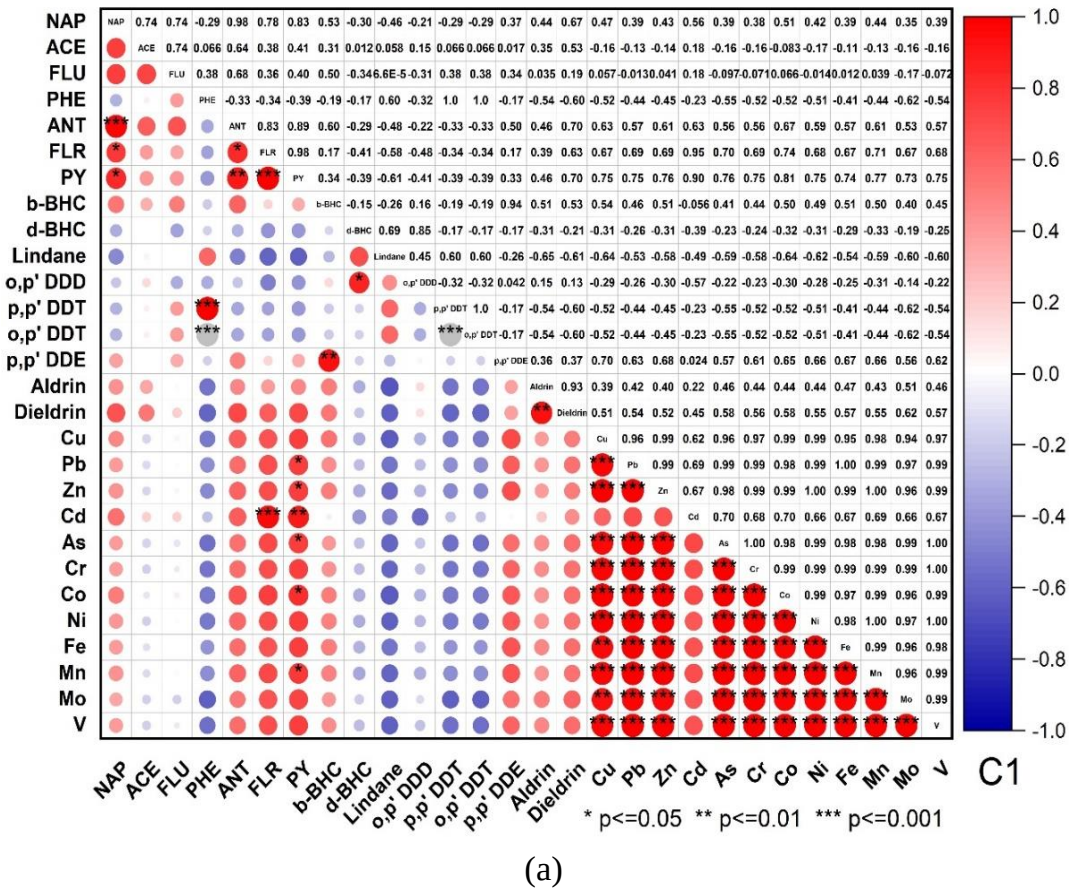
Chỉ riêng FLR có hệ số tương quan thuận mạnh với Cd và tương quan thuận yếu với các kim loại còn lại. PY có mối tương quan thuận trung bình với hầu hết các KLN bao gồm Pb, Zn, Cd, As, Co và Mn. Điều này cho thấy nguồn cung cấp Cd có liên quan đến nguồn phát sinh PAHs (đặc biệt là FLR và PY). Tương quan thuận yếu ($R 0,25 \div 0,5$) giữa ANT, b-BHC, p,p'DDE, Aldrin, Deldrin với các KLN (Hình 3.20a). Điều này cho thấy chúng có thể cùng bị lắng đọng hoặc bị hấp phụ bởi các khoáng vật trong trầm tích. Tương quan nghịch yếu ($R - 0,25$ đến $-0,5$) giữa PHE, Lindane, o,p'DDT, p,p'DDT với các KLN (Hình 3.20). Nguồn cung cấp Cd ở cột

C1 có liên quan đến nguồn cung cấp PAHs (FLR và PY), có thể đến từ quá trình đốt nhiên liệu hoặc ô nhiễm công nghiệp. Các KLN khác Pb, Zn, As, Co, Mn bên cạnh nguồn từ tự nhiên chúng còn có thêm nguồn cùng với PY, khả năng cao là ô nhiễm từ hoạt động giao thông, công nghiệp luyện kim hoặc chất thải đô thị.

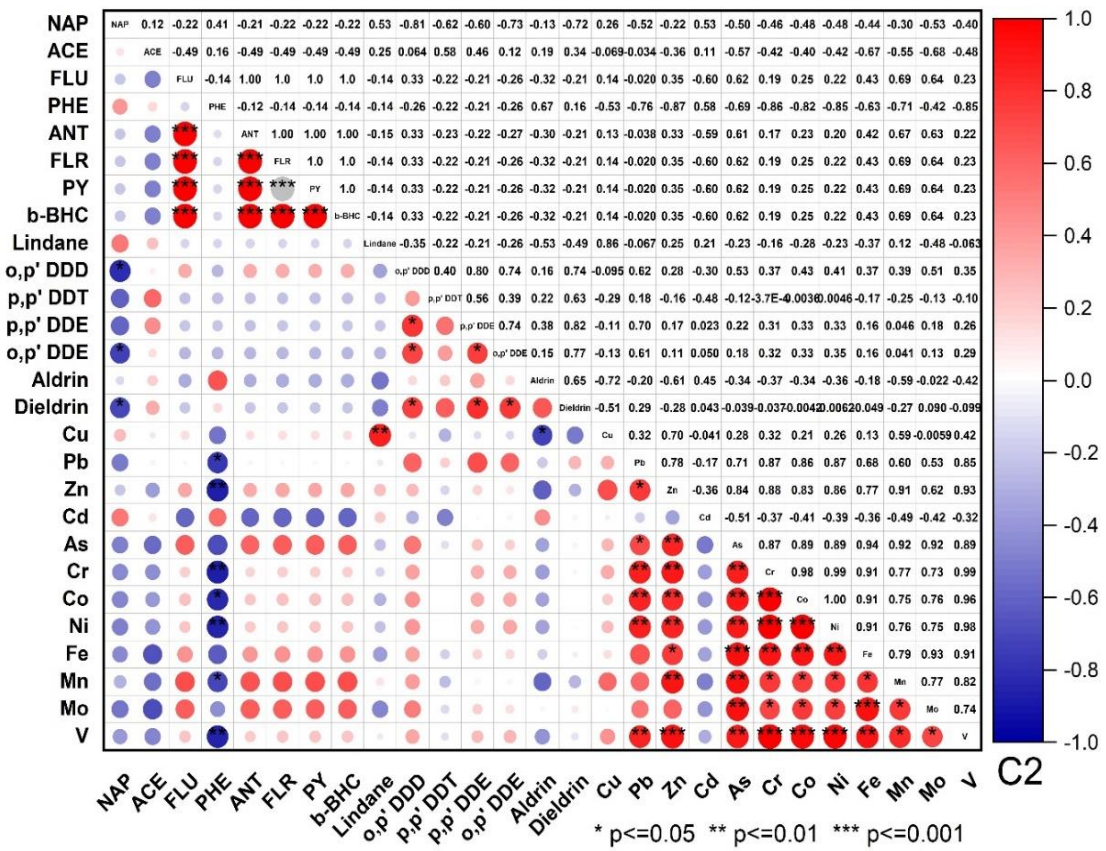
Ở C2, mối quan hệ giữa các KLN với OCPs và PAHs tương quan thuận và tương quan nghịch thông qua hệ số tương quan thấp. Cụ thể:

Chỉ riêng Lindane có hệ số tương quan thuận trung bình ($R\ 0,5 \div 0,75$) với Cu, thể hiện chúng có cùng nguồn cung cấp. PHE có mối tương quan nghịch trung bình ($R\ -0,5$ đến $-0,75$) và yếu ($R\ -0,25$ đến $-0,5$) với hầu hết các kim loại nặng bao gồm Pb, Zn, Co, Ni, Mn, Li, V (Hình 3.20b) cho thấy PHE và các kim loại này bị ảnh hưởng bởi các quá trình khác nhau hoặc điều kiện lắng đọng khác nhau. Ma trận tương quan ở cột C2 cho thấy các kim loại nặng và các chất hữu cơ bền (PAHs và OCPs) có mối tương quan không đáng kể và có sự khác biệt về nguồn gốc, Cu tương quan thuận với Lindane thể hiện chúng có cùng nguồn cung cấp. Tương quan nghịch giữa PHE với các Zn, Pb, Cr, Co, Ni, Mn, Li, và V, giữa Cu và Aldrin, phản ánh không thuận lợi cho tích lũy kim loại và các hợp chất hữu cơ cùng nhau.

Chương 3 với những kết quả về định lượng, đặc điểm tích lũy cũng như mối tương quan của KLN, PAHs và OCPs với thành phần cấp hạt, TOC và với nhau sẽ là cơ sở để tính toán các chỉ số ô nhiễm như Igeo, EF, PLI..., từ đó đánh giá nguy cơ sinh thái.



(a)



(b)

Hình 3.20. Tương quan giữa kim loại nặng, PAHs và OCPs trong cột trầm tích

Chương 4. NGUỒN GỐC CÁC KIM LOẠI NẶNG, CÁC CHẤT HỮU CƠ BỀN VÀ RỦI RO MÔI TRƯỜNG VEN BIỂN MÓNG CÁI

4.1. Các nhóm và đặc điểm các nhóm

4.1.1. Nhóm kim loại và đặc điểm các nhóm

Theo kết quả gom cụm, mỗi nhóm được đặc trưng bởi hàm lượng KLN, thành phần cấp hạt, carbon hữu cơ và động lực học (Bảng 4.1).

➤ **Trầm tích tầng mặt** phân loại thành 3 nhóm trầm tích và 3 nhóm thông số trầm tích. Cụ thể:

Nhóm trầm tích 1 gồm cát, sỏi có hàm lượng cao, kim loại nặng có hàm lượng thấp nhất, phân bố ở cửa sông Ka Long và vịnh Hà Cối. Điều này cho thấy KLN có thể từ nguồn vật liệu khoáng tự nhiên (phong hóa, xói mòn từ lục địa). Hàm lượng cát cao phản ánh động lực mạnh (cửa sông Ka Long và vịnh Hà Cối) hoặc sóng tác động nên KLN không tích tụ nhiều mà bị rửa trôi do khu vực này có dòng chảy mạnh.

Nhóm trầm tích 2 và 3 có hàm lượng bột, sét cao nên hàm lượng kim loại nặng cao hơn nhóm 1 (Bảng 4.1), phân bố phía trước bán đảo Trà Cỏ (Hình 4.1). Điều này cho thấy KLN có thể có nguồn gốc từ hoạt động nhân sinh hoặc từ quá trình tích tụ tự nhiên, bột, sét và kim loại nặng phản ánh động lực yếu, dòng chảy yếu nên KLN dễ dàng lắng đọng và tích lũy.

Nhóm thông số trầm tích 1 gồm sỏi và nguyên tố Mo có nguồn gốc riêng biệt. Mo liên quan đến quá trình phong hóa đá hoặc khoáng vật gốc nên sự có mặt của Mo trong nhóm sỏi cho thấy nó có nguồn gốc địa chất nội sinh chứ không phải từ hoạt động nhân sinh gây ô nhiễm. Nhóm thông số trầm tích 2 gồm KLN, bột và sét. (Hình 4.1), phản ánh động lực yếu, có xu hướng tích tụ ở vùng lặn sóng hoặc có dòng chảy yếu. Nhóm thông số trầm tích 3 gồm cát. Cát phản ánh động lực mạnh, có thể do dòng chảy mạnh hoặc sóng tác động. Điều này cho thấy sự phân bố trầm tích tầng mặt chịu tác động mạnh từ động lực học môi trường, ảnh hưởng đến sự tích lũy KLN.

➤ **Trong cột C1** có 3 nhóm trầm tích và 3 nhóm thông số trầm tích. Cụ thể:

Ba nhóm trầm tích phản ánh điều kiện động lực môi trường bao gồm: Nhóm trầm tích 1 phân bố gần tầng mặt, gần khu vực cửa sông Ka Long, có hàm lượng cát cao nhất, hàm lượng KLN thấp, phản ánh động lực môi trường mạnh, chủ yếu phản ánh nguồn KLN từ tự nhiên (phong hóa khoáng vật, xói mòn lục địa). Do động lực mạnh (dòng chảy, sóng), KLN khó tích tụ và dễ bị rửa trôi. Hàm lượng thấp gợi ý rằng nguồn KLN ở đây chủ yếu là khoáng chất có trong trầm tích gốc, không bị ảnh hưởng nhiều bởi hoạt động nhân sinh. Nhóm trầm tích 2 phân bố ở giữa, cuối cột trầm tích, hàm lượng cát giảm trong khi bột và sét tăng phản ánh động lực môi trường yếu, KLN tăng. KLN có xu hướng tích lũy mạnh hơn, phản ánh sự thay đổi

trong quá trình trầm tích hóa. Đây có thể là giai đoạn mà nguồn KLN bắt đầu có ảnh hưởng từ hoạt động nhân sinh (xả thải công nghiệp, nông nghiệp, giao thông thủy, v.v.), môi trường lắng đọng yếu hơn giúp KLN liên kết với hạt mịn và tích lũy trong trầm tích. Nhóm trầm tích 3 phân bố ở giữa với hàm lượng bột, sét và KLN cao nhất (Hình 4.1, Bảng 4.2).

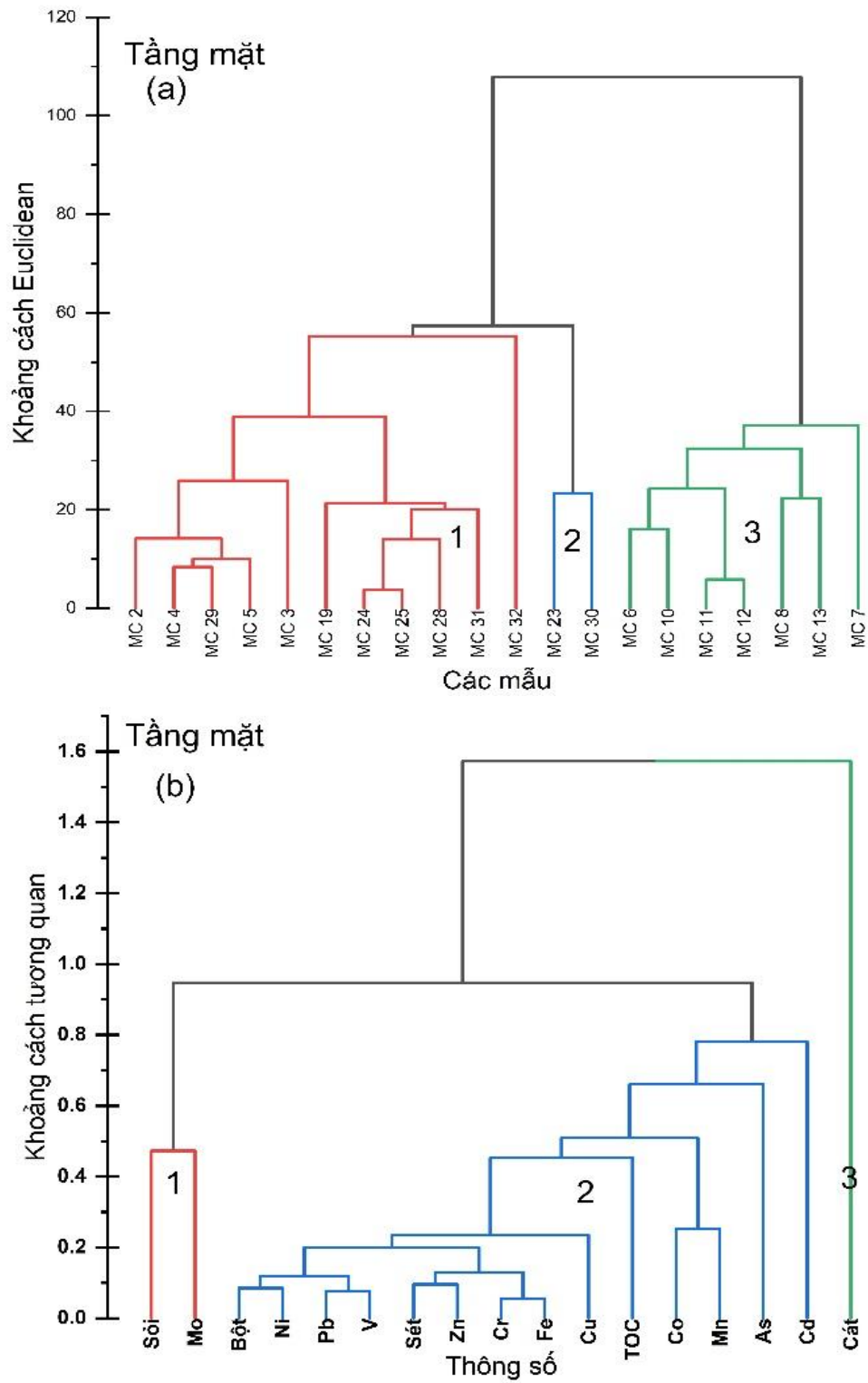
Ba nhóm thông số trầm tích gồm nhóm thông số trầm tích 1 là cát, có động lực mạnh. Nhóm thông số trầm tích 2 là bột, sét, KLN; có động lực yếu. Nhóm thông số trầm tích 3 là TOC (Hình 4.2) có nguồn cung cấp tại chỗ chiếm ưu thế.

➤ **Trong cột C2** có 4 nhóm trầm tích và 3 nhóm thông số trầm tích. Cụ thể:

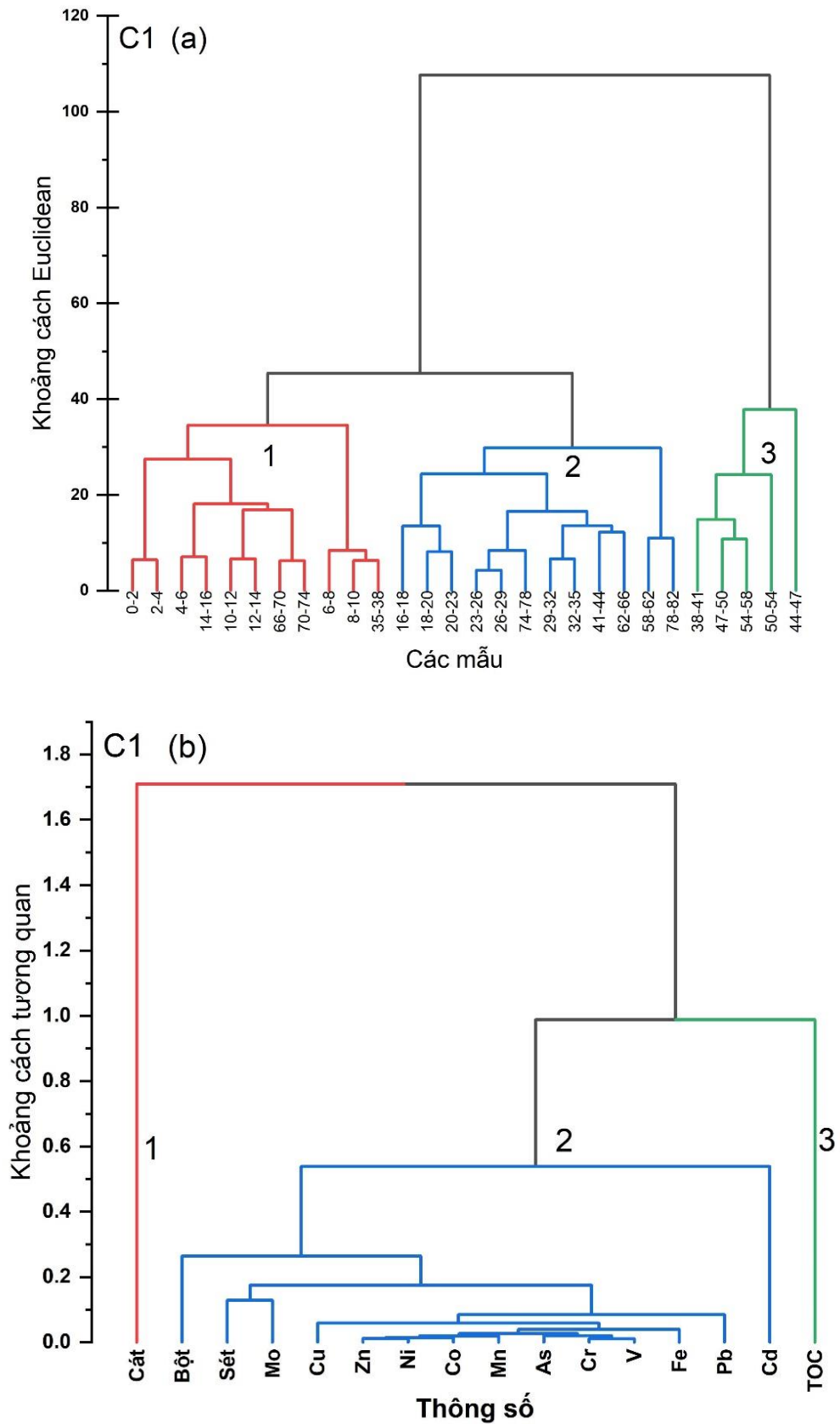
Bốn nhóm trầm tích đã được xác định gồm nhóm trầm tích 1 phân bố xen kẽ ở tầng mặt, giữa, đáy, đặc trưng bởi hàm lượng bột, sét và KLN cao (Bảng 4.1, Hình 4.1), có thể phản ánh sự tái phân bố KLN do xáo trộn trầm tích hoặc thay đổi động lực học theo thời gian. Nhóm trầm tích 2 phân bố gần tầng mặt, giữa và đáy, hàm lượng bột, cát cao phản ánh động lực môi trường mạnh, hàm lượng KLN giảm, cho thấy có thể có giai đoạn dòng chảy mạnh hơn, dẫn đến giảm tích lũy KLN. Nhóm trầm tích 3 phân bố gần tầng mặt (8-10cm), hàm lượng cát cao nhất, phản ánh động lực môi trường mạnh, hàm lượng KLN thấp nhất, có thể liên quan đến một giai đoạn có sự gia tăng mạnh mẽ của cát do thay đổi động lực biển, làm loãng hàm lượng KLN. Nhóm trầm tích 4 phân bố gần tầng mặt (4-6cm), hàm lượng bột và hàm lượng KLN cao, có thể phản ánh sự gia tăng nguồn phát thải KLN gần đây, có thể do hoạt động nhân sinh.

Ba nhóm thông số trầm tích gồm nhóm thông số trầm tích 1 là cát và Cd thể hiện động lực môi trường mạnh, có dòng chảy mạnh, sóng lớn có thể hạn chế sự tích lũy của hạt mịn và KLN, ngoại trừ Cd – một KLN có thể liên kết với hạt cát hoặc có nguồn gốc khác biệt. Nhóm thông số trầm tích 2 là bột và KLN thể hiện động lực yếu, hàm lượng bột cao cho thấy môi trường có năng lượng trung bình đến thấp, thuận lợi cho sự tích lũy KLN do các hạt bột có diện tích bề mặt lớn và khả năng hấp phụ tốt. Điều này gợi ý rằng KLN có thể đến từ nguồn lục địa (sông ngòi, phong hóa đất đá) hoặc nguồn nhân tạo (hoạt động công nghiệp, sinh hoạt). Nhóm thông số trầm tích 3 là sét và TOC có động lực yên tĩnh (Hình 4.3). Hàm lượng sét cao thường xuất hiện ở môi trường yên tĩnh, nơi vật chất hữu cơ và KLN dễ tích tụ. Điều này có thể chỉ ra nguồn KLN có liên quan đến sự hấp phụ của vật chất hữu cơ và các khoáng vật sét, có thể đến từ cả nguồn tự nhiên và nhân tạo.

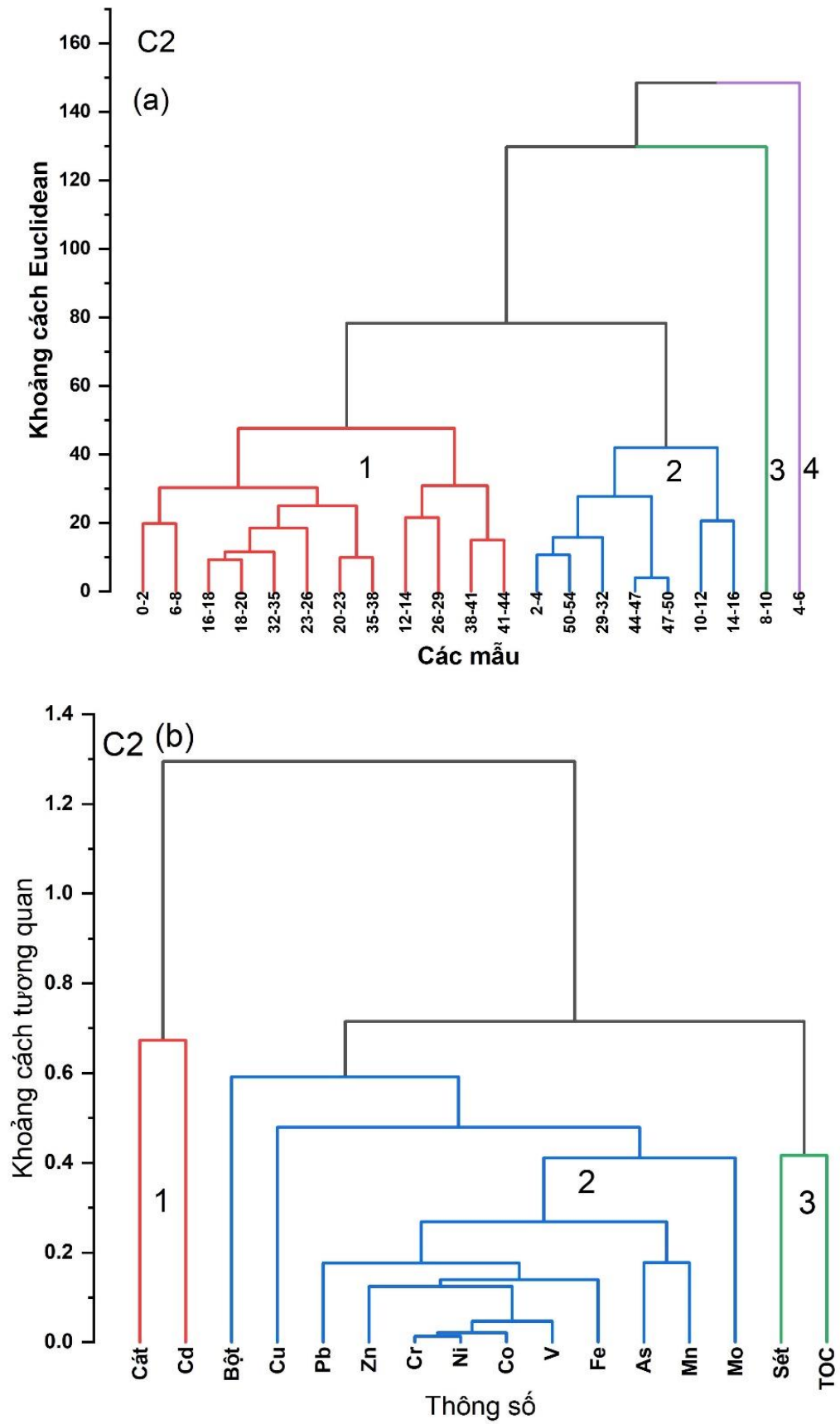
Nhìn chung, sự tích lũy KLN có xu hướng cao hơn trong các môi trường động lực yếu và yên tĩnh (hàm lượng bột, sét cao), điều này phù hợp với cơ chế vận chuyển và lắng đọng KLN chủ yếu gắn với hạt mịn. Hàm lượng KLN có thể phản ánh lịch sử tác động nhân sinh, đặc biệt là tại các tầng gần mặt nơi KLN cao hơn.



Hình 4.1. Các nhóm KLN và đặc điểm trong trầm tích tầng mặt
(a - nhóm trầm tích, b - nhóm thông số trầm tích)



Hình 4.2. Các nhóm KLN và đặc điểm trong cột C1
(a - nhóm trầm tích, b - nhóm thông số trầm tích)



Hình 4.3. Các nhóm KLN và đặc điểm trong cột C2
(a - nhóm trầm tích, b - nhóm thông số trầm tích)

Bảng 4.1. Hàm lượng kim loại nặng, các cấp hạt và TOC trong từng nhóm
 (% -Sỏi, Cát, Bột, Sét, TOC, Fe) (mg/kg – Cu, Pb, Zn, Cd, As, Cr, Co, Ni, Mn, Mo, V)

Vị trí	Nhóm	Số mẫu	Sỏi	Cát	Bột	Sét	TOC	Cu	Pb	Zn	Cd	As	Cr	Co	Ni	Fe	Mn	Mo	V
Tầng mặt	1	11	1,05	92,96	5,55	0,36	0,39	4,43	7,78	17,41	0,04	4,46	7,02	2,42	3,09	0,69	91,39	0,05	8,77
	2	2	18,84	76,33	4,54	0,28	0,41	3,115	6,30	14,45	0,05	4,27	6,21	1,73	2,60	0,60	44,63	0,15	8,79
	3	7	0,27	89,85	8,84	0,89	0,43	5,33	8,35	22,28	0,04	3,74	8,59	3,18	3,92	0,98	189,35	0,05	8,53
C1	1	11	-	70,65	27,35	1,56	0,23	9,91	14,11	30,92	0,06	8,77	14,91	3,79	6,69	1,46	84,34	0,24	21,27
	2	12	-	63,73	33,73	1,99	0,41	14,76	16,45	41,52	0,10	12,60	20,41	5,51	9,34	2,26	120,26	0,33	30,68
	3	5	-	36,34	57,56	4,28	0,27	21,16	26,92	63,90	0,14	20,40	33,59	8,29	14,49	5,62	189,53	0,59	51,68
C2	1	12	-	22,19	69,73	6,09	2,06	19,73	30,70	61,97	0,10	21,49	38,31	11,69	18,15	6,32	313,01	1,42	48,89
	2	7	-	33,84	60,27	4,44	1,66	14,77	24,21	47,96	0,08	17,39	29,14	8,95	13,61	3,84	244,31	1,13	35,79
	3	1	-	63,70	34,00	1,60	0,92	13,84	19,95	39,10	0,18	12,47	17,71	5,18	7,80	2,14	175,79	0,57	20,22
	4	1	-	39,40	55,70	2,70	0,78	20,58	28,60	66,34	0,02	29,99	38,53	12,31	19,01	7,89	426,83	2,52	50,16

4.1.2. Nhóm PAHs và OCPs trong cột trầm tích và đặc điểm của chúng

Dựa trên phân tích cụm, 3 nhóm trầm tích được phân chia theo sự khác biệt về thành phần và hàm lượng các thông số (Bảng 4.2, Bảng 4.3, Hình 4.3a). Nhóm 1 với số lượng 11/15 mẫu có đặc điểm là hàm lượng cát với hàm lượng bột tương đương nhưng hàm lượng TOC và hàm lượng OCPs thấp. Nhóm 2 gồm 3/15 mẫu, hàm lượng bột, sét và TOC cao hơn nhóm 1, không có một số thuốc trừ sâu như b-BHC, d-BHC, Lindane, o,p'DDT, còn lại như Aldrin, Dieldrin, o,p'DDD, p,p'DDT, p,p'DDE, o,p'DDE là những chất có hàm lượng cao. Nhóm 3 là mẫu có hàm lượng cát và TOC cao, cao nhất là Aldrin, Dieldrin, p,p'DDT, p,p'DDE. Phân bố nhóm 1, từ 1877 đến 2019 trong C1, từ 1944-1996 (12-14 cm) và 2019-2005 (0-2) ở tại C2. Nhóm 2 là 1996-2005 (8-10 cm), 23-26 cm, 38-41cm ở C2. Nhóm 3 là 28-32 cm ở C2. Các mẫu thuộc nhóm này có niên đại 28-32 cm ở C2, có thể phản ánh một giai đoạn có ít động lực hơn, cho phép các chất hữu cơ và thuốc trừ sâu lắng đọng và tích lũy. Điều này cho thấy nguồn OCPs chủ yếu đến từ hoạt động nông nghiệp trong quá khứ, khi DDT và các chất chuyển hóa của nó (p,p'DDE, o,p'DDD) có nồng độ cao.

Các thông số trầm tích được chia thành 3 nhóm phản ánh ba môi trường lắng đọng khác nhau và nguồn gốc PAHs, OCPs (Hình 4.3b). Nhóm 1 có động lực mạnh, gồm cát, PHE, o,p'DDT, NAP và Lindane, cho thấy PAHs có nguồn đốt nhiên liệu hóa thạch, dầu mỏ (PHE, NAP) và OCPs (Lindane) có thể từ thuốc trừ sâu nhưng ít tích lũy do động lực mạnh làm cuốn trôi nhanh. Nhóm 2 có mối quan hệ hóa học gồm FLU, ANT, FLR, PY, b-BHC có mối quan hệ hóa học với nhau cho thấy PAHs từ nhiều nguồn khác nhau, chủ yếu từ đốt sinh khối và than đá (FLU, ANT, FLR, PY) và OCPs (b-BHC) có thể từ thuốc trừ sâu cũ, dễ bị phân hủy. Nhóm 3 là bột, sét, TOC, ACE, Aldrin, Dieldrin, p,p'DDT, p,p'DDE, o,p'DDE có đặc điểm là có mối quan hệ với môi trường yên tĩnh bởi bột, sét với các chất khác, phản ánh PAHs ít hơn do tích lũy chậm, phụ thuộc vào TOC, còn OCPs tích lũy cao nhất, phản ánh ảnh hưởng của hoạt động nông nghiệp và sử dụng thuốc trừ sâu trong quá khứ.

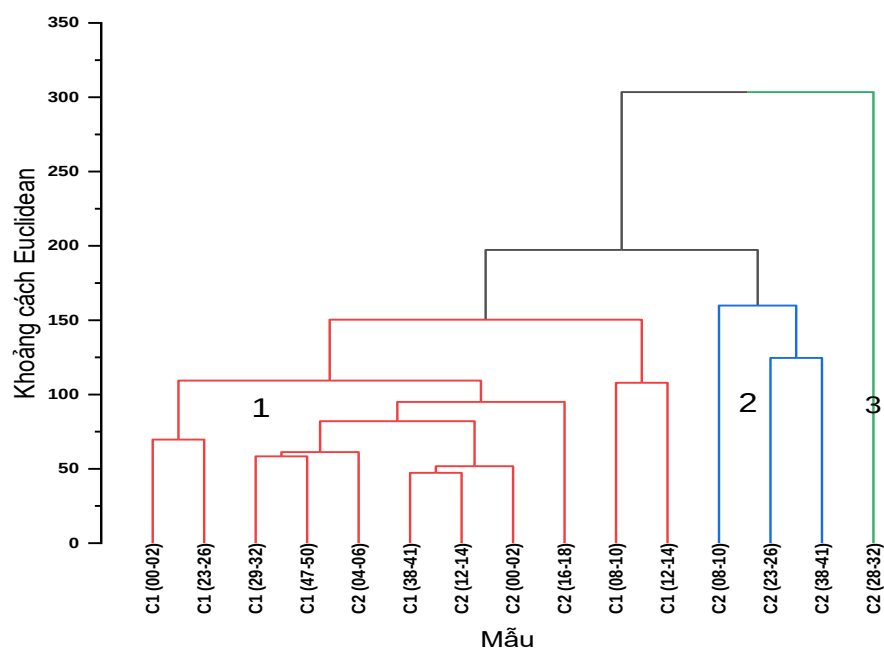
Dựa trên kết quả phân tích nguồn gốc PAHs và OCPs cho thấy PAHs có hai nguồn chính là nguồn đốt nhiên liệu hóa thạch (PHE, NAP, FLU, ANT, FLR, PY) (thể hiện qua nhóm động lực mạnh và quan hệ hóa học) và nguồn do đốt sinh khối (FLU, ANT, FLR, PY) (thể hiện qua liên kết với TOC và bột sét trong nhóm quan hệ hóa học).

Bảng 4.2. Giá trị trung bình của cấp hạt, TOC và PAHs trong nhóm cột trầm tích

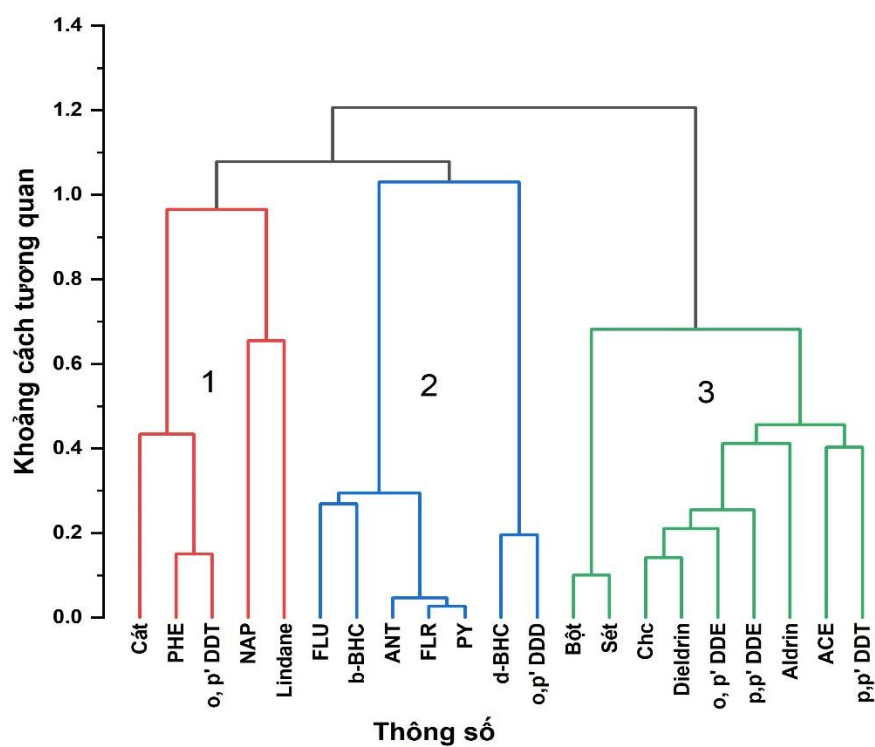
Nhóm	Mẫu trong nhóm	Cát (%)	Bột (%)	Sét (%)	TOC (%)	PAHs (ng/g)						
						NAP	ACE	FLU	PHE	ANT	FLR	PY
1	11	46,78	49,61	2,54	0,63	2,16	9,24	1,04	0,10	12,77	4,59	2,98
2	3	39,68	56,52	3,45	2,05	2,21	23,19	-	0,21	0,47	-	-
3	1	46,98	49,87	3,02	2,66	-	45,14	-	-	-	-	-

Bảng 4.3. Giá trị trung bình của các hợp chất OCPs trong nhóm cột trầm tích

Nhóm	OCPs (ng/g)									
	BHCs (ng/g)			DDTs (ng/g)					Aldrin (ng/g)	Dieldrin (ng/g)
	b-BHC	d-BHC	Lindane	o,p' DDD	p,p' DDT	o,p' DDT	p,p' DDE	o,p' DDE		
1	10,85	4,04	5,86	41,09	5,18	0,37	0,05	-	28,27	41,46
2	-	-	-	30,23	48,14	-	6,11	54,14	94,40	172,07
3	-	-	-	38,50	258,20	-	13,50	33,90	100,10	204,70



(a)



(b)

Hình 4.4. Các nhóm PAHs, OCPs và đặc điểm của nhóm trong cột C1, C2

OCPs có nguồn từ hoạt động nông nghiệp, nhưng bị ảnh hưởng bởi động lực môi trường: Khu vực động lực mạnh (là khu vực có hàm lượng cát cao) dẫn đến khả năng tích lũy OCPs kém do bị pha loãng. Môi trường có TOC cao (khu vực động lực yên tĩnh) dẫn đến OCPs hấp phụ và tích lũy mạnh. B-BHC, d-BHC, Lindane dễ bị phân hủy hoặc mất đi theo thời gian, trong khi Aldrin, Dieldrin, p,p' DDT, p,p' DDE tích lũy bền hơn.

4.2. Các yếu tố chi phối các chất ô nhiễm trong trầm tích

4.2.1. Các yếu tố chi phối kim loại nặng

Bằng phương pháp phân tích thành phần chính (PCA), ba thành phần chính kiểm soát đặc tính trầm tích từ 6,43 % đến 59,69 % ở tầng mặt, từ 5,35 % đến 80,0 % ở C1 và từ 8,15 % đến 60,07 % ở C2 (Bảng 4.4).

Bảng 4.4. Kết quả phân tích kim loại nặng, thành phần cấp hạt và TOC

Các thông số	Tầng mặt			Cột C1			Cột C2		
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
Sỏi	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cát	-0,04	0,48	0,31	-0,23	0,09	0,44	-0,21	0,38	0,31
Bột	-0,24	-0,32	-0,15	0,22	-0,08	-0,47	0,19	-0,34	-0,42
Sét	0,29	0,08	-0,01	0,23	-0,12	-0,10	0,12	-0,39	0,33
Cu	0,28	-0,05	-0,02	0,26	0,12	-0,04	0,18	0,35	-0,03
Pb	0,25	-0,05	-0,06	0,26	-0,09	0,10	0,26	0,02	0,28
Zn	0,27	0,09	-0,18	0,27	0,05	0,06	0,28	0,19	0,04
Cd	0,28	-0,15	0,05	0,14	0,46	0,59	-0,05	0,21	0,58
As	0,09	0,09	0,56	0,26	-0,01	0,04	0,23	0,30	-0,11
Cr	0,15	0,22	-0,49	0,27	-0,03	0,01	0,31	-0,04	0,06
Co	0,29	-0,07	0,04	0,27	0,08	0,03	0,31	-0,06	0,01
Ni	0,22	-0,30	0,11	0,27	0,03	0,05	0,31	-0,03	-0,01
Fe	0,30	-0,04	-0,07	0,26	-0,06	0,06	0,28	0,11	0,02
Mn	0,27	-0,17	0,05	0,27	0,03	0,10	0,26	0,30	-0,14
Mo	0,13	-0,45	0,01	0,24	-0,04	0,08	0,20	0,15	-0,13
V	0,30	0,01	-0,02	0,27	-0,03	0,06	0,31	0,01	0,06
TOC	0,27	0,21	-0,17	0,00	0,84	-0,42	0,16	-0,40	0,37
Giá trị riêng	10,74	2,80	1,16	13,60	1,13	0,91	10,21	2,20	1,39
Phần trăm giá trị riêng (%)	59,69	15,55	6,43	80,00	6,67	5,35	60,07	12,96	8,15

Ở tầng mặt, thành phần chính thứ nhất (PC1) chiếm 59,69 % là sét, Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Fe, Mn và V, TOC. Thành phần chính thứ hai (PC2) là 15,55% gồm cát, bột, Ni và Mo. Thành phần chính thứ ba (PC3) là 6,43 % là cát, As và Cr. Kết quả cho thấy ở tầng mặt, KLN chủ yếu liên kết với sét, TOC và kim loại chuyển tiếp (Fe, Mn), cho thấy vai trò của hấp phụ và đồng kết tủa trong quá trình tích lũy KLN. Điều này gợi ý rằng KLN có thể có nguồn gốc tự nhiên (quá trình phong hóa,

vận chuyển trầm tích từ lục địa) hoặc nhân tạo (hoạt động công nghiệp, sinh hoạt). Ở tầng mặt cấp hạt cát, bột và sét ảnh hưởng và chi phối các KLN, ở cột C1 cấp hạt cát và cấp hạt bột ảnh hưởng đến Cd, ở C2 các cấp hạt cát, bột và sét ảnh hưởng đến Cu, As, Pb, Cd, Mn. Ở tầng mặt: KLN bị chi phối mạnh bởi thành phần hạt mịn và TOC, cho thấy có thể có nguồn phát thải gần đây từ môi trường nhân sinh. Ở C1, KLN có sự liên kết chặt chẽ hơn với các kim loại trong PC1 (80%), điều này có thể gợi ý nguồn KLN ổn định theo thời gian, có thể là từ quá trình phong hóa tự nhiên hoặc tích lũy dài hạn từ nguồn nhân tạo.

Ở C1, PC1 chiếm 80,0 % thể hiện sự liên kết chặt chẽ giữa các KLN (Cu, Pb, Zn, As, Cr, Co, Ni, Fe, Mn, V), điều này có thể phản ánh một nguồn đồng nhất và ổn định của KLN, có khả năng đến từ nguồn tự nhiên (vật liệu trầm tích gốc) hoặc tích lũy lâu dài từ nguồn nhân sinh. PC2 là 6,67 % gồm Cd, TOC. PC3 là 5,35% là cát, bột, Cd, TOC.

Ở cột C2, KLN được chia thành nhiều thành phần, với PC1 (60%) thể hiện sự tích lũy của Pb, Zn, Cr, Co, Ni, Fe, Mn, V, còn PC2 (12,96 % bởi cát, bột, sét, Cu, As và Mn) và PC3 (cát, bột, sét, Pb và Cd chiếm 8,15%) cho thấy ảnh hưởng của cấp hạt đến sự phân bố KLN. Điều này cho thấy tại C2, nguồn KLN có thể phức tạp hơn, bị chi phối bởi cả quá trình động lực môi trường và nguồn phát thải; các nhóm KLN và cấp hạt phức tạp hơn, cho thấy có thể có sự thay đổi nguồn KLN theo thời gian, với sự kết hợp của cả quá trình lắng đọng tự nhiên và ảnh hưởng của hoạt động nhân sinh.

➤ Ảnh hưởng của quá trình động lực học

KLN liên kết với sét và TOC: Hấp phụ mạnh lên bề mặt hạt sét và chất hữu cơ gợi ý sự vận chuyển KLN từ sông ngòi hoặc lắng đọng từ khí quyển. Đây có thể là dấu hiệu của nguồn phát thải công nghiệp hoặc sinh hoạt, đặc biệt là các KLN như Cu, Pb, Zn, Cd.

KLN liên kết với bột và cát: Các kim loại như Cd, As, Cr có thể tồn tại ở dạng khoáng vật hoặc hấp phụ yếu hơn, dễ bị tác động bởi quá trình tái lắng đọng, xói mòn. Sự phân bố này có thể phản ánh nguồn KLN từ quá trình phong hóa đất đá hoặc xả thải công nghiệp.

Mối liên hệ giữa Fe, Mn và KLN: Sự hiện diện của Fe, Mn cùng với Pb, Zn, Cr, Co, Ni trong PC1 cho thấy vai trò của các oxit/hydroxit Fe-Mn trong việc hấp phụ và đồng kết tủa KLN, phản ánh nguồn KLN có thể đến từ cả tự nhiên và nhân tạo.

Nhìn chung, KLN có mối quan hệ mật thiết với cấp hạt trầm tích, phản ánh quá trình hấp phụ, vận chuyển và lắng đọng KLN theo điều kiện môi trường. Ở tầng mặt, KLN có thể đến từ nguồn nhân tạo, trong khi ở C1 và C2, có thể có sự kết hợp giữa nguồn tự nhiên và nhân sinh. Sự khác biệt giữa C1 và C2 gợi ý rằng C2 có thể

chịu tác động của động lực môi trường lớn hơn, dẫn đến sự thay đổi về nguồn gốc KLN theo thời gian.

4.2.2. Các yếu tố chi phối các chất ô nhiễm hữu cơ bền

Các yếu tố chi phối các hợp chất hữu cơ bền (PAHs, OCPs) tại hai cột C1 và C2 phản ánh rõ ràng sự khác biệt về nguồn gốc và quá trình lắng đọng của các chất này trong trầm tích. Các hợp chất hữu cơ bền trong trầm tích (PAHs, OCPs) có bốn thành phần chính kiểm soát đặc tính trầm tích từ 9,68 % đến 44,46 % ở C1 và từ 7,55% đến 39,89 % ở C2, (Bảng 4.5).

Bảng 4.5. Kết quả phân tích PAHs, OCPs, TOC và thành phần cấp hạt

TT	Tham số	C1				C2			
		PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4
1	Cát	-0,26	0,16	-0,10	0,22	-0,04	-0,08	0,48	0,07
2	Bột	0,26	-0,17	0,07	-0,20	0,05	0,07	-0,48	-0,02
3	Sét	0,27	-0,11	0,22	-0,27	0,17	0,17	-0,36	-0,25
4	TOC	0,15	0,06	-0,48	0,10	0,33	0,20	-0,06	-0,04
5	NAP	0,33	0,18	0,11	0,18	-0,16	-0,39	-0,03	0,00
6	ACE	0,18	0,22	0,35	0,37	0,19	-0,14	0,21	0,44
7	FLU	0,15	0,43	0,21	0,03	-0,30	0,27	0,07	0,03
8	PHE	-0,22	0,40	0,04	-0,06	-0,03	-0,20	0,36	-0,35
9	ANT	0,34	0,16	0,10	0,10	-0,30	0,26	0,08	0,02
10	FLR	0,30	0,11	-0,20	0,26	-0,30	0,27	0,07	0,03
11	PY	0,33	0,10	-0,13	0,17	-0,30	0,27	0,07	0,03
12	b-BHC	0,23	0,07	0,33	-0,49	-0,30	0,27	0,07	0,03
13	d-BHC	-0,14	-0,25	0,43	0,27	-	-	-	-
14	Lindane	-0,28	0,09	0,37	0,17	-0,09	-0,23	-0,06	0,54
15	o,p'DDD	-0,06	-0,31	0,51	0,06	0,11	0,38	0,13	0,14
16	p,p'DDT	-0,22	0,40	0,04	-0,06	0,24	0,14	0,14	0,28
17	o,p' DDT	-0,22	0,40	0,04	-0,06	0,27	0,20	0,12	0,20
18	p,p' DDE	0,19	0,05	0,22	-0,59	0,28	0,23	-0,02	0,05
19	Aldrin	0,28	-0,13	0,05	-0,15	0,17	-0,03	0,32	-0,43
20	Dieldrin	0,33	-0,09	0,09	0,03	0,28	0,21	0,25	-0,07
Giá trị riêng		7,11	3,72	2,30	1,55	5,98	4,68	1,93	1,13
Phần trăm giá trị riêng (%)		44,46	23,27	14,39	9,68	39,89	31,19	12,84	7,55

Kết quả phân tích yếu tố chi phối các PAHs và OCPs ở C1 cho thấy:

PC1 chiếm 44,46% là cát, bột, sét, NAP, ANT, FLR, PY, lindane, aldrin,

dieldrin. PC2 là 23,27% gồm FLU, PHE, d-BHC, p,p'DDT, o,p'DDT. PC3 là 14,39% TOC, b-BHC, Lindane, o,p'DDD. PC4 là 10,11% sét, ACE, FLR, b-BHC, d-BHC, p,p' DDE. Sự phân chia các thành phần chính phản ánh các nguồn chính của OCPs và PAHs tới môi trường trầm tích.

Các hợp chất PAHs và OCPs ở cột C1 có mối quan hệ chặt chẽ với các cấp hạt trầm tích (cát, bột, sét), đặc biệt là NAP, ANT, FLR, PY, Lindane, Aldrin, Dieldrin, ACE, b-BHC, d-BHC, p,p'DDE. Điều này cho thấy các hợp chất này chủ yếu bị ảnh hưởng bởi quá trình vận chuyển trầm tích hạt mịn và có thể có nguồn gốc từ cả lục địa và biển, bao gồm:

- + Các hợp chất PAHs có nguồn do đốt cháy nhiên liệu hóa thạch bởi có sự xuất hiện của FLR, PY, ANT, NAP trong các nhóm PC1, PC2.

- + Các hợp chất OCPs có nguồn gốc liên quan đến hoạt động nông nghiệp và sử dụng thuốc trừ sâu trước đây bởi sự xuất hiện của các hợp chất như Lindane, Aldrin, Dieldrin, b-BHC, d-BHC.

TOC có vai trò quan trọng trong tích lũy OCPs (PC3), cho thấy sự hấp phụ của các hợp chất này lên vật chất hữu cơ.

Các OCPs như Lindane, Aldrin, Dieldrin, p,p'DDE có liên quan đến cấp hạt, cho thấy chúng có thể được vận chuyển cùng trầm tích từ lục địa.

Kết quả phân tích yếu tố chi phối các PAHs và OCPs ở C2 cho thấy:

PC1 chiếm 39,89 % là TOC, FLU, ANT, FLR, PY, b-BHC, o,p' DDT, p,p'DDE, dieldrin. PC2 là 31,19% bởi NAP, ANT, FLR, PY, b-BHC, o,p'DDD. PC3 là cát, bột, sét, PHE, Aldrin, Dieldrin chiếm 12,84%. PC4 là 7,55% bởi sét, PHE, Lindane, p,p'DDT, Aldrin. Nhìn chung ở cột C2 thì chỉ các hợp chất PHE, o,p'DDD, p,p'DDT, Aldrin, Dieldrin bị chi phối bởi các cấp hạt cát bột sét.

Chỉ một số hợp chất như PHE, o,p'DDD, p,p'DDT, Aldrin, Dieldrin bị ảnh hưởng bởi các cấp hạt cát, bột, sét, trong khi phần lớn các hợp chất khác có mối quan hệ chặt với TOC (PC1, PC2). Điều này gợi ý rằng:

- + Nguồn PAHs chủ yếu từ lắng đọng khí quyển hơn là vận chuyển hạt (PC1: TOC, FLU, ANT, FLR, PY).

- + Nguồn OCPs liên quan nhiều hơn đến sự tích lũy vật chất hữu cơ trong môi trường trầm tích yên tĩnh.

Sự chi phối của TOC đối với các hợp chất này gợi ý rằng chúng có thể bị giữ lại trong trầm tích do hấp phụ vào vật chất hữu cơ, thay vì bị cuốn theo dòng trầm tích hạt thô.

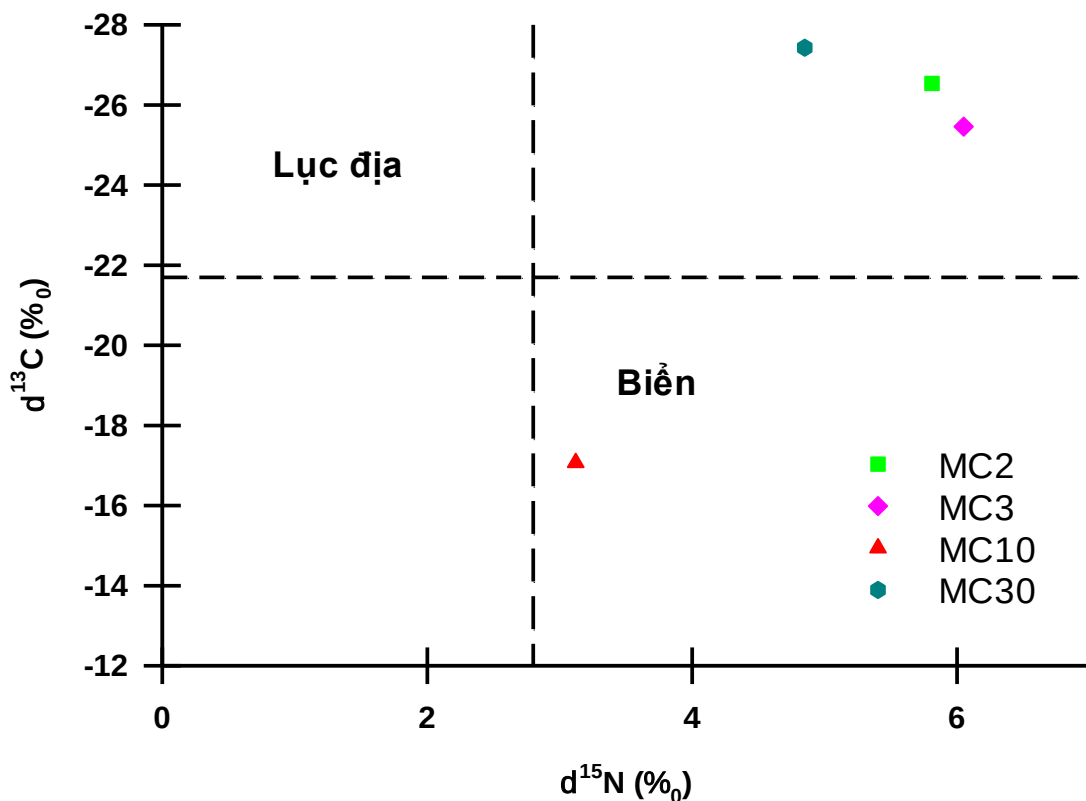
4.3. Nguồn gốc các chất ô nhiễm kim loại nặng và chất hữu cơ bền

4.3.1. Nguồn gốc chất hữu cơ qua phân bố đồng vị bền trong trầm tích

Đồng vị bền trong trầm tích tầng mặt chỉ được phân tích tại các trạm MC2,

MC3, MC10, MC30. Dựa trên một số nghiên cứu, nguồn gốc chất hữu cơ trong trầm tích qua $\delta^{13}\text{C}$ biểu thị nguồn từ tảo biển với giá trị $\delta^{13}\text{C}$ từ -18 đến -22 ‰, biểu thị nguồn từ lục địa với giá trị từ -22 đến -28‰ [118]. Do đó hàm lượng $\delta^{13}\text{C}$ dao động từ -27,43 đến -17,02 ‰ và trung bình -24,13 ‰ cho thấy trong trầm tích tầng mặt chất hữu cơ có nguồn gốc của tảo biển ở vị trí MC10 và nguồn vật chất từ lục địa ở vị trí MC2, MC3, MC30 (Hình 4.5).

Hàm lượng $\delta^{15}\text{N}$ dao động từ 3,12 đến 6,05 ‰ và trung bình là 4,96 ‰ (Hình 4.5). Dựa trên một số nghiên cứu cho thấy hàm lượng $\delta^{15}\text{N}$ là 6 ± 2 ‰ biểu thị nguồn cung cấp từ biển trong khi hàm lượng $\delta^{15}\text{N}$ là $1,6 \div 1,2$ ‰ biểu thị nguồn từ lục địa. Do đó ta thấy tất cả các trạm đều có $\delta^{15}\text{N}$ trong trầm tích tầng mặt nằm trong khoảng của nguồn biển (4,96‰ - 6,05‰). Điều này cho thấy nguồn vật chất hữu cơ trong trầm tích tại các vị trí C2, MC3, MC10, MC30 chủ yếu đến từ biển.



Hình 4.5. Đồ thị biplot của $\delta^{13}\text{C}$ và $\delta^{15}\text{N}$ trong trầm tích tầng mặt

Nhìn chung, phân tích đồng vị bền $\delta^{13}\text{C}$ và $\delta^{15}\text{N}$ xác định nguồn gốc vật chất hữu cơ trong trầm tích chủ yếu là hỗn hợp từ biển và lục địa, thể hiện tính chất chuyển tiếp đặc trưng của vùng cửa sông ven biển. Kết quả này cho thấy Móng Cái là khu vực chịu ảnh hưởng mạnh mẽ từ cả hai nguồn vật chất hữu cơ – một đặc điểm không phổ biến ở các vùng ven biển xa cửa sông.

4.3.2. Nguồn gốc kim loại nặng trong trầm tích

Nguồn gốc của KLN trong trầm tích thể hiện qua tương quan ở mục 3.6.1 và phân tích thành phần chính ở mục 4.2.1 (Hình 3.18, Hình 3.20, Bảng 4.4).

Trầm tích tầng mặt có các KLN có nguồn cung cấp từ tự nhiên chiếm chủ yếu thể hiện qua tương quan thuận giữa kim loại nặng với các khoáng vật sét, cấp hạt bột và cấp hạt sét. Trong khi Cd không có tương quan có nghĩa với cấp hạt và khoáng vật phản ánh chúng đến từ nguồn khác. As có tương quan thuận với Pb, Cr, Mo, V, Ni thể hiện chúng có chung một nguồn gốc khác. Từ kết quả phân tích PCA (Bảng 4.4), cho thấy có 3 thành phần chính tương ứng với 3 nguồn gốc tương ứng, nguồn tự nhiên chi phối 59,69 % gồm kim loại Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Fe, Mn và V; nguồn thứ 2 chi phối 15,55 % gồm cát, bột, Ni, Mo và nguồn thứ 3 chiếm 6,43 % chi phối bởi sét, As và Cr. Nguồn thứ 2 và 3 liên quan đến các loại phân bón vô cơ khác nhau, vì canh tác nông nghiệp chiếm > 10% diện tích ở Móng Cái nên phải sử dụng các loại phân bón và hóa chất nông nghiệp.

Nguồn cung cấp kim loại nặng ở cột C1 đến từ nguồn tự nhiên chiếm tỷ lệ 80 % gồm có các kim loại Cu, Pb, Zn, As, Cr, Co, Ni, Fe, Mn và V, tỷ lệ tích lũy của chúng tương quan thuận với cấp hạt bột và tỷ lệ nghịch với cấp hạt cát. Chỉ Cd có nguồn khác cung cấp khác 6,67 % đến từ FLR và 5,35% từ PY thể hiện qua mối tương quan thuận giữa Cd với 2 hợp chất FLR và PY, ngoài Cd các kim loại Pb, Zn, As, Co và Mn có tương quan thuận với PY, tuy vậy cả 2 nguồn này đều nhỏ (Hình 3.18a).

Nguồn cung cấp KLN ở cột C2 đến từ tự nhiên chiếm 60,07% bởi Pb, Zn, Cr, Co, Ni, Fe, Mn và V. Ngoài ra nguồn cung cấp thứ 2 chi phối bởi As, Cu và Mn chi phối đến 12,96 %, nguồn cung cấp thứ 3 chi phối bởi Pb và Cd chiếm 8,15%, 2 nguồn này cũng đến từ nông nghiệp. Chúng biểu hiện qua tương quan thuận giữa Cu với Lindane (Hình 3.18b). Cả 2 nguồn liên quan đến Cu, As, Mn, Pb, Cd đều bị chi phối bởi TOC.

Nhìn chung, KLN trong trầm tích được cung cấp từ nguồn tự nhiên đóng vai trò chủ yếu ở ven biển Móng Cái. Nguồn từ hoạt động nông nghiệp đã cung cấp cho tầng mặt và cột C2, hàm lượng cao các KLN tùy thuộc các loại phân bón khác nhau. Trên thế giới, trong các loại phân bón phốt pho có Cr từ 66÷600 mg/kg, Ni từ 7÷38 mg/kg, As từ 2÷1.200 mg/kg, Mo từ 0,1÷60 mg/kg, Cu từ 1÷300 mg/kg, Mn từ 40÷2.000 mg/kg, Cd từ 0,1÷170 mg/kg, Pb từ 7÷225 mg/kg. Trong phân bón nitơ các kim loại nặng có As từ 1÷120 mg/kg, Cu từ 1÷15 mg/kg, Cd từ 0.05÷8.5 mg/kg, Pb từ 2÷1.450 mg/kg, Cr từ 3÷19 mg/kg, Ni từ 7÷38 mg/kg và Mo từ 1÷7 mg/kg [13].

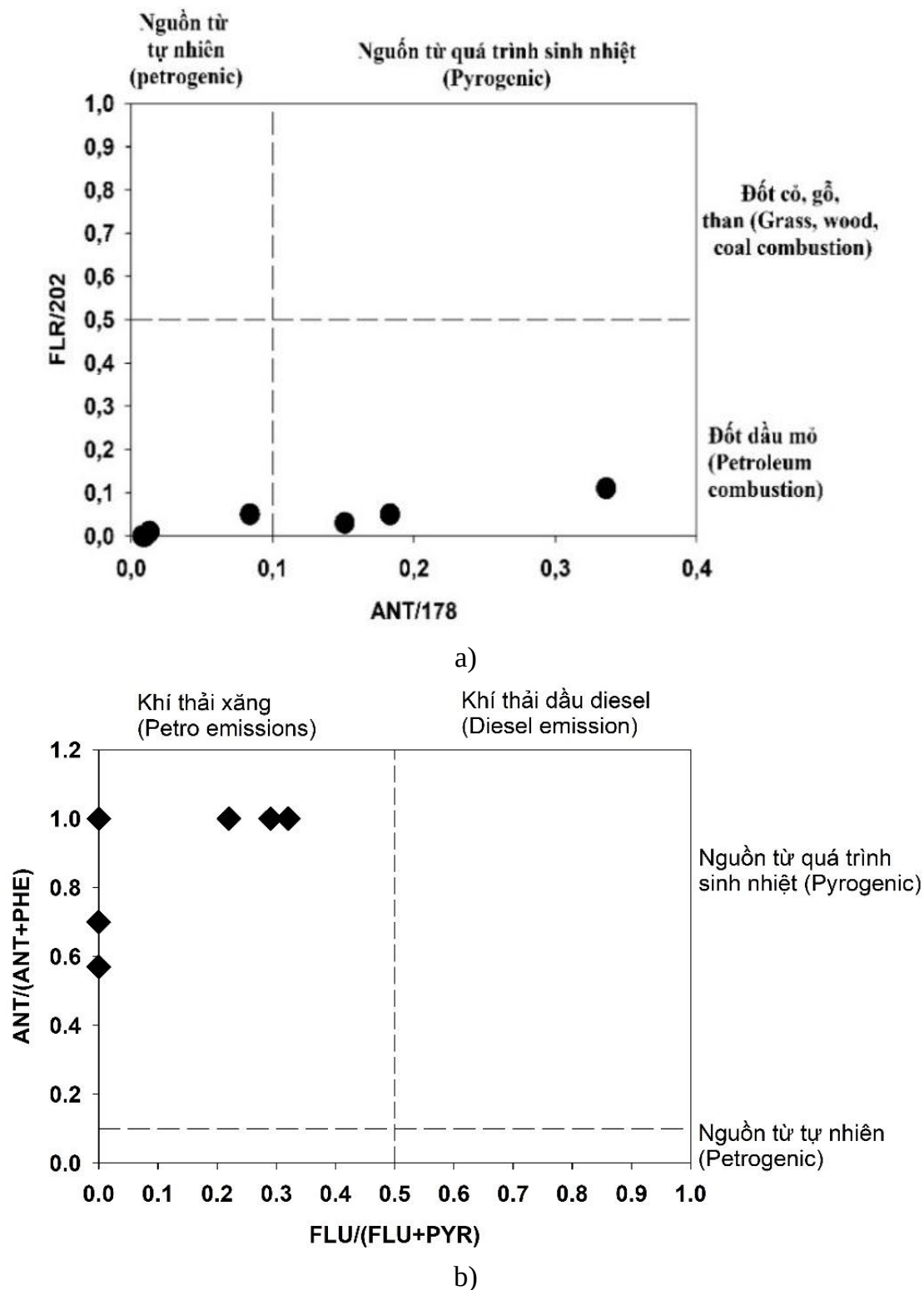
4.3.3. Nguồn gốc PAHs và OCPs trong trầm tích

➤ Nguồn gốc PAHs

PAHs có nguồn từ tự nhiên và nhân sinh, nguồn tự nhiên là sự hình thành các hydrocarbon dầu mỏ trong trầm tích, nguồn nhân sinh là từ các hoạt động đốt cháy

hoặc sử dụng các nhiên liệu hóa thạch (than, xăng dầu).

Dựa vào tỷ số $FLU/(FLU+PY)$ và $ANT/(ANT+PHE)$, FLR/202 và ANT/178 cho thấy nguồn gốc PAHs trong trầm tích ở vùng biển ven bờ Móng Cái từ quá trình đốt xăng và quá trình sinh nhiệt (Bảng 4.6; Hình 4.6).



Hình 4.6. Cặp tỷ số $FLR/202 - ANT/178$ và $ANT/(ANT+PHE) - FLU/(FLU+PY)$

➤ **Nguồn gốc OCPs**

Ở cột C1 trong lớp $0 \div 2$ cm, tỷ lệ $DDT/(DDD+DDE) > 2$ cho thấy DDT vẫn tiếp nhận môi trường xung quanh từ quá trình bào mòn và rửa trôi qua hệ thống kênh rạch chảy vào cửa sông Ka Long, ở vị trí sâu hơn trong cột mẫu hơn tỷ số $DDT/(DDD+DDE) < 2$ cho thấy DDT đã bị phân hủy, tỷ lệ $DDD/DDE > 1$ ở $47 \div 50$ cm cho thấy DDT phân hủy trong điều kiện kỵ khí, phù hợp với quá trình phân hủy sinh học trong trầm tích ở điều kiện yếm khí. Dieldrin và Aldrin có cấu trúc tương tự nhau và được sử dụng trong thuốc trừ sâu, trong môi trường Aldrin phân hủy tạo ra Dieldrin nên trong trầm tích Dieldrin luôn cao hơn Aldrin. Ở C1, Dieldrin và Aldrin xuất hiện ở hầu hết các lớp ngoại trừ lớp 0-2 cm, điều này có thể do Trung Quốc đã cấm và hạn chế từ năm 2017 và Việt Nam từ năm 2020, nên không có mặt Aldrin và Dieldrin ở lớp $0 \div 2$ cm [135-136]. Aldrin phân hủy thành Dieldrin, nên Dieldrin luôn có mặt với nồng độ cao hơn Aldrin trong trầm tích.

Ở C2, trước năm 1944, tỷ lệ $DDT/(DDD+DDE)$ là 3,01 ở lớp $29 \div 32$ cm chứng tỏ sự phân hủy DDT chậm lại, tỷ lệ $DDD/DDE < 1$ biểu thị cho sự phân hủy DDT trong điều kiện hiếu khí. Trước năm 2020, Aldrin, Dieldrin, Lindane vẫn xuất hiện ở lớp 0-2 cm, cho thấy trước khi có lệnh cấm, các chất này vẫn được sử dụng phổ biến trong nông nghiệp (Bảng 4.6). Nồng độ OCPs tích lũy thấp hơn trong thời gian gần đây ở vùng ven biển do các lệnh cấm từ Việt Nam và Trung Quốc, dẫn đến sự suy giảm lượng OCPs đưa vào môi trường.

Có thể nói, DDT vẫn tiếp tục được bổ sung vào môi trường thông qua quá trình xói mòn và rửa trôi, đặc biệt ở các khu vực gần hệ thống kênh rạch và cửa sông. Môi trường phân hủy quyết định sản phẩm chuyển hóa của DDT. Trong điều kiện kỵ khí DDT chuyển hóa tạo DDD tại C1 ở lớp sâu hơn trong khi đó ở điều kiện hiếu khí thì DDT chuyển hóa tạo DDE tại C2 ở lớp 29-32 cm. Aldrin và Dieldrin phản ánh quá trình sử dụng thuốc trừ sâu theo thời gian: Dieldrin cao hơn Aldrin do Aldrin bị phân hủy, sự xuất hiện hay biến mất của các hợp chất này liên quan đến chính sách cấm sử dụng hóa chất ở Trung Quốc (2017) và Việt Nam (2020). Sự giảm dần của OCPs trong trầm tích gần đây cho thấy lệnh cấm đã có hiệu quả, làm giảm sự tích lũy các hợp chất này trong môi trường ven biển.

Bảng 4.6. Các cặp tỷ số PAHs và OCPs trong cột trầm tích

TT	Cột	Độ sâu (cm)	Năm	FLU/ (FLU+PY)	ANT/ (ANT+PHE)	FLR/202	ANT/178	DDT/ (DDD +DDE)	DDD/DDE
1	C1	0-2	2019	1,0	0,6	0,00	0,01	5,30	-
2		8-10	2013	0,0	1,0	0,00	0,01	0,00	-
3		12-14	2008	-	-	0,00	0,00	0,00	-
4		23-26	1991	0,0	1,0	0,01	0,01	0,00	-
5		29-32	1976	0,32	1,0	0,05	0,18	0,00	-
6		38-41	1947	0,0	1,0	0,05	0,08	0,00	-
7		47-50	1877	0,29	1,0	0,03	0,15	0,00	129,8
8	C2	0-2	2019	-	1,0	0,00	0,00	0,00	-
9		4-6	2005	0,22	1,0	0,11	0,34	0,00	-
10		8-10	1996	-	0,7	0,00	0,01	0,00	-
11		12-14	1944	-	-	0,00	0,00	0,00	-
12		16-18	-	-	-	0,00	0,00	0,00	-
13		23-26	-	-	-	0,00	0,00	0,23	0,55
14		29-32	-	-	-	0,00	0,00	3,01	0,87
15		38-41	-	-	-	0,00	0,00	1,20	0,32

4.4. Rủi ro môi trường từ kim loại nặng và hữu cơ bền

4.4.1. Rủi ro môi trường từ kim loại nặng

➤ Hệ số rủi ro của kim loại nặng

Hệ số RQ của các KLN gồm Cu, Pb, Zn, Cd, As, Cr trong trầm tích tầng mặt có giá trị lần lượt là 0,15; 0,41; 0,15; 0,05; 0,58 và 0,14 cho thấy hệ số rủi ro của các KLN dao động từ rủi ro thấp đến rủi ro trung bình. Điều này cho thấy, khi đánh giá rủi ro sinh thái theo hệ số RQ thì trầm tích tầng mặt chưa có dấu hiệu ô nhiễm KLN (Bảng 3.4).

Hệ số RQ của các KLN gồm Cu, Pb, Zn, Cd, As, Cr trong trầm tích cột khoan C1 có giá trị lần lượt là 0,46; 0,93; 0,33; 0,13; 1,73 và 0,39 cho thấy hệ số rủi ro của các KLN dao động từ rủi ro trung bình đến rủi ro cao. Điều này cho thấy, khi đánh giá rủi ro sinh thái theo hệ số RQ thì trầm tích cột khoan C1 đã có dấu hiệu ô nhiễm KLN với As ở mức cao nhất là 1,73 (Bảng 3.4).

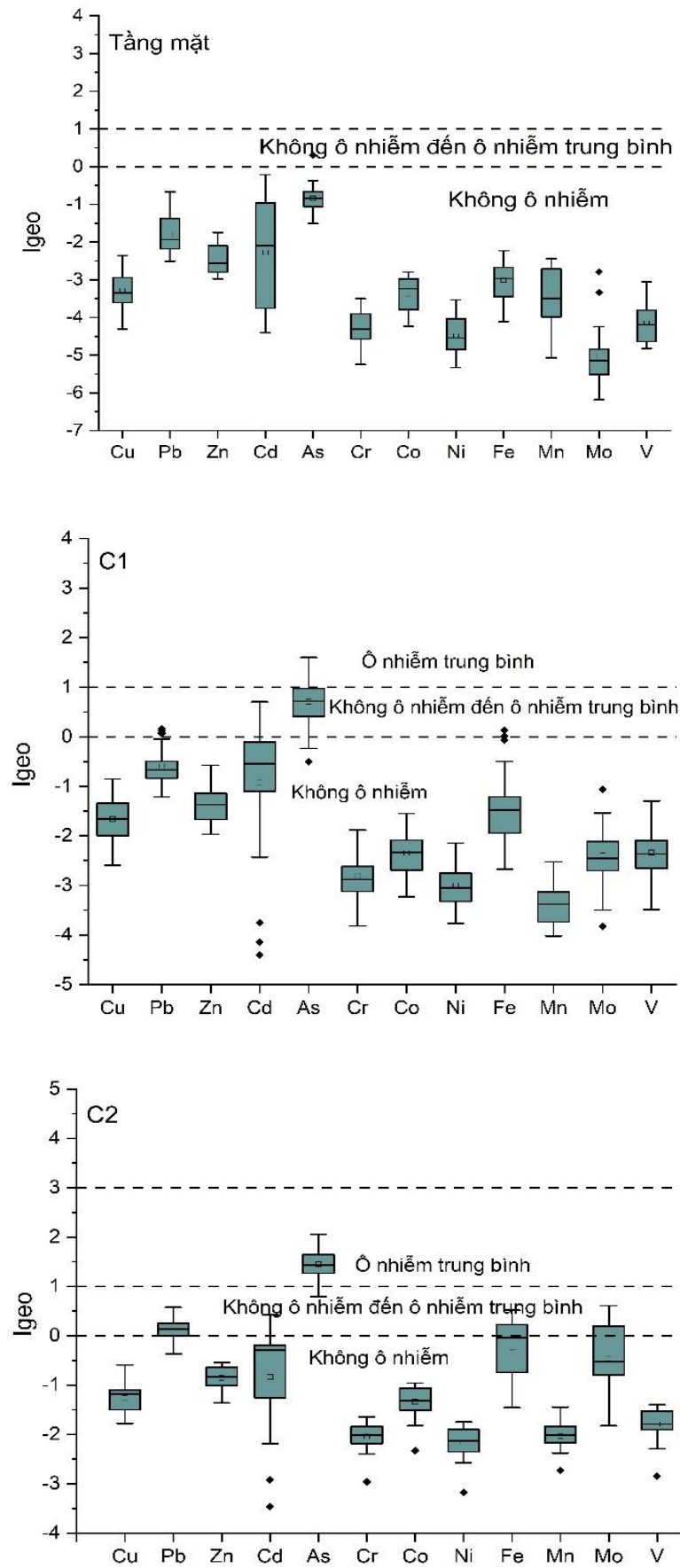
Hệ số RQ của các KLN gồm Cu, Pb, Zn, Cd, As, Cr trong trầm tích cột khoan C2 có giá trị lần lượt là 0,59; 1,49; 0,46; 0,13; 2,79 và 0,66 cho thấy hệ số rủi ro của các KLN dao động từ rủi ro trung bình đến rủi ro cao. Điều này cho thấy, khi đánh giá rủi ro sinh thái theo hệ số RQ thì trầm tích cột khoan C2 đã có dấu hiệu ô nhiễm KLN với As cao nhất ở 2,79 (Bảng 3.4).

➤ Chỉ số tích lũy kim loại Igeo

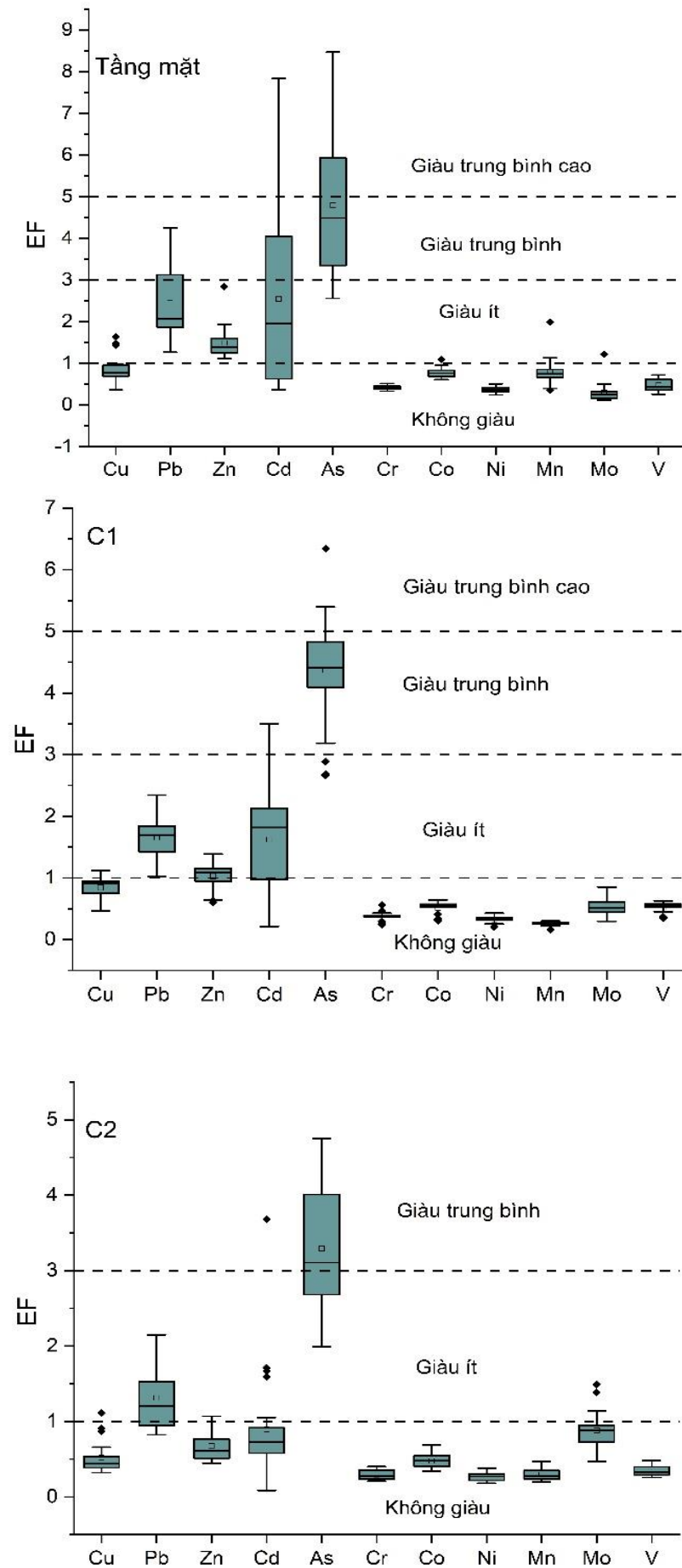
Hệ số Igeo trong tầng mặt hầu hết các KLN đều ở ngưỡng không ô nhiễm. Trong cột C1 chỉ có As ở mức không ô nhiễm đến ô nhiễm trung bình và các KLN khác ở mức không ô nhiễm. Ở cột C2, Igeo ở mức không ô nhiễm đến ô nhiễm trung bình có Pb, As, các KLN còn lại ở mức không ô nhiễm (Hình 4.7). Nhìn chung, As có dấu hiệu tích lũy cao nhất trong trầm tích, đặc biệt ở C2

➤ Chỉ số giàu kim loại nặng

Hệ số giàu kim loại (EF) ở mức không giàu (Cu, Cr, Co, Ni, Mn, Mo, V) ở tầng mặt, ở cột C1 (Cu, Cr, Co, Ni, Mn, Mo, V), ở cột C2 (Cu, Zn, Cd, Cr, Co, Ni, Mn, Mo, V). Ở mức giàu ít ở tầng mặt (Pb, Zn, Cd), ở cột C1 (Pb, Zn, Cd), ở cột C2 (Pb). Ở mức giàu trung bình có As ở cả 2 cột C1, C2 và ở tầng mặt (Hình 4.8). Nhìn chung, KLN không có sự giàu có đáng kể trong trầm tích tầng mặt. As có mức giàu trung bình, Pb, Zn, Cd ở mức giàu ít ở cả tầng mặt và 2 cột C1, C2. As tiếp tục là nguyên tố có dấu hiệu tích lũy cao nhất, cần giám sát chặt chẽ.



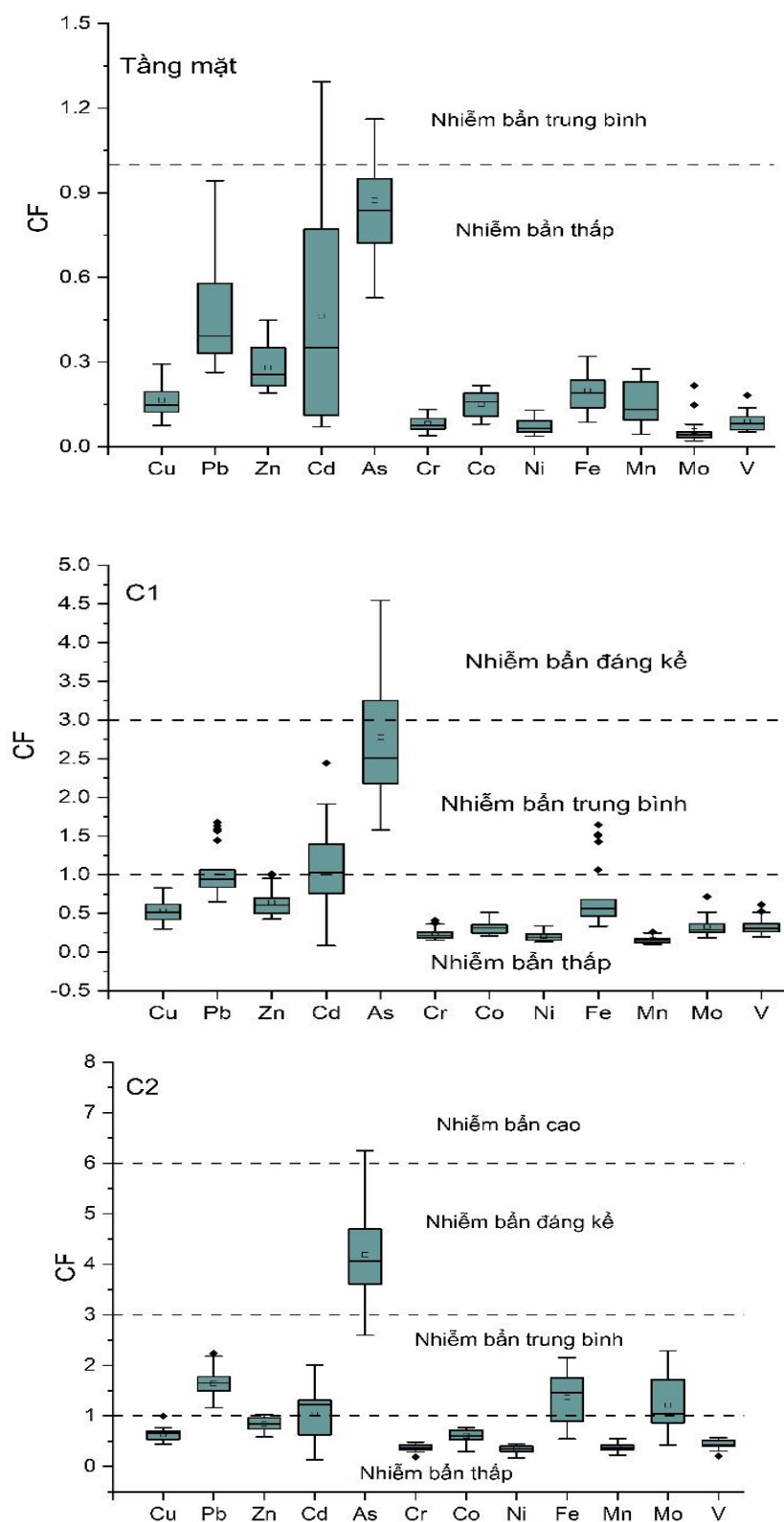
Hình 4.7. Chỉ số tích lũy kim loại



Hình 4.8. Chỉ số giàu kim loại nặng

➤ *Chỉ số nhiễm bẩn*

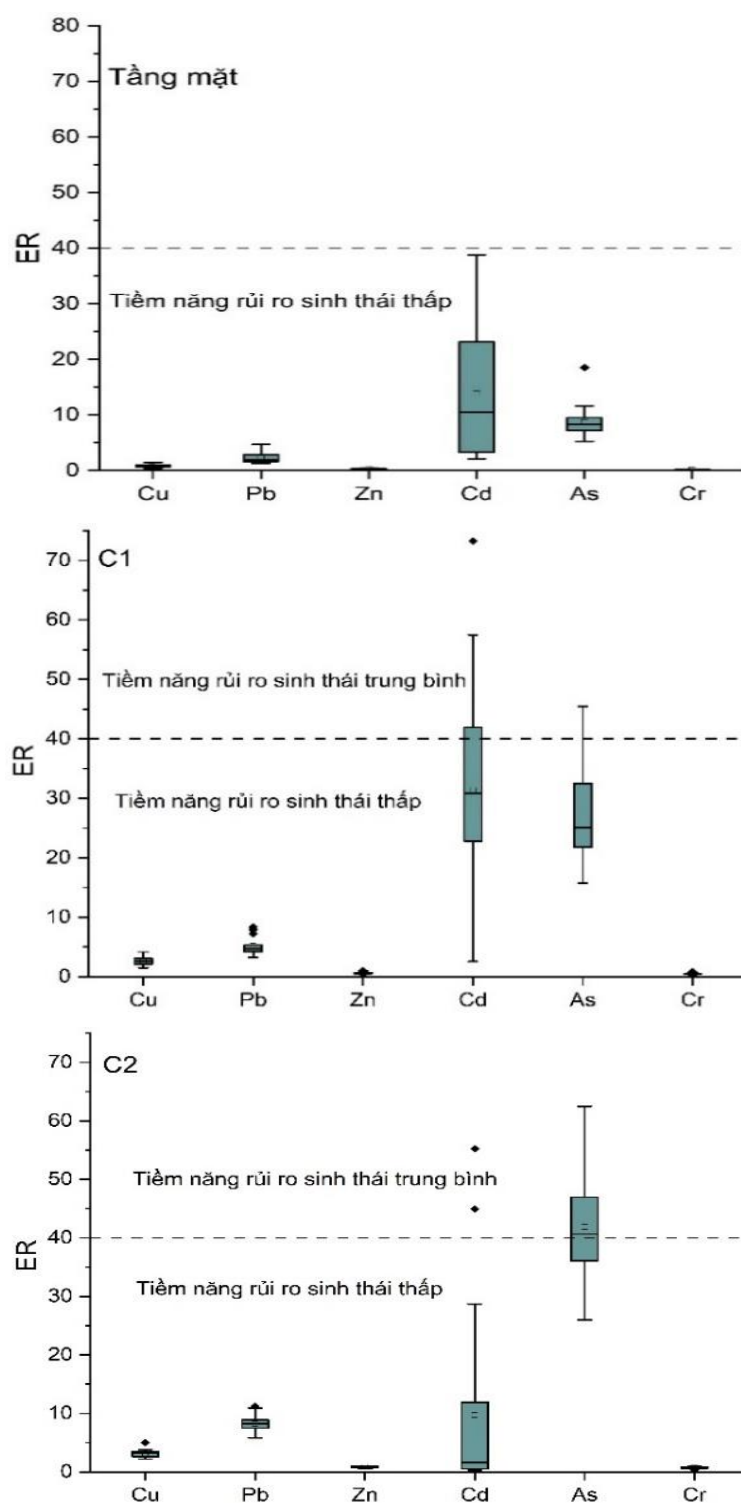
Hầu hết chỉ số nhiễm bẩn (CF) ở tầng mặt đều ở nhiễm bẩn thấp. Nhiễm bẩn trung bình ở cột C1 (As, Cd), ở cột C2 (Pb, Cd, Fe, Mo). Nhiễm bẩn đáng kể ở C2 (As) (Hình 4.9). Nhìn chung, As có mức độ nhiễm bẩn cao nhất, tiếp theo là Pb và Cd.



Hình 4.9. Chỉ số nhiễm bẩn kim loại

➤ *Tiềm năng rủi ro sinh thái (ER)*

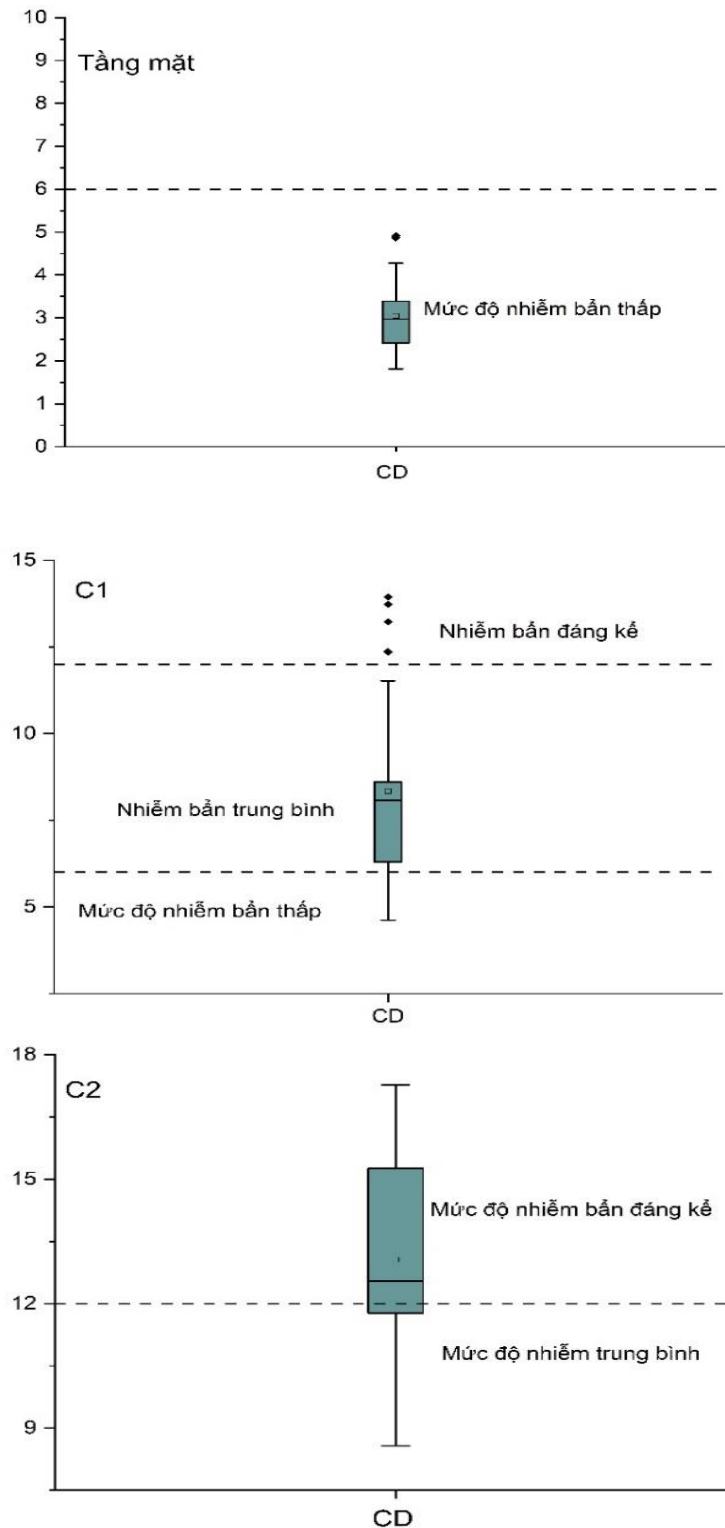
Tiềm năng rủi ro sinh thái nhìn chung đều ở mức thấp với các kim loại Cu, Pb, Zn, Cd và Cr ở cả tầng mặt và cột trầm tích. Chỉ có As ở cột C2 có mức tiềm năng rủi ro trung bình (Hình 4.10). Nhìn chung, As có nguy cơ rủi ro sinh thái cao nhất, đặc biệt ở cột C2.



Hình 4.10. Chỉ số tiềm năng rủi ro sinh thái

➤ *Mức độ nhiễm bẩn (CD)*

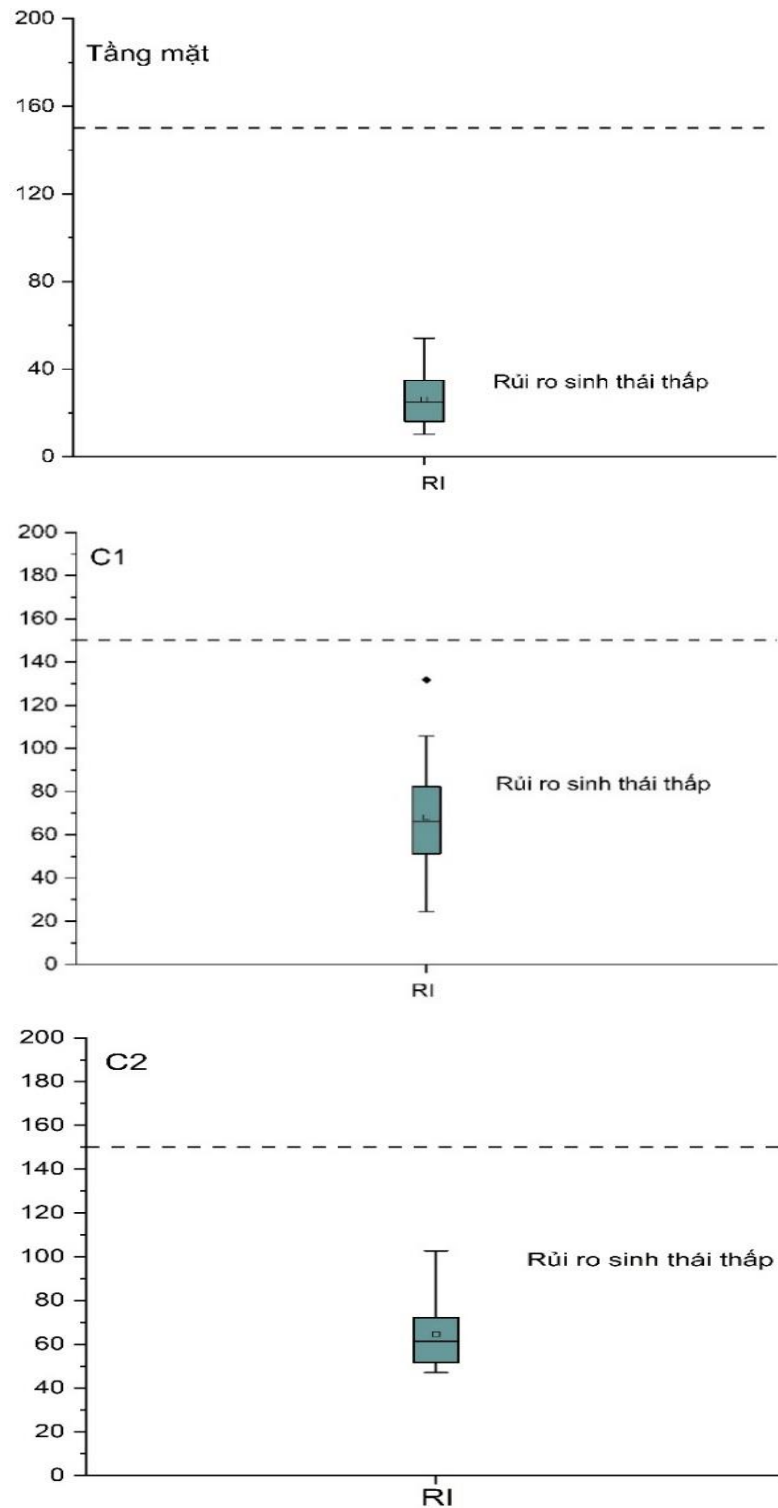
Mức độ nhiễm bẩn của kim loại nặng ở tầng mặt ở mức độ nhiễm bẩn thấp, nhiễm bẩn trung bình ở cột C1 và nhiễm bẩn đáng kể ở cột C2 (Hình 4.11). Nhìn chung, C2 có mức nhiễm bẩn cao hơn so với C1 và tầng mặt, cho thấy sự tích lũy KLN trong trầm tích theo thời gian



Hình 4.11. Chỉ số mức nhiễm bẩn kim loại

➤ *Rủi ro sinh thái (RI)*

Hệ số rủi ro sinh thái (RI) ở cả tầng mặt, cột C1 và cột C2 đều ở mức thấp. RI của tầng mặt < RI của cột C1 < RI của cột C2 (Hình 4.12). Nhìn chung, Mặc dù rủi ro tổng hợp thấp, nhưng C2 có rủi ro cao hơn C1 và tầng mặt, có thể do tích lũy KLN trong quá khứ.



Hình 4.12. Chỉ số rủi ro sinh thái

Trong nghiên cứu này, trầm tích tầng mặt có mức ô nhiễm và rủi ro sinh thái thấp, nhưng vẫn cần giám sát As, Pb, Cd. C2 có mức độ ô nhiễm và rủi ro sinh thái cao hơn C1, đặc biệt với As và Pb. As là KLN đáng lo ngại nhất, với mức độ tích lũy cao và rủi ro sinh thái đáng kể. Pb và Cd cũng có mức độ tích lũy cao hơn so với các KLN khác, cần giám sát. Tuy các kim loại đều chưa bị ô nhiễm nhưng với đặc tính tích lũy kim loại của trầm tích cũng như nguy cơ rủi ro tiềm ẩn tồn tại sẽ có những tác động tiêu cực trong tương lai. Do vậy, kết quả này là cơ sở khoa học để thực hiện các biện pháp giảm thiểu các nguồn thải nội địa, quản lý tốt các nguồn nước thải từ hoạt động công nghiệp, khai khoáng và làng nghề tại khu vực ven biển Móng Cái.

4.4.2. Rủi ro môi trường từ các chất hữu cơ bền

Đối với các hợp chất PAHs, hệ số rủi ro môi trường RQ được tính cho các hợp chất gồm NAP; ACE; FLU; PHE; ANT; FLR; PY (Bảng 3.6). Kết quả thu được hệ số RQ trong cột C1 có giá trị của các hợp chất NAP; ACE; FLU; PHE; ANT; FLR; PY có giá trị lần lượt là 0,02; 0,64; 0,06; 0,00; 0,25; 0,04; 0,02. Nhìn chung tại cột C1 thì hệ số rủi ro của các hợp chất PAHs dao động từ rủi ro thấp đến rủi ro trung bình. Điều này cho thấy, khi đánh giá rủi ro sinh thái theo hệ số RQ thì cột khoan C1 chưa có dấu hiệu ô nhiễm PAHs. Kết quả thu được hệ số RQ của các hợp chất NAP; ACE; FLU; PHE; ANT; FLR; PY trong cột C2 có giá trị lần lượt 0,09; 3,47; 0,02; 0,00; 0,16; 0,02; 0,01 cho thấy hầu hết các hợp chất PAHs cũng dao động từ rủi ro thấp đến rủi ro trung bình và chỉ có duy nhất ACE đang ở mức gây rủi ro cao gây ảnh hưởng đến sinh thái.

Đối với các hợp chất OCPs, hệ số rủi ro môi trường RQ được tính cho các hợp chất gồm b-BHC, d-BHC, Lindane, o,p'DDD, p,p'DDT, o,p'DDT, p,p'DDE, o,p'DDE, Aldrin và Dieldrin (Bảng 3.8). Kết quả thu được hệ số RQ của các hợp chất OCPs trong cột C1 có giá trị lần lượt của Lindane, o,p'DDD, p,p'DDT, o,p'DDT, p,p'DDE và Dieldrin là 13,35; 48,88; 6,83; 0,48; 0,03; 41,03. Tại cột C1 thì hệ số rủi ro của các hợp chất OCPs dao động từ rủi ro thấp đến rủi ro cao trong đó gây rủi ro cao nhất là o,p'DDD. Điều này cho thấy, khi đánh giá rủi ro sinh thái theo hệ số RQ thì cột khoan C1 có dấu hiệu ô nhiễm OCPs cao (Bảng 3.8). Kết quả thu được hệ số RQ của các hợp chất trong cột C2 có giá trị lần lượt của Lindane, o,p'DDD, p,p'DDT, p,p'DDE, o,p'DDE và Dieldrin là 13,48; 17,77; 42,29; 1,92; 11,85; 171,30. Tại cột C2 thì hệ số rủi ro của các hợp chất OCP ở ngưỡng rủi ro cao trong đó gây rủi ro cao nhất của Dieldrin là 171,30. Điều này cho thấy, khi đánh giá rủi ro sinh thái theo hệ số RQ thì cột khoan C2 có dấu hiệu ô nhiễm OCPs rất cao.

Nhìn chung, ở cột khoan C1 và C2 đều có dấu hiệu ô nhiễm OCPs cao gây ảnh hưởng sinh thái bởi những tác động tiêu cực như hoạt động nông nghiệp sử dụng, thải bỏ thuốc trừ sâu chưa đúng quy định.

4.5. Các giải pháp ngăn ngừa ô nhiễm kim loại nặng và chất hữu cơ bền

Tổng hợp các kết quả phân tích, có thể thấy trầm tích ven biển Móng Cái mang những đặc trưng nổi bật về địa hình, nguồn vật liệu, diễn biến chất ô nhiễm và mức độ rủi ro, phản ánh một khu vực chịu ảnh hưởng mạnh mẽ bởi quá trình tương tác giữa tự nhiên và con người. Những đặc điểm này là cơ sở quan trọng cho việc xây dựng các giải pháp quản lý tổng hợp tài nguyên ven biển, định hướng phát triển bền vững cho khu vực trong tương lai.

4.5.1. Các giải pháp quản lý nhà nước

Ban hành và thực hiện các quy định nghiêm ngặt: Cần có các chính sách và quy định cụ thể về quản lý nguồn thải kim loại nặng từ các hoạt động kinh tế ven biển. Đồng thời, tăng cường thanh tra, kiểm tra các cơ sở có nguy cơ gây ô nhiễm.

Xử phạt nghiêm minh: Các trường hợp vi phạm về xả thải kim loại nặng ra môi trường cần bị xử lý nghiêm khắc để răn đe và ngăn chặn tái phạm.

Cấm sản xuất và sử dụng PAHs và OCPs: Áp dụng các quy định pháp lý nghiêm ngặt để cấm hoặc hạn chế sản xuất, nhập khẩu và sử dụng các hóa chất thuộc nhóm POPs, như thuốc trừ sâu DDT, PCB và Dioxin.

Áp dụng các quy định quốc tế: Thực thi các quy định trong Công ước Stockholm về các chất hữu cơ bền, bao gồm cấm sản xuất, sử dụng và phát thải PAHs và OCPs. Đảm bảo các chính sách quốc gia phù hợp với các tiêu chuẩn và cam kết quốc tế về quản lý PAHs và OCPs.

Tăng cường kiểm tra và xử phạt: Các cơ quan chức năng cần thường xuyên kiểm tra việc tuân thủ các quy định về xử lý PAHs và OCPs tại các cơ sở sản xuất, và xử phạt nghiêm minh các hành vi vi phạm.

4.5.2. Các giải pháp tuyên truyền giáo dục

Tuyên truyền và giáo dục: Tăng cường công tác tuyên truyền về nguy cơ và tác hại của ô nhiễm kim loại nặng, PAHs, OCPs đối với sức khỏe và môi trường biển. Nâng cao ý thức của người dân, doanh nghiệp về bảo vệ môi trường thông qua các chương trình giáo dục.

Đào tạo doanh nghiệp về quản lý kim loại nặng, PAHs và OCPs: Các doanh nghiệp cần được đào tạo và hỗ trợ về các quy định quản lý, cách thức xử lý an toàn kim loại nặng, PAHs và OCPs và khuyến khích chuyển đổi sang các phương pháp sản xuất thân thiện với môi trường.

Khuyến khích các doanh nghiệp xanh: Thúc đẩy các doanh nghiệp ven biển áp dụng công nghệ sản xuất sạch hơn và phát triển bền vững, đồng thời có chính sách hỗ trợ đối với những doanh nghiệp tiên phong trong việc bảo vệ môi trường.

Hỗ trợ ngư dân và người nuôi trồng thủy sản: Hướng dẫn và hỗ trợ ngư dân, người nuôi trồng thủy sản áp dụng các biện pháp bền vững để giảm thiểu ô nhiễm,

đồng thời khuyến khích họ tham gia vào các hoạt động bảo vệ môi trường.

4.5.3. Các giải pháp hợp tác quốc tế

Tham gia các dự án bảo vệ môi trường biển quốc tế: Phối hợp với các tổ chức quốc tế và các quốc gia lân cận (Trung Quốc) để cùng triển khai các dự án nghiên cứu, áp dụng công nghệ mới và chia sẻ kinh nghiệm về quản lý và giảm thiểu ô nhiễm kim loại nặng, PAHs và OCPs

Xây dựng chiến lược quản lý xuyên quốc gia: Đối với những quốc gia có chung biên giới hoặc vùng biển, cần xây dựng các chiến lược hợp tác về quản lý chất thải và giảm thiểu ô nhiễm PAHs và OCPs.

4.5.4. Các giải pháp kỹ thuật chung

4.5.4.1. Quản lý nguồn thải từ công nghiệp, nông nghiệp và nuôi trồng thủy sản

Quản lý chặt chẽ nước thải công nghiệp: KCN Hải Yên cần được giám sát chặt chẽ việc xả thải. Nước thải phải được xử lý triệt để bằng công nghệ tiên tiến trước khi thải ra môi trường.

Xây dựng và nâng cấp hệ thống xử lý nước thải: Đảm bảo các cơ sở sản xuất ven biển được trang bị hệ thống xử lý nước thải hiện đại có khả năng loại bỏ các kim loại nặng như thủy ngân, chì, cadmium, và đồng.

Quản lý thức ăn và thuốc thủy sản: Trong nuôi trồng thủy sản, cần kiểm soát chặt chẽ chất lượng thức ăn, thuốc và các chất phụ gia để tránh đưa kim loại nặng vào môi trường nước biển.

Áp dụng mô hình nuôi trồng thủy sản bền vững: Khuyến khích các phương pháp nuôi trồng thủy sản thân thiện với môi trường như nuôi trồng hữu cơ, kết hợp các loại động thực vật có khả năng hấp thụ kim loại nặng.

Xử lý nước thải từ hoạt động nuôi trồng thủy sản: Áp dụng các phương pháp xử lý nước thải sinh học và cơ học để giảm thiểu lượng kim loại nặng từ các hoạt động nuôi trồng thủy sản.

4.5.4.2. Quản lý chất thải từ tàu thuyền

Lắp đặt hệ thống xử lý nước thải trên tàu: Các tàu đánh bắt hải sản và tàu vận tải biển cần được trang bị hệ thống xử lý nước thải và dầu thải, ngăn ngừa việc thải kim loại nặng ra biển.

Tăng cường kiểm tra và giám sát hoạt động tàu thuyền: Các cơ quan chức năng cần giám sát chặt chẽ tàu thuyền khi cập bến, đảm bảo tuân thủ các quy định về quản lý chất thải và bảo vệ môi trường biển.

Cảnh báo sớm cho cộng đồng: Xây dựng hệ thống cảnh báo môi trường, giúp ngư dân và người dân địa phương biết được mức độ ô nhiễm và có biện pháp phòng tránh khi cần thiết.

4.5.4.3. *Phát triển và ứng dụng công nghệ sạch*

Khuyến khích các doanh nghiệp áp dụng công nghệ sản xuất sạch để giảm thiểu phát sinh chất hữu cơ bền từ đầu nguồn. Điều này bao gồm việc sử dụng nguyên liệu thô an toàn và cải thiện quy trình sản xuất để giảm chất thải nguy hại.

4.5.4.4. *Thiết lập hệ thống quan trắc thường xuyên:*

Lắp đặt các trạm quan trắc tự động để theo dõi nồng độ chất hữu cơ bền trong không khí, nước, và đất. Việc giám sát thường xuyên giúp phát hiện kịp thời những nguy cơ ô nhiễm và áp dụng biện pháp xử lý nhanh chóng.

4.5.4.5. *Khôi phục và bảo vệ hệ sinh thái biển*

Bảo tồn hệ sinh thái biển và hệ sinh thái rừng ngập mặn Bảo vệ các loài động, thực vật biển có khả năng hấp thụ kim loại nặng để hỗ trợ quá trình làm sạch tự nhiên của môi trường biển.

Những giải pháp này cần được thực hiện đồng bộ và liên tục nhằm bảo vệ vùng ven biển Móng Cái khỏi sự ô nhiễm kim loại nặng, đồng thời phát triển bền vững hệ sinh thái biển và kinh tế địa phương.

4.5.5. *Các giải pháp ứng phó và ngăn ngừa ô nhiễm kim loại nặng*

Phát triển công nghệ xử lý và hấp thụ kim loại nặng như Sử dụng công nghệ hấp thụ kim loại (màng lọc, hạt nano, và vật liệu hấp thụ sinh học)

Trồng rừng ngập mặn và cỏ biển để hấp thụ và cô lập kim loại nặng trong môi trường nước

Tăng cường giám sát As, Pb, Cd trong trầm tích ven biển Móng Cái. Nghiên cứu nguồn gốc phát sinh của As và Pb để có biện pháp giảm thiểu ô nhiễm. Đánh giá ảnh hưởng của KLN đến hệ sinh thái thủy sinh và sức khỏe con người.

4.5.6. *Các giải pháp ứng phó và ngăn ngừa ô nhiễm chất hữu cơ bền*

Hạn chế làm xáo trộn trầm tích ở các tầng dưới sâu để tránh các chất ô nhiễm OCPs được phát tán trở lại với môi trường gây tác động đến sinh vật.

Khuyến khích nghiên cứu và phát triển các sản phẩm thay thế an toàn và thân thiện với môi trường, giảm nhu cầu sử dụng các hóa chất hữu cơ bền trong công nghiệp, nông nghiệp, và đời sống hàng ngày.

Nâng cấp và xây dựng hệ thống xử lý chất thải công nghiệp có chứa PAHs và OCPs. Các nhà máy sản xuất hóa chất, điện tử, dệt may cần áp dụng công nghệ tiên tiến để xử lý nước thải và khí thải đạt tiêu chuẩn trước khi xả ra môi trường.

Xử lý và quản lý chất thải an toàn như đốt ở nhiệt độ cao, oxy hóa nâng cao, hoặc xử lý sinh học chất thải nguy hại.

Thu gom và tiêu hủy OCPs tồn đọng.

Phát triển và ứng dụng công nghệ sạch như hệ thống lọc, vật liệu hấp thụ sinh học và màng lọc tiên tiến để xử lý nước thải và khí thải từ các nguồn công nghiệp

và sinh hoạt có chứa PAHs và OCPs.

Quan trắc và kiểm soát môi trường, giám sát chất lượng môi trường bằng cách xây dựng và vận hành hệ thống quan trắc tự động tại các khu vực dễ bị ảnh hưởng bởi PAHs và OCPs.

Nghiên cứu và phát triển công nghệ thay thế như Ứng dụng công nghệ sinh học và nano, phương pháp phân hủy sinh học (biodegradation), Công nghệ oxy hóa nâng cao (AOPs), đốt chất thải ở nhiệt độ cao (trên 1200°C).

Những giải pháp trên cần được triển khai một cách đồng bộ để ngăn ngừa ô nhiễm PAHs và OCPs, đảm bảo sự phát triển bền vững và an toàn cho sức khỏe cộng đồng và môi trường. Những giải pháp này cần sự phối hợp chặt chẽ giữa chính quyền, doanh nghiệp, cộng đồng và các tổ chức quốc tế nhằm ngăn ngừa và giảm thiểu tác động tiêu cực của các chất hữu cơ bền đến môi trường và sức khỏe con người.

KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ

➤ KẾT LUẬN

1. Ven biển thành phố Móng Cái có trầm tích cát mịn đến cát rất mịn phân bố chiếm ưu thế ở vùng biển nông ven bờ khu vực nghiên cứu. Trầm tích cát trung và cát thô phân bố phổ biến ở khu vực cửa sông, vịnh Hà Cối. Thành phần khoáng vật trong trầm tích hàm lượng từ cao đến thấp gồm thạch anh > illit > kaolinit > fenspat > clorit > gotit > gipxit. Tuổi trầm tích cho thấy tốc độ lắng đọng trung bình 0,08–1,62 cm/năm (C1) và 0,07–0,51 cm/năm (C2).

2. Hàm lượng kim loại nặng nhìn chung thấp hơn ngưỡng ISQG, tăng dần từ tầng mặt đến cột C2. Cột C1 cho thấy xu hướng giảm theo thời gian, trong khi C2 có sự gia tăng Cu, Pb, Zn, Cr, Co, Ni, Mn từ năm 1996 đến 2019, phản ánh tác động của hoạt động nhân sinh.

3. OCPs có hàm lượng vượt ngưỡng ISQG và giảm dần theo thời gian, trong khi PAHs thấp hơn ngưỡng nhưng lại tăng dần.

4. Đồng vị $\delta^{13}\text{C}$ và $\delta^{15}\text{N}$ cho thấy nguồn vật chất hữu cơ chủ yếu là hỗn hợp giữa biển và lục địa. Kim loại nặng chủ yếu từ tự nhiên, nhưng tại tầng mặt và cột C2 có ảnh hưởng từ nông nghiệp. PAHs có nguồn gốc từ dầu mỏ; OCPs từ đất nông nghiệp bị xói mòn. Trong C1, OCPs còn được bổ sung gần đây và phân hủy kém ở lớp sâu; trong C2, DDT phân hủy chậm từ trước năm 1944.

5. Đánh giá rủi ro cho thấy KLN chủ yếu ở mức thấp đến trung bình, riêng As (C1) và Pb, As (C2) ở mức cao. PAHs chủ yếu rủi ro thấp, ngoại trừ ACE ở mức cao trong C2. OCPs trong cả hai cột đều ở mức rủi ro cao, tiềm ẩn nguy cơ ảnh hưởng tới môi trường sinh thái.

➤ KHUYẾN NGHỊ

- Nghiên cứu cho thấy một số vị trí có xu hướng tích lũy các chất ô nhiễm cao hơn, đặc biệt tại cửa sông Ka Long và khu vực gần đô thị. Do đó, cần thiết lập chương trình giám sát dài hạn, đồng thời mở rộng phạm vi khảo sát sang các khu vực lân cận (ví dụ như ven biển Hải Hà, Tiên Yên) để có cái nhìn toàn diện hơn về xu thế ô nhiễm vùng ven biển Đông Bắc.

- Để đánh giá đầy đủ rủi ro môi trường, nên kết hợp các chỉ số độc tính sinh học (bioassay) và đa dạng sinh học đáy, nhằm xác định mức độ ảnh hưởng thực tế đến sinh vật biển và hệ sinh thái trầm tích.

**DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ
LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN**

1. **B. T. T. Loan.**, N. H. Hoang., N. M. Luu., L. V. Nam., P. T. Dung., N. D. Ve., L. N. Sieu, D. H. Nhon., T. D. Thanh (2022). Some sedimentary environment characteristics in the Mong Cai Coastal area, Quang Ninh Province, Vietnam. VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences, 38(1), 57-70.
2. **Loan, B.T.T.**, Nhon, D.H., Ve, N.D., Luu, N.T.M., Sieu, L.N., Hue, N.T., Van Vuong, B., Nghi, D.T., Van Nam, L., Dung, P.T., Anh, V.T., Anh, H.L., Dung, N.T.K., Ha, N.M., Van Chien, N., Lan, N.T.H., 2023. Assessment of the distribution and ecological risks of heavy metals in coastal sediments in Vietnam's Mong Cai area. Environmental Monitoring and Assessment 195:164.
3. **Loan, B.T.T.**, Hue, N.T., Nam, H., Van Tu, V., Kha, P.T., Dung, P.T., Luu, N.T.M., Roccaro, P., La Rosa, D., Nhon, D.H., 2024. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Two Coastal Sediment Cores in the Mong Cai Area, Vietnam. Innovation in Urban and Regional Planning: Proceedings of INPUT 2023 - Volume 1 (Lecture Notes in Civil Engineering, 467), pp. 478-489.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Wang M., Tong Y., Chen C., Liu X., Lu Y., Zhang W., He W., Wang X., Zhao S., Lin Y., 2018, Ecological risk assessment to marine organisms induced by heavy metals in China's coastal waters, *Marine Pollution Bulletin*, 126, pp. 349-356.
2. Liu Q., Xu X., Zeng J., Shi X., Liao Y., Du P., Tang Y., Huang W., Chen Q., Shou L., 2019, Heavy metal concentrations in commercial marine organisms from Xiangshan Bay, China, and the potential health risks, *Marine Pollution Bulletin*, 141, pp. 215-226.
3. Hao Z., Chen L., Wang C., Zou X., Zheng F., Feng W., Zhang D., Peng L., 2019, Heavy metal distribution and bioaccumulation ability in marine organisms from coastal regions of Hainan and Zhoushan, China, *Chemosphere*, 226, pp. 340-350.
4. Vernberg F.J., Vernberg W.B., 1974, *Pollution and physiology of marine organisms*. Academic Press, New York.
5. Wood, E.J.F., Johannes, R.E., 1975. Tropical marine pollution. *Elsevier, Amst.*
6. Alloway B., 2013, *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability*, Springer, Dordrecht, The Netherlands.
7. Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M., 2010, Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review, *Environmental Chemistry Letters* 8(3), pp.199-216.
8. Lotze H.K., Lenihan H.S., Bourque B.J., Bradbury R.H, Cooke R.G, Kay M.C, 2006, Depletion, degradation, and recovery potential of estuaries and coastal seas, *Science*, 312(5781), pp.1806-1809.
9. Halpern B.S, Walbridge S., Selkoe K.A., Kappel C.V., Micheli F., d'Agrosa C., 2008, A global map of human impact on marine ecosystems, *Science*, 319(5865), pp. 948-952.
10. Sims R.C., Overcash M.R., 1983, Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems, *Residue Reviews*, 88, pp. 1-68.
11. Cerniglia C.E., 1992, Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation*, 3, pp. 351-368.
12. Wilson S.C., Jones K.C., 1993, Bioremediation of soils contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review, *Environmental Pollution*, 81(3), pp. 229-249.
13. Ahn Y., Sanseverino J., Sayler G.S., 1999, Analyses of polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria isolated from contaminated soil, *Biodegradation*, 10(2), pp.149-157.
14. Nghiêm Ngọc Minh, Cung Thị Ngọc Mai, 2010, Hợp chất hydrocarbon thơm đa nhân (PAHs) và khả năng phân hủy sinh học bởi vi khuẩn, *Tạp chí Công nghệ Sinh học*, 8(1), 1-11.

15. Tổng cục Môi trường, 2015, *Hiện trạng ô nhiễm môi trường do hóa chất bảo vệ thực vật tồn lưu thuộc nhóm chất hữu cơ khó phân hủy tại Việt Nam*, Bộ Tài nguyên và Môi trường, Hà Nội.
16. Álvarez-Muñoz D., Llorca M., Blasco J., Barceló D., 2016, Contaminants in the Marine Environment. In: Blasco, J., Chapman, P.M., Campana, O., Hampel, M. (Eds.), *Marine Ecotoxicology*, Academic Press, Amsterdam.
17. Tavakoly Sany S.B., Hashim R., Salleh A., Rezayi M., Mehdinia A., Safari O., 2014, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coastal Sediment of Klang Strait, Malaysia: Distribution Pattern, Risk Assessment and Sources, *PLoS ONE* 9, e94907.
18. Pandit G.G., Sahu S.K., Sharma S., Puranik V.D., 2006, Distribution and fate of persistent organochlorine pesticides in coastal marine environment of Mumbai, *Environment International*, 32(2), pp. 240-243.
19. Gan H., Lin J., Liang K., Xia Z., 2013, Selected trace metals (As, Cd and Hg) distribution and contamination in the coastal wetland sediment of the northern Beibu Gulf, South China Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 66, pp. 252-258.
20. Xia P., Meng X., Yin P., Cao Z., Wang X., 2011, Eighty-year sedimentary record of heavy metal inputs in the intertidal sediments from the Nanliu River estuary, Beibu Gulf of South China Sea, *Environmental Pollution*, 159(1), pp. 92-99.
21. Gu Y.G., Lin Q., Yu Z.L., Wang X.N., Ke C.L., Ning J.J., 2015, Speciation and risk of heavy metals in sediments and human health implications of heavy metals in edible nekton in Beibu Gulf, China: A case study of Qinzhou Bay, *Marine Pollution Bulletin*, 101, pp. 852-859.
22. Chen F., Lin J., Qian B., Wu Z., Huang P., Chen K., Li T., Cai M., 2018, Geochemical Assessment and Spatial Analysis of Heavy Metals in the Surface Sediments in the Eastern Beibu Gulf: A Reflection on the Industrial Development of the South China Coast, *International journal of environmental research and public health*, 15(3), pp. 1-12.
23. Mashiatullah A., Chaudhary M.Z., Ahmad N., Javed T., Ghaffar A., 2013, Metal pollution and ecological risk assessment in marine sediments of Karachi Coast, Pakistan, *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(2), pp. 1555-1565.
24. Sany S.B.T., Salleh A., Sulaiman A.H., Sasekumar A., Rezayi M., Tehrani G.M., 2013, Heavy metal contamination in water and sediment of the Port Klang coastal area, Selangor, Malaysia, *Environmental Earth Sciences*, 69(6), pp. 2013-2025.

25. Ali A.A.M., Hamed M.A., Abd El-Azim H., 2011, Heavy metals distribution in the coral reef ecosystems of the Northern Red Sea, *Helgoland Marine Research*, 65, pp. 67-80.
26. Savitha S., Srinivasalu S., Suresh S., Jayamoorthy K., 2018, Distribution of Heavy Metals in the Marine Sediments of Various Sites in Karaichalli Island, Tuticorin, Gulf of Mannar, India, *Silicon*, 10, pp. 1419-1425.
27. Al-Rousan S., Al-Shloul R., Al-Horani F., Abu-Hilal A., 2012, Heavy metals signature of human activities recorded in coral skeletons along the Jordanian coast of the Gulf of Aqaba, Red Sea, *Environmental Earth Sciences*, 67, pp. 2003-2013.
28. Berry K.L.E., Seemann J., Dellwig O., Struck U., Wild C., Leinfelder R.R., 2013, Sources and spatial distribution of heavy metals in scleractinian coral tissues and sediments from the Bocas del Toro Archipelago, Panama, *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, pp. 9089-9099.
29. Qiao Y., Yang Y., Zhao J., Tao R., Xu R., 2013, Influence of urbanization and industrialization on metal enrichment of sediment cores from Shantou Bay, South China, *Environmental Pollution*, 182, pp. 28-36.
30. Bai Y., Wu B., Chen W., Li M., Weng Y., 2022, Influences of energetic typhoons on the redistributions of heavy metals in sediments along the Leizhou Peninsula coast, southern China, *Marine Pollution Bulletin*, 174, 113268.
31. Waewtaa Thongra-ar, Chaluay Musika, Wanchai Wongsudawan, Arvut Munhapol, 2008, Heavy Metals Contamination in Sediments along the Eastern Coast of the Gulf of Thailand, *EnvironmentAsia*, 1, pp. 37-45.
32. Ashraf A., Saion E., Gharibshahi E., Yap C.K., Kamari H.M., Elias M.S., Rahman S.A., 2018, Distribution of Heavy Metals in Core Marine Sediments of Coastal East Malaysia by Instrumental Neutron Activation Analysis and Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, *Applied Radiation and Isotopes*, 132, pp. 222-231.
33. Kaiser D., Hand I., Daniela U., Schulz-Bull D.E., Waniek J.J., 2015, Organic pollutants in the central and coastal Beibu Gulf, South China Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 101, pp. 972-985.
34. Li P., Xue R., Wang Y., Zhang R., Zhang G., 2015, Influence of anthropogenic activities on PAHs in sediments in a significant gulf of low-latitude developing regions, the Beibu Gulf, South China Sea: Distribution, sources, inventory and probability risk, *Marine Pollution Bulletin*, 90, pp. 218-226.
35. Han B., Li Q., Liu A., Gong J., Zheng L., 2021, Polycyclic aromatic hydrocarbon distribution in surface sediments from Yazhou Bay of Sanya, South

- China, and their source and risk assessment, *Marine Pollution Bulletin*, 162, 111800.
36. Zhang D., Yan D., Jiang X., Lin X., Liu N., Liu K., Yin P., 2018, Influence of anthropogenic activities on polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from mangrove wetland at Dongzhai Harbor, China: distribution, sources, probability risk, and temporal trend, *Wetlands Ecology and Management*, 26, pp. 613-625.
 37. Douben P.E.T., 2003, *PAHs : an ecotoxicological perspective*, Wiley, New York.
 38. Wolfe D.A., Anderson J.W., 1977, *Fate and effects of petroleum hydrocarbons in marine ecosystems and organisms*, Proceedings of a symposium, November 10-12, 1976, Olympic Hotel, Seattle, Washington.
 39. Rinawati, Koike T., Koike H., Kurumisawa R., Ito M., Sakurai S., Togo A., Saha M., Arifin Z., Takada H., 2012, Distribution, source identification, and historical trends of organic micropollutants in coastal sediment in Jakarta Bay, Indonesia, *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, pp. 208-216.
 40. Boonyatumanond R., Wattayakorn G., Togo A., Takad H., 2006, Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand, *Marine Pollution Bulletin*, 52, 942-956.
 41. Seo S.H., Kwon H.O., Park M.K., Lee I.S., Choi S.D., 2020, Contamination characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in river and coastal sediments collected from the multi-industrial city of Ulsan, South Korea, *Marine Pollution Bulletin*, 160, 111666.
 42. Hyo-Bang Moon, Sung-Kyung Kang, Hye-Seon Kim, Minkyu Choi, Jun Yu, Hee-Gu Choi, Jong-Soo Park, 2007, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Seawater and Marine Sediments from Mokpo Coast in Korea, *Journal of the Korea Society for Environmental Analysis*, 10, pp. 83-90.
 43. Dudhagara D.R., Rajpara R.K., Bhatt J.K., Gosai H.B., Sachaniya B.K., Dave B.P., 2016, Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in historically contaminated surface sediments at Bhavnagar coast, Gujarat, India, *Environmental Pollution*, 213, pp. 338-346.
 44. Guzzella L., Roscioli C., Viganò L., Saha M., Sarkar S.K., Bhattacharya A., 2005, Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India, *Environment International*, 31, pp. 523-534.
 45. Domínguez C., Sarkar S.K., Bhattacharya A., Chatterjee M., Bhattacharya B.D., Jover E., Albaigés J., Bayona J.M., Alam M.A., Satpathy K.K., 2010, Quantification and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

- in Core Sediments from Sundarban Mangrove Wetland, India, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 59, pp. 49-61.
46. Xu Y., Wang Y., Li J., Liu X., Zhang R., Guo S., Huang W., Zhang G., 2013, Distributions, possible sources and biological risk of DDTs, HCHs and chlordanes in sediments of Beibu Gulf and its tributary rivers, China, *Marine Pollution Bulletin*, 76, pp. 52-60.
 47. Li P., Wang Y., Huang W., Yao H., Xue B., Xu Y., 2014, Sixty-year sedimentary record of DDTs, HCHs, CHLs and endosulfan from emerging development gulfs: a case study in the Beibu Gulf, South China Sea, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 92, pp. 23-29.
 48. Lin T., Hu L., Shi X., Li Y., Guo Z., Zhang G., 2012, Distribution and sources of organochlorine pesticides in sediments of the coastal East China Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 64, pp. 1549-1555.
 49. Hu L.M., Lin T., Shi X.F., Yang Z.S., Wang H.J., Zhang G., Guo Z.G., 2011, The role of shelf mud depositional process and large river inputs on the fate of organochlorine pesticides in sediments of the Yellow and East China seas, *Geophysical Research Letters*, 38(3), pp. 1-6.
 50. Li H., Ye S., Ye J., Fan J., Gao M., Guo H., 2017, Baseline survey of sediments and marine organisms in Liaohe Estuary: Heavy metals, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides, *Marine Pollution Bulletin*, 114, pp. 555-563.
 51. Goldberg E.D., 1963, Geochronology with ^{210}Pb , *Radioactive Dating. International Atomic Energy Agency, Vienna*, 121–131.
 52. Goldberg E.D., Gamble E., Griffin J.J., Koide M., 1977, Pollution history of Narragansett Bay as recorded in its sediments, *Estuarine and Coastal Marine Science*, 5, pp. 549-558.
 53. Carroll J., Lerche I., 2003, *Sedimentary Processes: Quantification using radionuclides*, Elsevier, Amsterdam.
 54. Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999. Canadian environmental quality guidelines, update 2002.
 55. Ergin M., Saydam C., Baştürk Ö., Erdem E., Yörük R., 1991, Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and İzmit Bay) of the northeastern Sea of Marmara, *Chemical Geology*, 91, pp. 269-285.
 56. Hakanson L., 1980, An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach, *Water Research*, 14, pp. 975-1001.

57. Tomlinson D.L., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffrey D.W., 1980, Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index, *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33, pp. 566-575.
58. Hiller E., Sirotiak M., Tatarková V., Jurkovič L., 2011, Occurrence of selected organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Velke Kozmalovce, Ruzin, and Zemplinska Sirava water reservoirs, Slovakia, *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 59, pp. 51-59.
59. Pine J.C., 2015, *Natural hazards analysis reducing the impact of disasters*, CRC Press, Boca Raton.
60. Nhon D.H., Thao N.V., Lan T.Đ., Ha N.M., Nghi D.T., Ha T.M., Hao D.M., Chien N.V., Thanh T.D., 2021, Enrichment and distribution of metals in surface sediments of the Thanh Hoa coastal area, Viet Nam, *Regional Studies in Marine Science*, 41, 101574.
61. Phuong N.M., Kang Y.M., Sakurai K., Iwasaki K., Kien C.N., Noi N.V., Son L.T., 2010, Levels and Chemical Forms of Heavy Metals in Soils from Red River Delta, Vietnam, *Water Air Soil Pollution*, 207, pp. 319-332.
62. Tue N.T., Quy T.D., Hideki H., Dung L.V., Nhuan M.T., Koji O., 2012, Depth Profiles of $\delta^{13}\text{C}$ and Trace Element Concentrations in Mangrove Ecosystem of Tien Hai Natural Reserve, Vietnam, In: M. Kawaguchi, K.M., H. Sato, T. Yokokawa, T. Itai, T. M. Nguyen, J. Ono, S. Tanabe, (Ed.), *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry-Environmental Pollution and Ecotoxicology*, TERRAPUB, Japan.
63. Nguyen T.T.H., Zhang W., Li Z., Li J., Ge C., Liu J., Bai X., Feng H., Yu L., 2016, Assessment of heavy metal pollution in Red River surface sediments, Vietnam, *Marine Pollution Bulletin*, 113, pp. 513-519.
64. Anh N.N., 2022, An insight into source apportionment of metals in superficial sediments from the Tien Hai nature reserve of the Red River delta, Vietnam, *Marine Pollutin Bulletin*, 185 (A), 114278.
65. Ho H.H., Swennen R., Cappuyns V., Vassilieva E., Neyens G., Rajabali M., Van T.T., 2013, Assessment on Pollution by Heavy Metals and Arsenic Based on Surficial and Core Sediments in the Cam River Mouth, Haiphong Province, Vietnam, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 22, pp. 415-432.
66. Hoai N.D., Duc T.T., Van H.D., Son H.P., Manh H.N., Dinh L.T., Xiaoyong D., Dac V.N., 2019, Sedimentation Rates and Heavy Metal Concentrations in the Tidal Flats of North Vietnam, *Polish Journal of Environmental Studies*, 28, pp. 3721-3733.

67. Ho H.H., Rudy S., An V.D., 2010, Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cua Ong harbor, Ha Long bay, Vietnam, *Geologica Belgica*, 13, pp. 37-47.
68. Ho H.H., Swennen R., Cappuyns V., Vassilieva E., Neyens G., Rajabali M., Tran T.V., 2013, Geogene Versus Anthropogene Origin of Trace Metals in Sediments in Cua Luc Estuary and Ha Long Bay, Vietnam, *Estuaries and Coasts*, 36, pp. 203-219.
69. Bộ Tài Nguyên và Môi trường, 2017, *Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về chất lượng trầm tích: QCVN 43:2017/BTNMT*, Bộ Tài nguyên và Môi trường.
70. Nhon D.H., Thanh N.D., Ha N.M., Luu N.T.M., Huong D.T.T., Chien H.T. Nam L.V., Hung V.M., Vung B.V., Loan B.T.T., Ve N.D., Chien N.V., Thanh T.D., 2022, Distribution and ecological risk of heavy metal(loid)s in surface sediments of the Hai Phong coastal area, North Vietnam, *Chemistry and Ecology*, 38, pp. 27-47.
71. Vinh V.D., Ouillon S., 2021, The double structure of the Estuarine Turbidity Maximum in the Cam-Nam Trieu mesotidal tropical estuary, Vietnam, *Marine Geology*, 442, 106670.
72. Lefebvre J.P., Ouillo, S., Vinh V.D., Arfi R., Panché J.Y., Mari X., Van Thuoc C., Torréton J.P., 2012, Seasonal variability of cohesive sediment aggregation in the Bach Dang–Cam Estuary, Haiphong (Vietnam), *Geo-Marine Letters*, 32, pp. 103-121.
73. Nguyen Thi Thuc Anh, Nguyen Khac Giang, Pham Van An, 2005, Environmetal geochemistry of sediments in estuary and tidal flat: A case study in Ha Long City, Quảng Ninh province, *Journal of Geology*, 26(B), pp. 55-64.
74. Nguyen T.N., Tran Q.T., Nguyen V.P., Le N.S., Phan S.H., Le X.T., Vuong T.T.H., Nguyen V.P., Nguyen D.T., Tran D.K., Nguyen M.D., Phan Q.T., Vo T.M.T., Duong V.T., Le N.C., 2020, Activity Concentrations of Sr-90 and Cs-137 in Seawater and Sediment in the Gulf of Tonkin, Vietnam, *Journal of Chemistry*, 8752606.
75. Phạm Thị Kha, 2013, Phân bố hydrocacbon đa vòng thơm (PAHs) trong trầm tích vùng ven biển ven bờ phía Bắc Việt Nam, *Tạp chí Khoa học Công nghệ Biển*, tập 13, trang 284-288.
76. Dương Thanh Nghị, Trần Đức Thanh, Trần Văn Quy, Đỗ Quang Huy, 2011, Đánh giá khả năng tích tụ sinh học chất ô nhiễm hữu cơ bền PCBs và PAHs vùng vịnh Hạ Long, *Tuyển Tập kỷ yếu Hội nghị Khoa học và Công nghệ biển*, tập V, trang 75-81. NXB. Khoa học Tự nhiên và Công nghệ.
77. Nhon D.H., Thanh T.D., Nghi D.T., Trang C.T.T., Kha P.T., Anh N.T.K., Hai P.S., 2014, Accumulation of persitent organic pollutants in sediment on tidal

- flats in the North of Vietnam, *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*, 30, pp. 13-26.
78. Thuy H.T.T., Loan T.T.C., Luu P.T., Van Dong N., Bao L.D., Phuong T.H., Khanh N.T., Yen T.T.H., Huy D.X., 2021, Spatial and temporal variations of PAHs in surface sediments of estuarine and coast of Can Gio wetland, Vietnam, *Environmental Science and Pollution Research*, 28, pp. 11962-11975.
 79. Silvia Giuliani, Rossano Piazza, Luca Giorgio Bellucci, Nguyen Huu Cu, Marco Vecchiato, Stefania Romano, Cristian Mugnai, Dang Hoai Nhon, Mauro Frignani, 2011, PCBs in Central Vietnam coastal lagoons: Levels and trends in dynamic environments, *Marine Pollution Bulletin*, 62, pp. 1013–1024.
 80. Tran T.A.M., Malarvannan G., Hoang T.L., Nguyen V.H., Covaci, A., Elskens, M., 2019, Occurrence of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment and fish in Cau Hai lagoon of Central Vietnam: Human health risk assessment, *Marine Pollution Bulletin*, 141, pp. 521-528.
 81. Tham T.T., Anh H.Q., Phuong B.T., Trinh L.T., Thuy N.T.T., Yen N.T.H., Tri T.M., Minh T.B., 2020, Contamination status and temporal trends of persistent toxic substances in sediment cores from coastal areas of central Vietnam, *Marine Pollution Bulletin*, 152, 111222.
 82. Tham T.T., Anh H.Q., Trinh L.T., Lan V.M., Truong N.X., Yen N.T.H., Anh N.L., Tri T.M., Minh T.B., 2019, Distributions and seasonal variations of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in surface sediment from coastal areas of central Vietnam, *Marine Pollution Bulletin*, 144, pp. 28-35.
 83. Nguyen Duc Nhan, Nguyen Manh Am , Nguyen Chu Hoi, Luu Van Dieu, Cavanho F.P., Villeneuve J.P., Catini C., 1998, Organochlorine pesticides and PCBs in the Red River Delta, North Vietnam, *Marine Pollution Bulletin*, 36, pp. 742-749.
 84. Hong S.H., Yim U.H., Shim W.J., Oh J.R., Viet P.H., Park P.S., 2008, Persistent organochlorine residues in estuarine and marine sediments from Ha Long Bay, Hai Phong Bay, and Ba Lat Estuary, Vietnam, *Chemosphere*, 2, pp. 1193-1202.
 85. Duong Hong Anh, Nhung Nguyen Thi Tuyet, Hideshige Tekada, Pham Hung Viet, 2009, Organochlorine Pesticides in sediment core from Ba Lat - a major estuary of Red River, Northern Vietnam: Spatial distribution and depth profiles, *Journal of Analysis chemistry, physic and biology*, 14, pp. 135-141.
 86. Trần Đức Thanh, Nguyễn Ngọc Anh, Nguyễn Hữu Cử, Đinh Văn Huy, Đặng Hoài Nhon, Nguyễn Thị Kim Anh, 2008, Những đặc trưng địa hệ cơ bản của Vịnh Tiên Yên - Hà Cối, *Tuyển tập Tài nguyên và Môi trường biển*, tập XIII, trang 5-27. NXB. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.

87. UBND tỉnh Quảng Ninh, 2020, *Quyết định về việc phê duyệt kế hoạch sử dụng đất năm 2020 của thành phố Móng Cái*.
88. Weather Spark, 2025, *Khí hậu và thời tiết trung bình cả năm ở Móng Cái, Việt Nam*. https://vi.weatherspark.com./y/118192/Thời-Tiết-Trung-Trung-Bình-ở-Móng-Cái-Việt-Nam-Quanh-Năm#google_vignette. Ngày truy cập 23.6.2025.
89. Nguyễn Ngọc Thụy, 1984, *Thủy triều vùng biển Việt Nam*, NXB. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
90. Trần Văn Chung, Bùi Hồng Long, 2015, Một số kết quả tính toán của dòng điện trong vịnh Bắc Bộ bằng cách sử dụng mô hình ba chiều phi tuyến (3D), *Tạp chí Khoa học và Công nghệ biển*, 15(4), trang 320-333.
91. Cục Thông kê tỉnh Quảng Ninh, 2021, *Niên giám thống kê tỉnh Quảng Ninh năm 2020*, NXB. Thống kê, Hà Nội.
92. UBND Thành phố Móng Cái, 2020, *Móng Cái: Những nỗ lực đáng ghi nhận*, <https://mongcai.gov.vn/vi-vn/tin/mong-cai--nhung-no-luc-dang-ghi-nhan/24021-58053-313364>. Ngày truy cập 23.6.2025
93. Công an Quảng Ninh, 2020, *Móng Cái: Phát triển ngành thủy sản nhanh, bền vững*, <https://congan.quangninh.gov.vn/tin-trong-tinh/mong-cai-phat-trien-nganh-thuy-san-nhanh-ben-vung-15966.html>. Ngày truy cập 23.6.2025
94. UBND tỉnh Quảng Ninh, 2014, *Quy hoạch tổng thể phát triển ngành du lịch tỉnh Quảng Ninh đến năm 2020, tầm nhìn đến năm 2030*.
95. Cao Thị Thu Trang, Phạm Thị Kha, Lê Văn Nam, Nguyễn Văn Bách, Nguyễn Văn Quân, Nguyễn Thị Mai Lựu, 2019, Các nguồn ô nhiễm môi trường biển ven bờ thành phố Móng Cái, tỉnh Quảng Ninh, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Biển*, 19, trang 121-130.
96. Nguyễn Tín Hồng, 2017, *Tổng quan về ô nhiễm nông nghiệp ở Việt Nam: Ngành trồng trọt*, Ngân Hàng Thế Giới, Washington, D.C.
97. Quang Ninh Statistics Office, 2019, *Quang Ninh Statistical Yearbook 2018*, Statistical Publishing House, Hanoi.
98. USEPA, 2001, *Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediment for chemical and toxicological analyses: Technical Manual*. US. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington DC.
99. Galehouse J.S., 1971, Sedimentation Analysis, In: Carver, R.E. (Ed.), *Procedures in Sedimentary Petrology*, Wiley-Interscience, New York, 69-94.
100. Folk R.L., 1980, *Petrology of sedimentary rocks*, Hemphill Publishing Company, Austin, Texas 78703.
101. Wentworth C.K., 1922, A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments, *The Journal of Geology*, 30, pp. 377–392.

102. Blott S.J., Pye K., 2001, GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments, *Earth Surface Processes and Landforms*, 26, pp. 1237-1248.
103. ICDD International Center for Diffraction Data, 2004, *PDF database release*, Data Sets 1 -50 plus 70-88, USA.
104. Walkley A., Black I.A., 1934, An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Science*, 37(1), pp. 29-38.
105. Hai P.S., 1999, Determination of Pb-210 in sediment and it's application for estimation of dating sediments, *Journal Analysis chemistry, physic and biology*, 4(4), pp. 40-42. (English abstract)
106. Krishnaswami S., Lal D., Martin J.M., Meybeck M., 1971, Geochronology of lake sediments, *Earth and Planet Science Letter*, 11, pp. 407-414
107. Appleby P.G., Oldfield F., 1971, The caculation of ^{210}Pb dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to sediment, *Catena*, 5, pp. 1-8.
108. Robbins J.A., 1978, Geochemiscal and geophysical applications of radioactive lead, In: Nkagru J. (Ed.), *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*, Elsevier, The Netherlands, pp. 285-393.
109. Bellucci L.G., Frignani M., Paolucci D., Ravanelli M., 2002, Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area, *Science of The Total Environment*, 295, pp. 35-49.
110. U.S. EPA, 1996a, *Method 3540C - Soxhlet extraction*, Washington, DC
111. U.S. EPA, 1996b, *Method 3630C - Silica gel cleanup*, Washington, DC.
112. U.S. EPA, 2014, *Method 8270E-Semivolatile Organic Compounds by Gas ChromatographyMass Spectrometry (GC/MS)*, Washington, DC.
113. Muller G., 1979, Schwermetalle in den sediment des Rheins, Veranderungem Seit 1971, *Umschau*, 79, pp. 778-783.
114. MPP-EAS, 1999, *Environmental Risk Assessment: A Practical Guide to Tropical Ecosystems*, MPP-EAS Technical Report 21, 81pp.
115. Rudnick R.L., Gao S., 2014, Composition of the continental crust, In: Rudnick R.L. (Ed.), *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, 1-45.
116. Meyers P.A., 1994, Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter, *Chemical Geology*, 114, pp. 289-302.
117. Ye F., Guo W., Shi Z., Jia G., Wei G., 2017, Seasonal dynamics of particulate organic matter and its response to flooding in the Pearl River Estuary, China, revealed by stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) analyses, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 122, pp. 6835-6856.

118. Ravindra K., Wauters E., Van Grieken R., 2008, Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses, *Science of The Total Environment*, 396(2-3), pp. 100-110.
119. Weixiao Qi, Huijuan Liu, Benoît Pernet-Coudrier, Jiuhui Qu, 2013, Polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater, WWTPs effluents and in the recipient waters of Beijing, China, *Environmental Science and Pollution Research*, 20, pp. 4254-4260.
120. Doong R.A., Sun Y.C., Liao P.L., Peng C.K., Wu S.C., 2002, Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan, *Chemosphere*, 48, pp. 237-246.
121. Bui Thi Thanh Loan, Nguyen Huy Hoang, Nguyen Thi Mai Luu, Le Van Nam, Pham Tien Dung, Nguyen Dac Ve, Le Nhu Sieu, Dang Hoai Nhon, Tran Duc Thanh, 2022. Some Sedimentary Environment Characteristics in the Mong Cai Coastal Area, Quang Ninh Province, Vietnam. *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*, 38, 57-70.
122. Trần Đăng Quy, Nguyễn Tài Tuệ, Mai Trọng Nhuận, 2012, Đặc điểm phân bố các nguyên tố vi lượng trong trầm tích tầng mặn Vịnh Tiên Yên, *Tạp chí Các khoa học về Trái đất*, 34(1), trang 10-17. NXB.Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội.
123. Tue N.T., Quy T.D., Amano A., Hamaoka H., Tanabe S., Nhuan M.T., Omori K., 2011, Historical profiles of trace element concentrations in mangrove sediment from Ba Lat Estuary, Red River, Vietnam, *Water Air Soil Pollution*, 223, pp. 1315-1330.
124. Koukina S.E., Lobus N.V., Peresyphkin V.I., Dara O.M., Smurov A.V., 2017, Abundance, distribution and bioavailability of major and trace elements in surface sediments from the Cai River estuary and Nha Trang Bay (South China Sea, Vietnam), *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 198, pp. 450-460.
125. Costa-Böddeker S., Hoelzmann P., Thuyen L.X., Huy H.D., Nguyen H.A., Richter O., Schwalb A., 2017, Ecological risk assessment of a coastal zone in Southern Vietnam: Spatial distribution and content of heavy metals in water and surface sediments of the Thi Vai Estuary and Can Gio Mangrove Forest, *Marine Pollution Bulletin*, 114, pp.1141-1151.
126. Do Thi Lan Chi, Vu Duc Toan, Nguyen Thi Thu Hien, Ngo Tra Mai, 2018, Occurrence and Toxicity Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Mangrove Soil of Dong Rui area, Vietnam, *International Journal of Engineering Research & Technology*, 7, pp. 49-52.
127. Silvia G., Sprovieri M., Frignani M., Cu N.H., Mugnai C., Bellucci L.G., Albertazzi S., Romano S., Feo M.L., Marsella E., Nhon D.H., 2008, Presence

- and origin of polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments of nine coastal lagoons in central Vietnam, *Marine Pollution Bulletin*, 56, pp. 1504-1512.
128. Li P., Diao X., Zhang Y., Xie Y., Yang F., Zhou H., Han Q., Wang F., Cheng H., Wang H., 2015, Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Yangpu Bay, China: Distribution, sources and risk assessment, *Marine Pollution Bulletin*, 99, pp. 312-319.
 129. Swee Yun Pang, Suhaimi Suratman, Yii Siang Hii, Bernd R.T. Simoneit, Tahir, 2021, Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in South China Sea Short Core Sediments Off Southern Part Terengganu, Malaysia and Multivariate Statistics Approaches, *Sains Malaysiana*, 50(9), pp. 2511-2522.
 130. Mwevura H., Bouwman H., Kylin H., Vogt T., Issa M.A., 2020, Organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments and polychaete worms from the west coast of Unguja island, Tanzania, *Regional Studies in Marine Science*, 36, 101287.
 131. Nguyen T.X., Nguyen B.T., Tran H.T.T., Mai H., Duong T.T., Bach Q.V., 2019, Seasonal, Spatial Variation, and Potential Sources of Organochlorine Pesticides in Water and Sediment in the Lower Reaches of the Dong Nai River System in Vietnam, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 77, pp. 514–526.
 132. Buah-Kwofie A., Humphries M.S., 2017, The distribution of organochlorine pesticides in sediments from iSimangaliso Wetland Park: Ecological risks and implications for conservation in a biodiversity hotspot, *Environmental Pollution*, 229, pp. 715-723.
 133. Mohammed, A., Peterman, P., Echols, K., Feltz, K., Tegerdine, G., Manoo, A., Maraj, D., Agard, J., Orazio, C., 2011. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in harbor sediments from Sea Lots, Port-of-Spain, Trinidad and Tobago. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1324-1332.
 134. Alloway B.J., 2013, Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils, In: Alloway BJ (ed) *Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Springer, Dordrecht, Netherlands, 11-50.
 135. MoA, 2017. *List of banned and restricted pesticide products which covers all the pesticide products restricted/prohibited for use in China*.
 136. MARD'S, 2020. *Promulgating the list of pesticides permitted to be used and banned from use in Vietnam*.

PHỤ LỤC

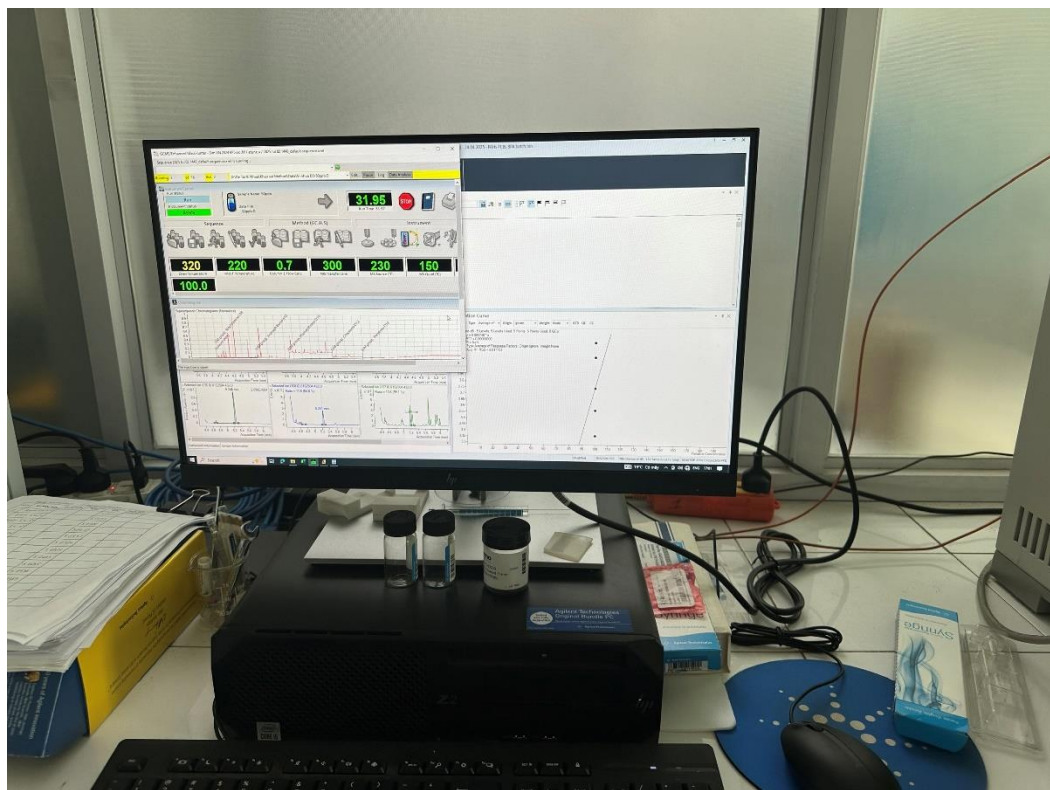
Hình PL1. Các đầm nuôi thủy hải sản tại vùng ven bờ Móng Cái



Hình PL2. Các đầm nuôi thủy hải sản tại vùng ven bờ Móng Cái



Hình PL3. Thiết bị đo Ph, Eh tại hiện trường



Hình PL4. Thiết bị Agilent 5977 GC/MS phân tích PAHs và OCPs