

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI**



KHUẤT QUANG SƠN

**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH TỔNG Cr TRONG CÁC
MẪU MÔI TRƯỜNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐO
QUANG VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG TÍCH TỤ Cr
TRONG MỘT SỐ NÔNG SẢN**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HÀ NỘI - 2018

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI**



KHUẤT QUANG SƠN

**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH TỔNG Cr TRONG CÁC
MẪU MÔI TRƯỜNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐO
QUANG VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG TÍCH TỤ Cr
TRONG MỘT SỐ NÔNG SẢN**

Chuyên ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9440118

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS. TS. Đào Văn Bảy

2. PGS. TS. Đào Thị Phương Diệp

HÀ NỘI - 2018

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, dưới sự hướng dẫn của PGS.TS Đào Văn Bảy và PGS.TS Đào Thị Phương Diệp. Các số liệu, kết quả nêu trong luận án là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Tác giả luận án

Khuất Quang Sơn

Lời cảm ơn

Đề tài luận án được hoàn thành tại Bộ môn Hóa học phân tích và Bộ môn Hóa Công nghệ - Môi trường khoa Hóa học, Trường Đại học sư phạm Hà Nội.

Em xin bày tỏ lòng kính trọng, biết ơn sâu sắc đến hai người Thầy: PGS.TS Đào Văn Bảy và PGS.TS Đào Thị Phương Diệp đã giao đề tài và tận tình hướng dẫn khoa học cho em trong suốt quá trình nghiên cứu và hoàn thành Luận án.

Em xin chân thành cảm ơn các Cô giáo, Thầy giáo Bộ môn Hóa Phân tích, Bộ môn Hóa Công nghệ - Môi trường, Khoa Hóa học; Phòng Sau Đại học; Ban Giám Hiệu trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Em cũng xin cảm ơn Bộ môn Khoa học cơ bản trường Đại học Phòng cháy chữa cháy; Bộ môn Hóa học trường Đại học Giao thông vận tải; Viện Dinh dưỡng – Bộ Y tế; Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam ... đã tạo điều kiện giúp đỡ trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu.

Xin cảm ơn các gia đình sinh sống, canh tác tại hai bên bờ sông Nhuệ (đọc chiều dài 76 km đi qua 52 Xã/Phường của 8 Quận/Huyện thuộc Thành phố Hà Nội, 9 Xã/Phường của 2 Huyện và thành phố Phủ lí thuộc Tỉnh Hà Nam) đã giúp đỡ tôi khi lấy mẫu, nuôi trồng thử nghiệm để làm các thực nghiệm khoa học.

Đặc biệt xin biết ơn những tình cảm quý giá của người thân, bạn bè và đồng nghiệp đã luôn động viên, chia sẻ, ủng hộ để tôi hoàn thành luận án này!

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	4
1.1. KHÁI QUÁT VỀ Cr	4
1.1.1. Cr trong tự nhiên.....	4
1.1.2. Ứng dụng của Cr	5
1.1.3. Cr trong đời sống động thực vật và con người.....	6
1.1.4. Độc tính của Cr đối với động thực vật và con người	8
1.2. NGUYÊN NHÂN GÂY Ô NHIỄM Cr VÀ TIÊU CHUẨN ĐÁNH GIÁ Cr	
MÔI TRƯỜNG.....	10
1.2.1. Nguyên nhân gây ô nhiễm Cr.....	10
1.2.2. Các tiêu chuẩn đánh giá Cr trong môi trường	12
1.3. SƠ LƯỢC TÍNH CHẤT CỦA Cr VÀ HỢP CHẤT.....	15
1.3.1. Tính chất vật lý Cr.....	15
1.3.2. Tính chất hoá học Cr	16
1.3.3. Tính chất hoá học hợp chất của Cr.....	16
1.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH XÁC ĐỊNH Cr.....	18
1.4.1. Các phương pháp phân tích hoá học.....	18
1.4.2. Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)	19
1.4.3. Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử (AES).....	20
1.4.4. Phương pháp phổ phát xạ cảm ứng plasma (ICP)	21
1.4.5. Các phương pháp điện hoá	22
1.4.6. Phương pháp trắc quang phổ hấp thụ UV-Vis	23
1.5. THẨM ĐỊNH PHƯƠNG PHÁP VÀ XỬ LÝ SỐ LIỆU.....	25
1.5.1. Thẩm định phương pháp.....	25
1.5.2. Phân tích tương quan	29
1.5.3. Hệ số tích tụ sinh học BAF.....	30
1.5.4. Đánh giá rủi ro gây bệnh của kim loại nặng.....	31
1.5.5. Các phần mềm hỗ trợ nghiên cứu và xử lý số liệu	33
1.6. KHÁI QUÁT NGHIÊN CỨU VỀ XÁC ĐỊNH Cr Ở VIỆT NAM VÀ TRÊN	
THẾ GIỚI	33
1.6.1. Tình hình nghiên cứu về Cr trên thế giới	33
1.6.2. Tình hình nghiên cứu về Cr ở Việt Nam	34
1.6.3. Những tồn tại về nghiên cứu Cr	35
1.7. CÁC ĐỐI TƯỢNG MÔI TRƯỜNG TRONG ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU.....	36
1.7.1. Nguồn nước	36
1.7.2. Rau muống.....	37
1.7.3. Gạo	38
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	39
2.1. DỤNG CỤ, THIẾT BỊ VÀ HÓA CHẤT.....	39
2.1.1. Dụng cụ, thiết bị	39
2.1.2. Hóa chất.....	39
2.2. NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP UV-Vis XÁC ĐỊNH TỔNG Cr	41
2.2.1. Khảo sát phổ hấp thụ của hệ màu	41
2.2.2. Khảo sát điều kiện tối ưu cho phản ứng tạo phức màu	41

2.2.3. Xây dựng đường chuẩn	43
2.2.4. Xác định giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ).....	43
2.2.5. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp bằng độ chụm và độ đúng.....	44
2.2.6. Đánh giá độ tin cậy bằng phương pháp phân tích đối chiếu	44
2.3. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH OXI HÓA Cr(III) VÀ LOẠI ION CẢN	44
2.3.1. Oxi hóa Cr(III) bằng hỗn hợp $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{AgNO}_3$ và $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$	44
2.3.2. Nghiên cứu xây dựng quy trình thực nghiệm.....	46
2.4. ĐỊA ĐIỂM LẤY MẪU MÔI TRƯỜNG	48
2.4.1. Bản đồ lấy mẫu.....	48
2.4.2. Địa điểm lấy mẫu.....	51
2.5. LẤY MẪU, XỬ LÝ MẪU VÀ PHÂN TÍCH MẪU.....	54
2.5.1. Lấy mẫu	54
2.5.2. Xử lý mẫu.....	55
2.5.3. Phân tích mẫu	56
2.6. NGHIÊN CỨU SỰ TÍCH TỤ Cr TRONG RAU MUỐNG	57
2.6.1. Nghiên cứu ảnh hưởng Cr(III) và Cr(VI) đến sự tích tụ	57
2.6.2. Nghiên cứu sự tích tụ Cr theo thời gian	59
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	60
3.1. KẾT QUẢ KHẢO SÁT CÁC YẾU TỐ XÁC ĐỊNH Cr(VI) BẰNG DPCI	60
3.1.1. Phổ hấp thụ của hệ màu.....	60
3.1.2. Các điều kiện tối ưu cho phản ứng tạo phức màu giữa Cr(VI) và DPCI	61
3.1.3. Kết quả xây dựng đường chuẩn.....	66
3.1.4. Xác định giá trị LOD và LOQ.....	70
3.1.5. Đánh giá độ tin cậy của đường chuẩn	72
3.1.6. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp so với phương pháp chuẩn.....	73
3.2. QUY TRÌNH PHÂN TÍCH XÁC ĐỊNH TỔNG Cr TRONG CÁC MẪU MÔI TRƯỜNG.....	75
3.2.1. Quá trình oxi hóa Cr(III) lên Cr(VI).....	75
3.2.2. Xây dựng và đánh giá quy trình thực nghiệm	76
3.3. GIÁ TRỊ pH CÁC MẪU NƯỚC SÔNG NHUỆ	78
3.3.1. Kết quả xác định pH năm 2015	78
3.3.2. Kết quả xác định pH năm 2016	80
3.4. HÀM LƯỢNG Cr TRONG NƯỚC SÔNG NHUỆ.....	81
3.4.1. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu nước đoạn 1 (AB).....	81
3.4.2. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu nước đoạn 2 (BC).....	83
3.4.3. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong mẫu nước đoạn 4 (DE)	84
3.4.4. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong mẫu nước đoạn 5 (EG)	89
3.4.5. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng Cr trong nước sông Nhuệ	91
3.4.6. Nhận diện nguồn chính gây ô nhiễm Cr trên dòng chảy	93
3.5. HÀM LƯỢNG Cr TRONG CÁC MẪU RAU NGHIÊN CỨU	97
3.5.1. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong rau tại đoạn 1 (AB).....	98
3.5.2. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong rau tại đoạn 2 (BC)	98
3.5.3. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong rau tại đoạn 4 (DE)	100
3.5.4. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong rau tại đoạn 5 (EG)	105
3.5.5. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng Cr trong rau muống trên bờ sông Nhuệ hai năm 2015 và 2016.....	107

3.5.6. Phân tích tương quan, xác định hệ số tích tụ sinh học của Cr trong rau muống và đánh giá rủi ro sức khỏe.....	109
3.6. HÀM LƯỢNG Cr TRONG CÁC MẪU GẠO NGHIÊN CỨU	110
3.6.1. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu gạo tại đoạn 4 (DE)	111
3.6.2. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu gạo đoạn 5 (EG)	114
3.6.3. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng Cr trong gạo dọc sông Nhuệ hai năm 2015 và 2016	116
3.6.4. Phân tích tương quan và hệ số tích tụ sinh học Cr trong gạo	118
3.6.5. Đánh giá nguy cơ rủi ro gây bệnh từ gạo nhiễm Cr	119
3.7. SỰ TÍCH TỤ Cr TRONG RAU MUỐNG	123
3.7.1. Ảnh hưởng của Cr(III) và Cr(VI) đến sự tích tụ Cr trong rau	123
3.7.2. Sự tích tụ Cr trong rau theo thời gian	127
KẾT LUẬN	131
KIẾN NGHỊ	132
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ.....	133
LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN.....	133
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	134
PHỤ LỤC.....	146
Phụ lục 1. Đo phổ ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo phức màu	146
Phụ lục 2. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ thể tích VTT/VCr.....	147
Phụ lục 3. Khảo sát độ bền của phức màu vào thời gian.....	149
Phụ lục 4a. Phổ hấp thụ của 01 dung dịch phức màu.....	151
Phụ lục 4b. Phổ hấp thụ của 03 dung dịch phức màu.....	152
Phụ lục 5a. Đường chuẩn gốc xác định hàm lượng Cr.....	153
Phụ lục 5b. Xử lý thống kê đường chuẩn khuyết	155
Phụ lục 6. Kết quả đo lặp xác định C_{Cr} để tính LOD	156
Phụ lục 7a. Kết quả đo lặp xác định C_{Cr} để tính độ đúng ($C_{thấp}$).....	157
Phụ lục 7b. Kết quả đo lặp xác định C_{Cr} để tính độ đúng ($C_{trung bình}$)	158
Phụ lục 7c. Kết quả đo lặp xác định C_{Cr} để tính độ đúng (C_{cao}).....	159
Phụ lục 8. Kết quả xác định A, C_{Cr} của quá trình oxi hóa Cr(III) lên Cr(VI)	160
Phụ lục 9. Kết quả khảo sát động học	161
Phụ lục 10. Kết quả xây dựng đường chuẩn tự động bằng phương pháp ICP-MS	163
Phụ lục 11. Hình ảnh kết quả đo mẫu bằng phương pháp ICP-MS.....	165
Phụ lục 12a: Một số hình ảnh nguồn nước sông Nhuệ khi khảo sát	166
Phụ lục 12b: Một số hình ảnh NCS khảo sát các trạm bơm lấy nước từ sông Nhuệ tưới cho đồng ruộng và lấy mẫu nước nghiên cứu.....	167
Phụ lục 12c: Một số hình ảnh về quá trình lấy mẫu rau	168
Phụ lục 12d: Một số hình ảnh về khảo sát và lấy mẫu gạo	169
Phụ lục 12e: Một số hình ảnh về nghiên cứu Cr tích lũy trong rau.....	171
Phụ lục 13. Khu vực dân cư nơi sông Nhuệ chảy qua.....	172
Phụ lục 14. Dữ liệu 4 đợt phân tích hàm lượng Cr trong nước hai năm 2015 và 2016 dọc tuyến sông Nhuệ để chạy các phần mềm R và SPSS	173
Phụ lục 15. Dữ liệu đồ họa R.....	174
Phụ lục 16. Kết quả thống kê mô tả trên SPSS	175
Phụ lục 17. Một số hình ảnh về hóa chất và thiết bị phân tích.....	176
Phụ lục 18. Một số hình ảnh về các dung dịch màu	177

Phụ lục 19. Ảnh quét phổ mẫu N_5 – đợt 2 nước sông Nhuệ năm 2015 bằng phương pháp UV-Vis..... 178

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Hàm lượng Cr trong tự nhiên [80], [121], [137].	4
Bảng 1.2. Giá trị giới hạn một số thông số chất lượng nước mặt	12
Bảng 1.3. Ngưỡng CTNH đối với một số kim loại nặng	13
Bảng 1.4. Một số thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp	13
Bảng 1.5. Giới hạn các thông số chất lượng nước dùng cho tưới tiêu	14
Bảng 1.6. Hàm lượng tối đa của Cr trong thực phẩm (Trung Quốc)	14
Bảng 1.7. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia và quốc tế về nồng độ tối đa cho phép của kim loại nặng trong thực phẩm [71]	15
Bảng 1.8. Một số thông số và điều kiện tối ưu khi xác định Cr bằng phương pháp AAS	20
Bảng 1.9. Thông số tối ưu xác định Cr bằng phương pháp ICP-MS	22
Bảng 1.10. Các dạng cấu tạo phức Cr với DPCI	25
Bảng 1.11. Độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau (theo AOAC)	27
Bảng 1.12. Độ thu hồi chấp nhận ở các nồng độ khác nhau (theo AOAC)	28
Bảng 1.13. Mức độ tương quan giữa hai đại lượng	30
Bảng 1.14. Sự tương quan giữa RQ và mức độ rủi ro	31
Bảng 2.1. Địa điểm lấy mẫu ở đoạn 1 (AB) trên dòng Sông Nhuệ	51
Bảng 2.2. Địa điểm lấy mẫu ở đoạn 2 (BC) trên dòng Sông Nhuệ	52
Bảng 2.3. Địa điểm lấy mẫu ở đoạn 4 (DE) trên dòng Sông Nhuệ	53
Bảng 2.4. Địa điểm lấy mẫu ở đoạn 5 (EG) trên dòng Sông Nhuệ	54
Bảng 2.5. Chuẩn bị nuôi rau tại sông Nhuệ và phân tích mẫu	59
Bảng 3.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo phức màu	61
Bảng 3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ V_{TT}/V_{Cr}	62
Bảng 3.3. Kết quả khảo sát độ bền của phức màu vào thời gian	64
Bảng 3.4. Các dung dịch xây dựng đường chuẩn xác định hàm lượng Cr	66
Bảng 3.5. Kết quả tính nồng độ C_{Cr} của 10 phép đo lặp	71
Bảng 3.6. Kết quả xác định lại nồng độ để tính độ đúng	73
Bảng 3.7. Kết quả xác định nồng độ mẫu nước N_3 bằng hai phương pháp để đánh giá độ chính xác	74
Bảng 3.8. Kết quả xác định lại nồng độ Cr để tính độ thu hồi	78
Bảng 3.9. Kết quả đo pH của các mẫu nước sông Nhuệ năm 2015	79
Bảng 3.10. Kết quả đo pH của các mẫu nước sông Nhuệ năm 2016	80
Bảng 3.11. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước ở đoạn 1 (AB) năm 2015	82
Bảng 3.12. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước ở đoạn 1 (AB) năm 2016	82
Bảng 3.13. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước ở đoạn 2 (BC) năm 2015	83
Bảng 3.14. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước ở đoạn 2 (BC) năm 2016	84
Bảng 3.15. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước N_5 - N_9 ở đoạn 4 (DE) năm 2015	85
Bảng 3.16. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước N_5 - N_9 ở đoạn 4 (DE) năm 2016	87
Bảng 3.17. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước N_{15} – N_{20} ở đoạn 5 (EG) năm 2015	89

Bảng 3.18. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước $N_{15} - N_{20}$ ở đoạn 5 (EG) năm 2016	90
Bảng 3.19. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng tổng Cr trong các mẫu nước sông Nhuệ trong hai năm 2015 và 2016.....	91
Bảng 3.20. Thống kê mô tả hàm lượng tổng Cr trong các mẫu nước sông Nhuệ	93
trong hai năm 2015 và 2016 trên phần mềm SPSS.....	93
Bảng 3.21. Các đại lượng cực trị thống kê mô tả hàm lượng tổng Cr trong các mẫu nước sông Nhuệ hai năm 2015 và 2016 bằng phần mềm SPSS.....	94
Bảng 3.22. Hàm lượng Cr trong rau muống đoạn 1 (AB), mẫu R_1 năm 2015	98
Bảng 3.23. Hàm lượng Cr trong rau muống đoạn 1 (AB), mẫu R_1 năm 2016	98
Bảng 3.24. Hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống ở đoạn 2 (BC) năm 2015	99
Bảng 3.25. Hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống ở đoạn 2 (BC) năm 2016	99
Bảng 3.26. Hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống ở đoạn 4 (DE) năm 2015	100
Bảng 3.27. Hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống ở đoạn 4 (DE) năm 2016	102
Bảng 3.28. Hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống ở đoạn 5 (EG) năm 2015	105
Bảng 3.29. Hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống ở đoạn 5 (EG) năm 2016	106
Bảng 3.30. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống ($R_1 - R_{15}$) trên bờ sông Nhuệ trong hai năm 2015 và 2016	107
Bảng 3.31. So sánh hàm lượng Cr trong rau muống với các loại rau quả khác.....	108
Bảng 3.32. Hàm lượng Cr trung bình trong nước, rau và đánh giá RQ.....	109
Bảng 3.33. Hàm lượng Cr trong các mẫu gạo tại đoạn 4 (DE) năm 2015.....	112
Bảng 3.34. Hàm lượng Cr trong các mẫu gạo tại đoạn 4 (DE) năm 2016.....	113
Bảng 3.35. Hàm lượng Cr trong các mẫu gạo tại đoạn 5 (EG) năm 2015.....	114
Bảng 3.36. Hàm lượng Cr trong các mẫu gạo tại đoạn 5 (EG) năm 2016.....	115
Bảng 3.37. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu gạo ($G_1 - G_{10}$) dọc sông Nhuệ trong hai năm 2015 và 2016	116
Bảng 3.38. So sánh hàm lượng Cr trong gạo lưu vực sông Nhuệ với các tác giả khác	117
Bảng 3.39. Hàm lượng trung bình Cr trong nước và gạo	119
Bảng 3.40. Chỉ số RQ, HQ của các mẫu gạo $G_1 \div G_{10}$ trong hai năm 2015 và 2016	120
Bảng 3.41. Chỉ số CR của các mẫu $G_1 - G_{10}$ trong hai năm 2015 và 2016	121
Bảng 3.42. Kết quả phân tích hàm lượng tổng Cr trong nước nuôi ban đầu	124
Bảng 3.43. Chuẩn bị nước nuôi rau có bổ sung Cr cho 3 đợt.....	124
Bảng 3.44. Chuẩn bị nuôi rau và lượng rau thu hoạch	124
Bảng 3.45. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong ngọn rau và rễ rau nuôi.....	125
Bảng 3.46. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong mẫu nước khu vực Cầu Nhật Tựu trong quá trình nuôi rau (tháng 4÷ 6 năm 2017).....	127
Bảng 3.47. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong mẫu rau khu vực Cầu Nhật Tựu (tháng 4÷ 6 năm 2017).....	128
Bảng 3.48. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng Cr trong ngọn rau và rễ rau tại vị trí nuôi (cầu Nhật Tựu) tháng 4 ÷ 6 năm 2017	129

DANH MỤC CÁC HÌNH VÀ ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis của $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ và MnO_4^- [73].....	18
Hình 1.2. Sơ đồ nguyên lý phép đo AAS.....	19
Hình 1.3. Sơ đồ nguyên lý phép đo GF-AAS	20
Hình 1.4. Sơ đồ nguyên lý phép đo phổ phát xạ plasma	21
Hình 1.5. Sơ đồ nguyên lý phép đo phổ phân tử UV-Vis.....	23
Hình 1.6. Sơ đồ phân chia 5 đoạn Sông Nhuệ	37
Hình 2.1. Sơ đồ 19 điểm lấy mẫu nước tại Sông Nhuệ	48
Hình 2.2. Sơ đồ 15 điểm lấy mẫu rau dọc Sông Nhuệ.....	49
Hình 2.3. Sơ đồ 10 điểm lấy mẫu gạo dọc Sông Nhuệ.....	50
Hình 2.5. Hình ảnh các thùng nuôi rau trong phòng thí nghiệm	58
Hình 2.6. Bãi rau sống tự nhiên nghiên cứu sự tích tụ Cr theo thời gian	59
Hình 3.1. Phổ hấp thụ của hệ màu (DD1, DD2, DD3)	60
Hình 3.2. Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang A vào pH (pH = 0,25 ÷ 3,16).....	61
Hình 3.3. Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang A vào thể tích thuốc thử.....	63
Hình 3.4. Ảnh hưởng của thời gian đến độ bền của phức màu.....	64
Hình 3.5. Phổ hấp thụ của 01 dung dịch màu ($C_{\text{Cr}} = 0,4 \text{ mg/L}$)	65
Hình 3.6. Phổ hấp thụ của 03 dung dịch màu ($C_{\text{Cr}} = 0,05; 0,30; 0,60 \text{ mg/L}$).	65
Hình 3.7. Đường chuẩn xác định hàm lượng Cr (tự động thiết lập).....	67
Hình 3.8. Đường chuẩn xác định hàm lượng Cr (xử lí thống kê).....	67
Hình 3.9. Phổ hấp thụ của dung dịch sau giai đoạn oxi hóa	75
Hình 3.10. Sơ đồ quy trình thực nghiệm xử lí và phân tích mẫu nước.....	76
Hình 3.11. Sơ đồ quy trình thực nghiệm xử lí và phân tích mẫu rau, gạo.....	77
Hình 3.12. Sự biến đổi hàm lượng tổng Cr trong nước sông Nhuệ.....	92
Hình 3.13. Đồ thị Histogram – Tần số quan sát hàm lượng Cr	94
Hình 3.14. Đồ thị Boxplot – Biên độ hàm lượng Cr ở từng mẫu nước	95
Hình 3.15. Đồ họa thống kê vị trí mẫu nước chứa Cr.....	96
Hình 3.16. Sơ đồ biến đổi hàm lượng Cr trong rau muống trên bờ sông Nhuệ năm 2015 và 2016	108
Hình 3.17. Sơ đồ chỉ số rủi ro gây bệnh RQ ứng với các mẫu rau	110
Hình 3.18. Hàm lượng Cr trong các gạo dọc sông Nhuệ năm 2015 và 2016.....	116
Hình 3.19. Biểu đồ chỉ số rủi ro sức khỏe do sử dụng gạo theo chỉ số HQ..	120
Hình 3.20. Ước lượng số người có nguy cơ phát triển bệnh ung thư	121
Hình 3.21. Hàm lượng Cr trong ngọn và rễ rau khi bổ sung Cr(III) hoặc Cr(VI)	126
Hình 3.22. Hàm lượng Cr trong nước, ngọn và rễ rau sau mỗi đợt khảo sát	129

KÝ HIỆU, TỪ VÀ CỤM TỪ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
A	Absorption	Độ hấp thụ quang
AAS	Atomic Absorption Spectrometry	Phổ hấp thụ nguyên tử
AES	Atomic Emission Spectrometry	Phổ phát xạ nguyên tử
AOAC	Association of Official Analytical Chemists	Hiệp hội các nhà hoá phân tích chính thống
ADI	Acceptable Daily Intake	Liều lượng hàng ngày xâm nhập vào cơ thể có thể chấp nhận được
BAF	Bioaccumulation factor	Hệ số tích tụ sinh học
DPCI	1,5-diphenylcarbazide	1,5-điphenylcacbazit
DPCO	1,5-diphenylcarbazone	1,5-điphenylcacbazon
DPCDO	1,5-diphenylcarbadizone	1,5-điphenylcacbadizon
EDI	estimated daily intake	Mức tiêu thụ hàng ngày
EDL	Electrodeless Discharge Lamp	Đèn phóng điện không điện cực
EPA	Environmental Protection Agency	Cơ quan bảo vệ môi trường
ETA	Electro Thermal Atomization	kỹ thuật lò điện
FAO	Food and Agriculture Organization	Tổ chức Lương thực và Nông nghiệp Liên Hợp Quốc
HCL	Hollow Cathode Lamp	Đèn catot rỗng
GC	Gas Chromatography	phương pháp sắc ký khí.
ICP	Inductively Coupled Plasma	plasma cao tần cảm ứng
IARC	International Agency for Research on Cancer	Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế
LC	Liquid Chromatography	Phương pháp sắc ký lỏng
LD ₅₀	Median Lethal Dose	Liều gây chết trung bình
LOD	Limit of Detection	Giới hạn phát hiện
LOQ	Limit of Quantitation	Giới hạn định lượng

QA/QC	Quality Assurance/Quality Control	Đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng
R%	Recovery (%)	Độ thu hồi, độ tìm lại (%)
RSD	Relative standard deviation	Độ lệch chuẩn tương đối
UNICEF	United Nations Children's Fund	Tổ chức nhi đồng quốc tế
US EPA	United States Environmental Protection Agency	Cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ
US FDA	United States Food and Drug Administration	Cục Dược phẩm và Thực phẩm Mỹ

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Hiện nay tốc độ công nghiệp hóa và đô thị hóa tăng nhanh, cùng với sự gia tăng dân số đã gây áp lực ngày càng nặng nề đối với môi trường. Chất thải của các cơ sở sản xuất công nghiệp, tiểu thủ công, làng nghề, các khu dân cư thường không được xử lý hoặc chỉ xử lý sơ bộ rồi xả trực tiếp ra môi trường. Các chất thải này, trước tiên sẽ gây ô nhiễm các nguồn nước, đất [32], [43], [54], sau đó theo chuỗi thức ăn chúng đi vào cây trồng, nông sản, vật nuôi và vào cơ thể người. Trong số các chất gây ô nhiễm thường có các kim loại nặng, trong đó có Cr. Ô nhiễm kim loại nặng là vấn đề cần được quan tâm đặc biệt vì độc tính và khả năng tích lũy cao của chúng trong cơ thể. Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC) đã xếp 4 kim loại: As, Cd, Cr, và Ni thuộc nhóm các chất gây ung thư cho con người [93], [94].

Các hợp chất Cr(VI) đã được biết đến từ lâu về độc tính và khả năng gây ung thư [59], [89], [93], [94], [103], vì thế chúng đã được xếp vào nhóm các chất độc nguy hại [6]. Theo WHO liều gây chết trung bình của Cr(VI) là LD_{50} (qua tiêu hóa) = $20 \div 250$ mg/kg [139].

Tuy nhiên, đối với hợp chất Cr(III) còn có nhiều ý kiến khác nhau về tính độc, nhiều tài liệu khoa học khẳng định Cr(III) là cần thiết cho cơ thể, chúng giúp chuyển hóa các glucit và lipit. Hợp chất Cr(III) tạo thuận lợi cho sự liên kết insulin với cơ quan thụ cảm của nó, do đó giúp cho sự đồng hóa đường glucozo của tế bào, điều tiết tỷ lệ insulin trong máu, làm tăng tính nhạy cảm của các mô đối với insulin. Đặc biệt, Cr(III) góp phần duy trì và ổn định đường huyết. Tuy nhiên, chỉ riêng Cr(III) sẽ không có tác động làm giảm tỷ lệ đường trong máu, vai trò của Cr(III) chỉ có hiệu quả khi có mặt đồng thời của insulin. Khi cơ thể xuất hiện một sự đề kháng insulin thường đi đôi với sự thiếu hụt Cr, vì chất dinh dưỡng Cr(III) (dưới dạng chromium picolinate) có tác dụng làm giảm lượng đường trong máu [80], [89], [126].

Khi hàm lượng Cr(III) trong cơ thể cao (do tích tụ sinh học) có thể gây tổn hại ADN và tế bào [82], Theo WHO liều gây chết trung bình của Cr(III) là LD_{50} (qua tiêu hóa) = $185 \div 615$ mg/kg [139].

Để đảm bảo an toàn cho người khi sử dụng lương thực, thực phẩm, các tổ chức quốc tế như FAO, WHO và tiêu chuẩn Hoa Kỳ đã khuyến nghị: tổng lượng Cr được phép vào cơ thể qua chế độ ăn uống ở mức $50 \div 200 \mu\text{g}/\text{ngày}$ [71], [136], riêng ở Việt Nam, Bộ Y tế khuyến nghị ở mức $0,2 \div 45 \mu\text{g}/\text{ngày}$ tùy theo lứa tuổi [18].

Gạo và rau là những nông sản thường bị phơi nhiễm kim loại nặng từ môi trường canh tác [89]. Đã có khá nhiều nghiên cứu về Mn, Cd, Pb, Hg, ... trong thực phẩm, nhưng ở Việt Nam, các công trình nghiên cứu về mối tương quan giữa hàm lượng Cr trong môi trường và nông sản còn ít.

Hiện nay, cụm từ “vệ sinh an toàn thực phẩm, sức khỏe người tiêu dùng” là vấn đề thời sự và được quan tâm của toàn xã hội. Việc điều tra, phân tích dư lượng các chất ô nhiễm trong thực phẩm, để cảnh báo đến các cơ quan hữu trách là nhiệm vụ quan trọng và cấp bách đối với các nhà khoa học. Phân tích xác định hàm lượng Cr trong nước và trong một số nông sản một cách hệ thống, cho phép đánh giá mức độ ô nhiễm, sự tích tụ sinh học, đánh giá tương quan và ảnh hưởng đến sức khỏe người dân là một phần trong nhiệm vụ đó. Vì vậy, đề tài luận án được chọn là **“Nghiên cứu xác định tổng Cr trong các mẫu môi trường bằng phương pháp đo quang và đánh giá sự tích tụ Cr trong một số nông sản”**.

2. Mục tiêu của đề tài

- Phân tích, đánh giá tổng thể mức độ ô nhiễm Cr trong nước Sông Nhuệ. Đánh giá khả năng sử dụng làm nước tưới và ảnh hưởng đến chất lượng một số nông sản trong sản xuất nông nghiệp trên toàn tuyến Sông Nhuệ (vì nước tưới có ảnh hưởng nhanh nhất và trực tiếp đến cây trồng và nông sản).

- Trên cơ sở nghiên cứu quá trình hấp thu và tích lũy Cr trong rau muống, tiến hành phân tích, đánh giá toàn diện mức độ ô nhiễm Cr trong rau và gạo. Từ đó đánh giá mối tương quan giữa hàm lượng Cr trong nước tưới và trong rau, gạo; xác định chỉ số tích tụ sinh học và đánh giá rủi ro sức khỏe cho người dân sử dụng những loại nông sản này.

3. Đối tượng nghiên cứu của đề tài

Lưu vực sông Nhuệ là đối tượng điển hình được chọn để thực hiện các nghiên cứu trong đề tài này, các nghiên cứu được tập trung vào:

- Các mẫu nước trên toàn tuyến Sông Nhuệ tại các địa điểm khác nhau.

- Các mẫu gạo và rau muống dọc hai bờ Sông Nhuệ tại các khu vực khảo sát.

4. Nhiệm vụ của đề tài

- Trên cơ sở khảo sát các điều kiện tối ưu cho phản ứng tạo phức màu giữa Cr(VI) với thuốc thử DPCI (1,5-diphenylcarbazine), xây dựng qui trình phân tích, xác định Cr bằng phương pháp quang phổ hấp thụ UV-Vis. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp phân tích.

- Nghiên cứu quá trình oxi hóa Cr(III) lên Cr(VI) và ảnh hưởng của các ion cản trở, từ đó xây dựng quy trình phân tích xác định tổng Cr trong các mẫu môi trường.

- Phân tích, xác định hàm lượng tổng Cr trong các mẫu nước, gạo và rau muống tại các địa điểm dọc theo tuyến sông Nhuệ.

- Nghiên cứu ảnh hưởng của Cr(III) và Cr(VI) trong nước đến sự hấp thụ và tích lũy Cr trong rau muống (trong ngọn và rễ rau).

- Đánh giá mối tương quan giữa hàm lượng Cr trong các đối tượng môi trường, và rủi ro sức khỏe do con người ăn thực phẩm nhiễm Cr.

5. Những điểm mới của luận án

- Trên cơ sở phương pháp tiêu chuẩn xác định hàm lượng Cr(VI) bằng thuốc thử DPCI, đã nghiên cứu thành công và đưa ra qui trình xác định tổng Cr trong các mẫu môi trường bằng kỹ thuật oxi hóa hai giai đoạn: từ Cr(III) lên Cr(VI) đồng thời loại bỏ ion cản.

- Đã phân tích hàm lượng tổng Cr trong 19 mẫu nước sông Nhuệ trong 2 năm 2015 và 2016. Từ số liệu thu được cho phép đánh giá khả năng sử dụng làm nước tưới và nhận diện nguồn phát thải Cr.

- Trên cơ sở phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống và gạo đã đánh giá mối tương quan ($0,7 < |R| < 0,9$) có tính quy luật giữa hàm lượng Cr trong nước với hàm lượng Cr trong rau muống và gạo. Từ đó đánh giá chỉ số tích tụ sinh học và rủi ro sức khỏe người tiêu dùng.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. KHÁI QUÁT VỀ Cr

1.1.1. Cr trong tự nhiên

Trong tự nhiên hàm lượng crom (Cr) trong vỏ trái đất khoảng $8,3 \cdot 10^{-3}\%$ khối lượng, là nguyên tố dồi dào thứ 21 trong lớp vỏ trái đất [56], với 04 đồng vị bền là ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr và ^{54}Cr . Các hợp chất, đá, khoáng chủ yếu có chứa Cr là: cromit FeCr_2O_4 hay $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, mangocromit $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$, alumocromit $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$, crompicotit $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$... đều ở dạng khó tan [63], [115], [142].

Bảng 1.1. Hàm lượng Cr trong tự nhiên [80], [121], [137].

Tham số	Đơn vị	Trung bình
Vỏ trái đất	mg/kg	100
Trầm tích	mg/kg	72
Đất trồng	mg/kg	200
Nước ngầm	$\mu\text{g/L}$	0,04 ÷ 20
Nước đại dương	$\mu\text{g/L}$	0,05 ÷ 3
Nước sông	$\mu\text{g/L}$	0,02 ÷ 0,3
Ngũ cốc	mg/kg	0,17
Khoai tây	mg/kg	0,05
Trái cây	mg/kg	0,06

1.1.1.1. Cr trong khí quyển

Cr phát thải tự nhiên trong không khí ($43,27 \cdot 10^3$ tấn/năm) chủ yếu là Cr(III) từ bụi đất ($\approx 62,4\%$), khí phun trào từ núi lửa ($\approx 34,67\%$) hay cháy rừng ($\approx 0,21\%$) dưới dạng các hạt có đường kính từ $1,5 \div 1,9 \mu\text{m}$... với thời gian bán hủy ($t_{1/2}$) 13 giờ [121], [137]. Cr được loại bỏ khỏi bầu khí quyển (≈ 14 ngày) chủ yếu do sự lắng đọng khô (các hạt bụi) và ướt (mưa, sương), tuy nhiên các hạt Cr nhỏ có đường kính $< 5 \mu\text{m}$ có thể tồn tại và khuếch tán trong không khí với thời gian dài hơn [57].

1.1.1.2. Cr trong nước

Hàm lượng Cr trong nước tự nhiên: sông, suối, hồ trung bình vào khoảng $1 \mu\text{g/L}$ [1], [5]; trong nước ngầm cao hơn - khoảng $100 \mu\text{g/L}$; ở dạng hòa tan hoặc dưới dạng chất rắn lơ lửng hấp phụ vào các vật liệu sét, chất hữu cơ, hoặc oxit sắt; cuối cùng chúng được tích tụ trong các trầm tích [121]. Cr(III) tồn tại dưới dạng

Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ và $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$; còn Cr(VI) tồn tại dưới dạng CrO_4^{2-} HCrO_4^- và $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nhưng thường bị khử xuống Cr(III) bởi các chất hữu cơ hoặc các chất khử khác trong nước (Cary 1982, EPA 1984, Lide 1998) [63], [137].

Trong nước đại dương nồng độ Cr trung bình $\sim 0,3 \mu\text{g/L}$ [121], có sự thay đổi theo vùng và độ sâu. Tại Biển Bắc Thái Bình Dương, nồng độ Cr được phát hiện trung bình là $\sim 0,17 \mu\text{g/L}$ (WHO, 1996), có xu hướng tăng dần từ bề mặt đến vùng nước sâu hơn $0,156 \div 0,26 \mu\text{g/L}$. Cũng tương tự ở Bắc Đại Tây Dương, nồng độ Cr dao động từ $0,182 \div 0,234 \mu\text{g/L}$ tính từ bề mặt đến vùng nước sâu hơn (Donat và Bruland, 1995) [137].

Theo các nghiên cứu được công bố tại Mỹ, trong cộng đồng dân cư, nguồn cung cấp nước cho sinh hoạt cũng có mặt Cr với hàm lượng $< 5 \mu\text{gCr/L}$ (WHO 2003), đặc biệt dạng Cr(VI) cũng đã được phát hiện trong nước máy tại 31/35 tiểu bang với hàm lượng trung bình $0,020 \text{ ppb}$ [103], [121], [137].

1.1.1.3. Cr trong đất

Cr tồn tại trong đất dưới 2 dạng là Cr(III) và Cr(VI). Các dạng Cr(III) chủ yếu là: cacbonat, oxit, aluminosilicat, hidroxit không tan, do đó chúng ít di động trong đất [80], [121]. Độ tan của các hợp chất Cr(III) và sự di chuyển của nó có thể tăng do sự hình thành các phức tan với chất hữu cơ trong đất, hoặc ở khu vực có pH thấp (Avudainayagam và cộng sự, 2003) [121]. Cr(VI) ít tồn tại trong đất do các chất hữu cơ (các axit amin, các axit mùn humic và fulvic) hấp thụ và khử Cr(VI) thành các hợp chất Cr(V) trung gian, sau đó chuyển thành Cr(III) nhanh ($t_{1/2} = 0 \div 53$ ngày), bởi vậy các ion Cr(VI) chỉ tồn tại và di động nếu nồng độ của nó vượt quá khả năng hấp thụ của đất. Theo Sedlak và Chan (1997), thì sự khử Cr(VI) cũng có thể xảy ra khi phản ứng với các hợp chất Fe(II) [137]. Ngược lại, quá trình oxy hóa Cr(III) đến Cr(VI) chậm (với chu kỳ bán hủy $t_{1/2} = 0,58 \div 37,2$ năm) [137].

1.1.2. Ứng dụng của Cr

Từ thế kỷ 19, Cr đã được sử dụng rất phổ biến trong thành phần của các loại sơn và trong nghề thuộc da [28], [63], [142]. Hiện nay ứng dụng chủ yếu của Cr là trong công nghiệp luyện kim (chiếm tới trên 75% sản lượng Cr), phần còn lại được sử dụng trong công nghiệp hóa chất (6%), các ngành sản xuất vật liệu chịu lửa (1%), đúc kim loại (2%), quân sự và các ngành gốm sứ, thuộc da, dệt, nhuộm,

...[62], [137], [142]. Hợp chất cromat còn được thêm vào nước làm mát động cơ và ức chế sự ăn mòn [63]. Các chi tiết máy như: ống xả xe máy, cản trước xe, cửa sổ tản nhiệt, tay cầm xe hơi được mạ Cr để tăng độ bền và thẩm mỹ [121]. Hợp kim Cr với titanium dùng để tạo hông nhân tạo thay thế [105].

Hiện nay thị trường tiêu thụ Cr hàng năm trên thế giới khoảng 5,8 triệu tấn, trung bình tăng trưởng 3%, riêng lĩnh vực thép không gỉ tăng $\approx 4\%$. [98], [119]. Mặt trái của những ứng dụng đang tăng trưởng không ngừng này đó là gây ra ô nhiễm Cr cho môi trường.

1.1.3. Cr trong đời sống động thực vật và con người

1.1.3.1. Cr trong đời sống thực vật

Trong thực vật, Cr tồn tại ở dạng Cr(III) [59], [90], [110] rễ cây có khả năng chuyển hóa Cr(VI) độc hại thành Cr(III) ít độc hơn. Khả năng di chuyển của Cr từ gốc tới phần trên của cây rất kém [121].

Sự hấp thu Cr bởi thực vật là một quá trình thụ động, nghĩa là thực vật không có nhu cầu [90], việc tích tụ Cr ở rễ cây cao hơn nhiều so với ở các bộ phận khác càng chứng tỏ điều này [59], [110].

Theo Bonet và cộng sự 1991 [59] việc hấp thụ Cr đã kèm theo sự gia tăng hàm lượng Fe trong thực vật, nên quá trình khử CrO_4^{2-} xuống Cr(III) là do rễ cây trồng; các mô thực vật trong rễ được xúc tác bởi các enzyme - Fe(III).

- Cr trong thực phẩm, rau quả, ngũ cốc

Tổng hàm lượng Cr trong hầu hết các loại thực phẩm thường từ $10 \div 1.300$ $\mu\text{g}/\text{kg}$; hàm lượng Cr trong rau là $30 \div 230$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, trong quả làm thực phẩm là $20 \div 510$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, trong ngũ cốc là $40 \div 220$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ [121]. Ở Ba Lan (2001), hàm lượng Cr thay đổi ở các loài thực phẩm (trái cây, rau) dao động từ $< 1 \div 183$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ [136]. Ở Philipin (2015), hàm lượng Cr trong nước trái cây đóng hộp dao động từ 0,362 ppm đến 0,714 ppm [126].

- Hàm lượng Cr trong gạo

Theo công bố của trường đại học Manila Philippines (2012) hàm lượng Cr dao động từ $0,0006 \div 0,0007$ $\mu\text{g}/\text{g}$ [99], [104]. Hàm lượng Cr (mg/kg) trong gạo của một số quốc gia như Thổ Nhĩ Kỳ (2004) là $0,13 \div 0,47$ [124]; tại Hồ Nam TQ (2015) là: 0,109 [83]. Hàm lượng Cr (mg/kg) trong lúa mì tại nam Ba Lan dao động từ $0,19 \div 410$ (Międzobrodzka và cộng sự 1992); 0,19 (Stempin và cộng sự 2002) [136]. Tại Hungari trung bình là 0,114 (Györi & Prokisch- 1999) [136]. Ở Việt Nam, theo

công trình nghiên cứu của tác giả Đoạn Chí Cường [23] thì hàm lượng Cr trong gạo tại một số xã thuộc Quảng Nam – Đà Nẵng là $0,321 \div 0,790$ mg/kg.

1.1.3.2. Cr trong đời sống động vật và con người

Cr trong cơ thể tồn tại dưới dạng Cr(III), được coi là một khoáng chất, vi lượng thiết yếu của con người và động vật [62], [92], [100], nó tham gia vào nhiều quá trình trao đổi chất khác nhau; Cr(III) tham gia các hoạt động sinh học thiết yếu nhờ tạo thành các hợp chất hữu cơ chứa Cr "hoạt tính sinh học" [136], ở dạng phức với phối tử là axit nucleic và protein [126]. Cr(III) là một thành phần của enzym [88] giúp kiểm soát quá trình chuyển hóa glucozơ, tổng hợp các axit béo và cholesterol, tham gia quá trình trao đổi chất của cacbohidrat, protein, lipid; có vai trò tạo điều kiện cho insulin hoạt động [115], [126], [136]. Enzym của Cr(III) có tác dụng như chất ức chế, do đó nó thúc đẩy việc giảm cân, phát triển cơ bắp và góp phần điều trị các triệu chứng của bệnh tiểu đường [96], [97]; có khả năng điều hòa glucozơ, ngăn ngừa cao huyết áp hoặc tiểu đường [10]. Sự thiếu hụt Cr(III) dẫn tới rối loạn chuyển hóa glucozơ, lipid, protein, gây bệnh đái tháo đường và xơ vữa động mạch (Cornelis & Wallaey, 1984) [89], [121], [126]. Ở những bệnh nhân tiểu đường nồng độ Cr trong máu thấp hơn ở so với ở những người bình thường [96], [97], [121].

Những người trưởng thành, đặc biệt những người trên 35 tuổi, ở các đô thị lớn thường không được cung cấp đủ dẫn đến tình trạng thiếu hụt vi chất này (Mateos và cộng sự, 2003) [115], [136], hậu quả là rối loạn glucozơ, lipid và sự chuyển hóa protein [89], [136]; do vậy Cr đã được bổ sung dưới những dạng "chất dinh dưỡng cao cấp" dưới dạng thuốc viên, đồ uống thể thao, nhai kẹo cao su, chất xơ, và nhiều sản phẩm khác [96], [97]. Một số nhà khoa học đã đề nghị nhu cầu về Cr cần bổ sung qua chế độ ăn uống là: $30\mu\text{g}$ [85]. Hiện nay, giới hạn khuyến cáo của FAO/WHO áp dụng cho người lớn (cân nặng 60 kg) đối với Cr là: $0,05 \div 0,2$ mg/ngày; đối với trẻ sơ sinh (dưới 6 tháng) là $0,01 \div 0,04$ mg/ngày [107, tr. 172-178]; còn ở Việt Nam, Bộ Y tế khuyến nghị giới hạn này chỉ là $0,2 \div 45$ μg /ngày tùy theo lứa tuổi [18].

Đối với động vật, việc bổ sung Cr (dưới dạng hợp chất Cr: crom picolinat, crom propionat, crom methionine) giúp động vật (lợn) đang phát triển đã cung cấp một số phản ứng cải thiện chất lượng thức ăn và tăng cường cơ bắp. Cr bổ sung cho gia súc đã làm tăng insulin nhiều lần. Ngoài tác dụng trên glucozơ và insulin, bổ sung Cr đã ảnh hưởng rõ rệt đến mức cortisol huyết thanh ở nhiều loài. [97].

Các nghiên cứu công bố Cr có mặt trong cơ thể cả động vật và con người: nồng độ Cr trong hào, trai, nhuyễn thể khác nhau từ $0,1 \div 6,8$ mg/kg (*khô*) (Byrne và DeLeon 1986, Ramelow và cộng sự, 1989), và ở thịt, cá là $110 \div 230$ μg /kg

[121]. Cá và động vật có vỏ được thu thập từ các bãi chứa dầu ở thành phố New York, Vịnh Delaware và New Haven, Connecticut, chứa $0,3 \div 2,7$ mgCr/kg (*ướt*) (Greig và Jones 1976). Nồng độ Cr trong mẫu cá lấy từ 167 hồ ở vùng đông bắc Hoa Kỳ là $0,03 \div 1,46$ $\mu\text{g/g}$ với nồng độ trung bình $0,19$ $\mu\text{g/g}$ (Yearley và cộng sự, 1998) [121].

Người làm trong các ngành nghề bị phơi nhiễm Cr thường có hàm lượng Cr trong cơ thể cao hơn 2 lần hoặc hơn so với người bình thường (Hemminki và Vainio 1984). Tại Anh, công nhân nhà máy dệt nhuộm có hàm lượng Cr trong máu $3 \div 216$ ($\mu\text{g/L}$); trong nước tiểu $1,8 \div 575$ $\mu\text{g/g}$ và $<0,5$ $\mu\text{gCr/g}$ creatinine, tương ứng (McAughey và cộng sự, 1988) [121].

Tại Thụy Điển, hàm lượng Cr trong trung bình trong phổi (*ướt*) có hàm lượng 110 $\mu\text{g/kg}$ đối với người ở vùng nông thôn và 199 $\mu\text{g/kg}$ với người ở đô thị; còn đối với các công nhân nấu chảy kim loại hàm lượng này là 450 $\mu\text{g/kg}$, (Gerhardsson và cộng sự 1988) [121].

1.1.4. Độc tính của Cr đối với động thực vật và con người

1.1.4.1. Độc tính của Cr đối với thực vật

Độc tính của Cr đối với thực vật phụ thuộc vào trạng thái oxi hóa, sự phân bố, sự di chuyển và sự tích tụ của nó trong môi trường. Cr(VI) có độc tính cao, còn Cr(III) ít độc hơn; triệu chứng độc của Cr đối với thực vật cũng rất đa dạng: làm suy giảm quá trình quang hợp, mất cân bằng dinh dưỡng, ức chế quá trình nảy mầm, tăng trưởng và sinh khối của cây trồng, ức chế hoạt động enzym, protein, ARN và phitin (Dua và Sawhney, 1991; Subramani và cộng sự, 1999),... [63], [99], [110]. Những điều đó cho thấy sự tích tụ Cr trong cây trồng được coi là một mối nguy tiềm ẩn đối với động vật và con người [60], [90]. Ở nồng độ Cr trong nước $0,5 \div 5,0$ mg/mL hoặc với đất trồng $5 \div 100$ mg/g sẽ gây độc đối với nhiều loại cây trồng [90]. Thử nghiệm đối với cây lúa mạch cho thấy cả 2 dạng Cr(III) và Cr(VI) đều gây hại, ức chế sự phát triển của rễ, nhưng Cr(VI) ức chế nhiều hơn (Skeffington 1987) [5, tr. 278]. Tuy nhiên, nhìn chung các kết quả nghiên cứu đều cho biết hàm lượng Cr được tìm thấy trong thực phẩm đều nằm trong giới hạn chấp nhận được và an toàn cho người sử dụng [89].

1.1.4.2. Độc tính Cr đối với cơ thể động vật và con người

Con người phơi nhiễm Cr ở mức độ thấp có thể gây kích ứng da và gây loét [87], [107], [126], nhưng khi hàm lượng Cr cao hoặc thời gian phơi nhiễm dài, Cr tích tụ trong các mô sinh học có thể làm gián đoạn chức năng bình thường của hệ

thống thần kinh, gan, phổi, tim, thận và não, tạo ra chứng tăng huyết áp, đau bụng, da sần sùi, loét đường tiêu hóa và các loại bệnh nan y khác như ung thư... [5], [44].

Mặc dù Cr(III) với nồng độ thấp cần thiết cho cơ thể nhưng không hẳn là không độc hại [97]. Cr(III) có các phản ứng tạo phức ổn định [105] với axit Nucleic và protein và làm giảm peoxit lipid, nhưng quá trình chuyển hóa lại tạo ra chất oxy hóa mạnh Cr(V) kém bền - có thời gian sống vài giây hoặc vài phút trong điều kiện sinh lý, nhanh chóng chuyển hóa thành Cr(VI) và Cr(III) hoặc phản ứng trao đổi ligand với cacbohidrat (bao gồm glycoprotein). Tiếp xúc với Cr(III), các công nhân thuộc da đã bị tổn thương ADN trong lympho bào, bao gồm liên kết chéo ADN-protein và tăng tỷ lệ nhân bào, tương tự như các dấu hiệu độc tính di truyền được tìm thấy trong các thợ hàn bằng thép không rỉ tiếp xúc với khói có chứa Cr(VI). Những kết quả này cho thấy sự giống nhau về cơ chế gây tổn thương ADN do phơi nhiễm Cr(III) hoặc Cr(VI) [76], [79], [100]. Hàm lượng ion Cr(III) gắn kết ADN cũng góp phần tạo ra sự đột biến và sinh ra khối u do nó làm thay đổi cân bằng, động học khi sao chép ADN [97], [115], [126].

Cr(VI) độc hại, là tác nhân làm gia tăng tuyến tính [116] đáng kể nguy cơ gây các bệnh hô hấp như các bệnh phổi và phế quản (ATSDR, 1993, Susa, 1994) [7], [115], [126]; đặc biệt ung thư phế quản, phổi [44], [93], [116]. Cr(VI) cũng gây hại lên gan, thận [92], [122] có thể gây tử vong nếu nuốt vào liều lượng lớn (Syracuse 1993) [59], với lượng 1,0 ÷ 5,0g Cr(VI) như cromat đi vào đường tiêu hóa nó gây ra rối loạn dạ dày - ruột cấp tính, xuất huyết và co giật, có thể tử vong sau cú sốc tim mạch [63], [137].

Liều độc cấp tính (do tình cờ hoặc cố ý nuốt) phải đối với Cr(VI) là từ 4,1 mg/kg (tử vong do xuất huyết tiêu hóa và tổn thương nặng ở gan và thận) còn Cr(III) là 800 mg/kg (tử vong do xuất huyết tụy tim, thận và hoại tử niêm mạc dạ dày) [107]. Theo WHO liều gây chết trung bình của Cr(III) là LD_{50} (qua tiêu hóa) = 185 ÷ 615 mg/kg [139] còn LD_{50} của Cr(VI) = 20 ÷ 250 mg/kg [139].

Các thí nghiệm trên chuột chỉ ra rằng cả hai dạng Cr(III) và Cr(VI) đều làm giảm khả năng sinh sản, giảm chiều dài trọng lượng chuột con được sinh ra khi cho chuột mẹ dùng liều 14 mgCr/kg/ngày [107].

1.1.4.3. Cr là nguyên tố gây ung thư

Cr(VI) vừa là tác nhân gây độc di truyền [5], [77], [78] vừa gây ra nhiều bệnh ung thư cho con người và động vật [16], [62], [93], [94], [116]... Tính độc hại của Cr(VI) được các nghiên cứu giải thích do tính oxi hóa mạnh đối với bất kỳ chất hữu cơ nào của nó trên đường di chuyển tạo ra sản phẩm trung gian Cr(III) và Cr(V);

chính Cr(V) là chất gây nên tình trạng lão hóa sớm và gây ung thư đối với bất kỳ mô nào [105].

Tuy nhiên, uống Cr(VI) lượng nhỏ không gây ra ung thư vì người ta tin rằng Cr(VI) bị khử Cr(III) trong đường tiêu hóa (IPCS, 1988, WHO, 1988 và 1996, Smith and Huyck, 1999, CDHS, 2003) [118]. Với Cr(VI), liều xâm nhập vào cơ thể qua đường tiêu hóa có thể chấp nhận được (ADI) được giới hạn đến 0,57 mg/kg ngày (Zhang và Li, 1987) [115].

Cr là một trong bốn kim loại (Cd, Cr, As và Ni) mà Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC) đã xếp thuộc nhóm các chất gây ung thư cho con người [67], [93], [94]. Trong đó:

- + Cr(VI) trong Nhóm 1 (chắc chắn gây ung thư cho người)
- + Cr kim loại và Cr(III) trong Nhóm 3 (không phân loại được tính gây ung thư của chúng đối với con người).

1.2. NGUYÊN NHÂN GÂY Ô NHIỄM Cr VÀ TIÊU CHUẨN ĐÁNH GIÁ Cr MÔI TRƯỜNG

1.2.1. Nguyên nhân gây ô nhiễm Cr

1.2.1.1. Sự ô nhiễm Cr trong môi trường

Ngoài các nguyên nhân tự nhiên thì các hoạt động ngày càng gia tăng của con người đang gây ô nhiễm Cr cho môi trường như việc phun muối biển, khói bụi nhà máy, nước thải của các cơ sở sản xuất, Cr trong thực phẩm ... và cả do hút thuốc. Riêng việc hút thuốc lá (Cr trong thuốc lá $\leq 6,3$ mgCr/kg, IARC 1980) đã làm không khí trong nhà bị ô nhiễm Cr cao hơn từ 10 ÷ 400 lần so với ngoài trời (WHO 2003) [121].

Cr phát thải vào nguồn nước mặt (do các ngành: mạ điện, thuộc da và dệt nhuộm) dưới dạng Cr(VI) là chính; sau đó Cr(VI) nhanh chóng bị khử tới Cr(III) bằng các chất hữu cơ hoặc các chất khử khác trong nước (Cary 1982; EPA 1984a; Lide 1998) [115], [121]. Cùng các hợp chất khoáng khó tan như $Cr_2O_3 \cdot H_2O$... do phong hóa giải phóng ion Cr^{3+} ; Cr đi vào đất, nước và trầm tích cùng với phân bón, chuỗi thức ăn chúng có mặt trong cả thực vật và động vật [62], [121].

Ở Việt Nam, 3 ngành: điện tử, dệt may và da giày (chiếm hơn 60% tổng kim ngạch xuất khẩu của cả nước, tăng trưởng 46,7%/năm) cùng với công nghiệp nặng, công nghiệp chế tạo (tăng trưởng 10%/năm) (Nguồn: Bộ Công thương 2017) chính là những ngành chủ yếu phát thải Cr vào môi trường.

Như vậy, Cr trong môi trường chủ yếu do các hoạt động của con người tạo ra, chủ yếu do sử dụng các hóa chất dạng cromat gây ô nhiễm đất, nước, không khí rồi đi vào thực vật, động thực vật [90], [115].

Mức cho phép tối đa hàm lượng Cr(VI) được xả thải vào nguồn nước là 50 $\mu\text{g/L}$ còn ở nước uống mức này là 3 $\mu\text{g/L}$ [105].

1.2.1.2. Khả năng phơi nhiễm Cr đối với con người và sinh vật

Con người phơi nhiễm Cr từ khí thở trong môi trường sống ô nhiễm, khói thuốc, làm việc trong khu vực sản xuất công, nông nghiệp, các mặt hàng dệt may, thuộc da, chất bảo quản gỗ, xi măng, vật liệu làm sạch... hoặc tiếp xúc với các sản phẩm tiêu dùng có chứa Cr, [62], [121]. Cr còn có mặt trong thực phẩm do nhiều yếu tố: tự nhiên, canh tác, sản xuất, chế biến, bảo quản... [87], Cr cũng có trong đồ chơi, các vật dụng sơn màu (trong đó sơn màu vàng chứa nhiều Cr hơn cả) [62]... Quá trình tích tụ Cr xảy ra trong tất cả các sinh vật sống khi tiếp xúc với kim loại trong thực phẩm và môi trường, bao gồm các động vật như cá và gia súc.... [87].

Nguồn thực phẩm chính trong bữa ăn hàng ngày của con người cũng bị phơi nhiễm Cr; do nguồn nước, bụi từ không khí, đất hay cả từ phân bón [89]. Nhìn chung thực phẩm là nguồn chính đưa Cr vào cơ thể con người [44], [139].

Theo số liệu khoa học, lượng Cr hàng ngày mỗi người tiếp nhận qua thực phẩm ở các nước châu Âu dao động từ 22 ÷ 146 μg , nhưng ở hầu hết trong số đó là dưới 100 μg , và ở Mỹ nó chỉ ở mức từ 23 ÷ 62 μg (Van Cauwenbergh và cộng sự, 1996). Tuy nhiên ở Ba Lan, hàm lượng Cr trong khẩu phần ăn hàng ngày ở các cảng tin được lựa chọn thay đổi từ 52 ÷ 204 μg (Marzec, 1998) [136].

- Đối với trẻ em: diện tích bề mặt da so với trọng lượng cơ thể lớn hơn nhiều so với người lớn, sinh hóa của trẻ em cũng khác và chúng mẫn cảm với kim loại nặng hơn người lớn (trẻ em không phải là người lớn thu nhỏ). Trẻ em bị phơi nhiễm Cr ngay từ khi còn bú mẹ, Cr đã được phát hiện trong sữa mẹ với nồng độ 0,06 ÷ 1,56 $\mu\text{g/L}$ (Casey và Hambidge 1984). Các nghiên cứu trên chuột đã chỉ ra rằng Cr vượt qua nhau thai và có thể tập trung vào mô bào thai (Danielsson và cộng sự 1982, Saxena và cộng sự 1990a) [121].

1.2.2. Các tiêu chuẩn đánh giá Cr trong môi trường

1.2.2.1. Các tiêu chuẩn của Việt Nam

a. QCVN 08:2008/BTNMT về chất lượng nước mặt

Bảng 1.2. Giá trị giới hạn một số thông số chất lượng nước mặt

(trích QCVN08:2008/BTNMT) [13]

STT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn			
			A		B	
			A1	A2	B1	B2
1	Asen (As)	mg/L	0,01	0,02	0,05	0,1
2	Cadimi (Cd)	mg/L	0,005	0,005	0,01	0,01
3	Chì (Pb)	mg/L	0,02	0,02	0,05	0,05
4	Cr III (Cr³⁺)	mg/L	0,05	0,1	0,5	1
5	Cr VI (Cr⁶⁺)	mg/L	0,01	0,02	0,04	0,05
6	Niken (Ni)	mg/L	0,1	0,1	0,1	0,1
7	Thủy ngân (Hg)	mg/L	0,001	0,001	0,001	0,002

Trong đó:

A1 Sử dụng tốt cho mục đích cấp nước sinh hoạt và các mục đích khác như loại A2, B1 và B2.

A2 Dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt nhưng phải áp dụng công nghệ xử lý phù hợp; bảo tồn động thực vật thủy sinh, hoặc các mục đích sử dụng như loại B1 và B2.

B1 Dùng cho mục đích tưới tiêu thủy lợi, các mục đích sử dụng khác có yêu cầu chất lượng nước tương tự hoặc các mục đích sử dụng như loại B2.

B2 Giao thông thủy lợi và các mục đích khác với yêu cầu nước chất lượng thấp.

b. QCVN 07:2009/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật QG về ngưỡng chất thải nguy hại

Áp dụng đối với các tổ chức, cá nhân phát sinh chất thải; các đơn vị có hoạt động thu gom, vận chuyển, lưu giữ, xử lý, tiêu hủy, chôn lấp chất thải; các cơ quan quản lý nhà nước; đơn vị lấy mẫu, phân tích và các tổ chức, cá nhân khác có hoạt động liên quan đến chất thải

Ngưỡng chất thải nguy hại (CTNH) là giới hạn định lượng tính chất nguy hại hoặc thành phần nguy hại của một chất thải làm cơ sở để phân định, phân loại và quản lý CTNH.

Bảng 1.3. Ngưỡng CTNH đối với một số kim loại nặng
(Trích QCVN 07: 2009/BTNMT) [6]

STT	Thành phần nguy hại (tính theo nguyên tố kim loại, hợp chất vô cơ của chúng)	Công thức hoá học	Ngưỡng CTNH	
			Hàm lượng tuyệt đối cơ sở, H (ppm)	Nồng độ ngâm chiết, C _{tc} (mg/L)
1	Antimon (Antimony) ⁽²⁾	Sb	20	1
2	Asen (Arsenic) ^(#)	As	40	2
3	Cadmi (Cadmium) ^(#)	Cd	10	0,5
4	Chì (Lead) ⁽²⁾	Pb	300	15
5	Nicken (Nickel) ⁽²⁾	Ni	1.400	70
6	Selen (Selenium) ^(#)	Se	20	1
7	Thủy ngân (Mercury) ^(#)	Hg	4	0,2
8	Cr VI (Chromium VI)^{(#)(2)}	Cr	100	5
9	Vanadi (Vanadium)	Va	500	25

Chú thích:

⁽²⁾ Trường hợp các phế liệu kim loại của chì, crom... không lẫn tạp chất, không chứa các thành phần nguy hại khác vượt ngưỡng CTNH, không phải dạng bột, được tách riêng cho mục đích tái chế, tái sử dụng thì các kim loại này không tính là thành phần nguy hại vô cơ trong phế liệu;

^(#) Thành phần nguy hại đặc biệt (cực độc hoặc có khả năng gây ung thư hay gây đột biến gen rất cao).

c. QCVN 40:2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp

Bảng 1.4. Một số thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp
(trích QCVN 40: 2011/BTNMT QCKT Quốc gia về nước thải công nghiệp) [12]

STT	Thông số	Đơn vị	Giá trị C	
			A	B
1	Asen	mg/L	0,05	0,1
2	Thủy ngân	mg/L	0,005	0,01
3	Chì	mg/L	0,1	0,5
4	Cadimi	mg/L	0,05	0,1
5	Cr(VI)	mg/L	0,05	0,1
6	Cr(III)	mg/L	0,2	1
7	Đồng	mg/L	2	2
8	Niken	mg/L	0,2	0,5
9	Mangan	mg/L	0,5	1
10	Sắt	mg/L	1	5

- Cột A của bảng 1.4 quy định giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn nước được dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt.
 - Cột B của bảng 1.4 quy định giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn nước không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt.
- Mục đích sử dụng của nguồn tiếp nhận nước thải được xác định tại khu vực tiếp nhận nước thải.

d. *QCVN 39:2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước dùng cho tưới tiêu*

Bảng 1.5. Giới hạn các thông số chất lượng nước dùng cho tưới tiêu

(Trích QCVN 39:2011/BTNMT)

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn
1	Bo (B)	mg/L	3
2	Asen (As)	mg/L	0,05
3	Cadimi (Cd)	mg/L	0,01
4	Cr tổng số (Cr)	mg/L	0,1
5	Thủy ngân (Hg)	mg/L	0,001
6	Đồng (Cu)	mg/L	0,5
7	Chì (Pb)	mg/L	0,05

1.2.2.2. Các tiêu chuẩn quốc tế

a. Tiêu chuẩn Trung Quốc (GB 2762-2012)

Năm 2012, Bộ Y tế Trung Quốc đã công bố Tiêu chuẩn An toàn Thực phẩm Quốc gia. Tiêu chuẩn này quy định giới hạn cho nhiều chất ô nhiễm trong đó có Cr.

Bảng 1.6. Hàm lượng tối đa của Cr trong thực phẩm (Trung Quốc)

(trích tiêu chuẩn GB 2762-2012) [108].

Danh mục thực phẩm	Nồng độ tối đa cho phép mgCr/kg
Hạt ngũ cốc (được tính bằng gạo lức)	1,0
Sản phẩm ngũ cốc đã chế biến	1,0
Rau quả và các sản phẩm của chúng, rau tươi	0,5
Đậu và các sản phẩm đậu	1,0
Thịt và các sản phẩm thịt	1,0
Động vật thủy sản và các sản phẩm của chúng	2,0
- Sữa tươi, sữa tiệt trùng, sữa lên men, - Sữa bột	0,3 2,0

b. Tiêu chuẩn Hoa Kỳ

Tại Hoa Kỳ, năm 2011 chính phủ ban hành: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia và quốc tế về hàm lượng kim loại nặng trong thực phẩm (International/National Standards for Heavy Metals in Food).

Bảng 1.7. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia và quốc tế về nồng độ tối đa cho phép của kim loại nặng trong thực phẩm [71]

Kim loại	Mô tả về thực phẩm	Nồng độ tối đa cho phép (mg/kg)
Chromium (Cr)	Ngũ cốc và rau quả	1
	Cá, cua thịt, hào, tôm sú và tôm	1
	Thịt gia súc, gia cầm	1
Lead (Pb)	Tất cả các thực phẩm ở dạng rắn	6
	Tất cả các thực phẩm ở dạng lỏng	1
Mercury (Hg)	Tất cả các thực phẩm ở dạng rắn	0,5
	Tất cả các thực phẩm ở dạng lỏng	0,5
Antimony (Sb)	Ngũ cốc và rau quả	1
	Cá, cua thịt, hào, tôm sú và tôm	1
	Thịt súc, gia cầm	1
Arsenic (As ₂₀₃)	Cá và sản phẩm cá; động vật có vỏ	1.4
	Tất cả các thực phẩm ở dạng lỏng	0,14
Cadmium (Cd)	Ngũ cốc và rau quả	0.1
	Cá, cua thịt, hào, tôm sú và tôm	2
	Thịt súc, gia cầm	0,2

- Giới hạn khuyến cáo của FAO/WHO về liều lượng Cr xâm nhập vào cơ thể (áp dụng cho người lớn) đối với Cr là: 0,05 ÷ 0,2 mg/ngày [99], [127] nhưng chưa đề ra giới hạn trong thực phẩm [72].

- Ở Mỹ (2011) giới hạn Cr tổng trong nước uống là 0,1 mg/L [63].

1.3. SƠ LƯỢC TÍNH CHẤT CỦA Cr VÀ HỢP CHẤT

1.3.1. Tính chất vật lý Cr

Cr kim loại có màu trắng xám bạc, không mùi, không vị - ánh kim xanh (ở nhiệt độ dưới 1830 °C), nhiệt độ nóng chảy khoảng: 1890 °C [28], [40], [137]; nhiệt độ sôi khoảng: 2680 °C [35], [40], [137]; khối lượng riêng 7,19 g/cm³ ở 20 °C, có độ cứng và độ bền cao [28], [142], [145]. Nhiệt lượng nóng chảy: 21,0 kJ/mol; Nhiệt lượng bay hơi: 339,5 kJ/mol; Nhiệt dung: 23,35 J/mol.K; Độ âm điện Paullinh: 1,66; Độ cứng theo thang Mohs: 8,5 [137].

1.3.2. Tính chất hoá học Cr

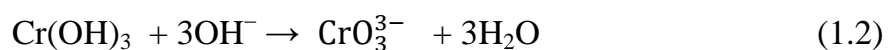
Nguyên tố Cr đứng đầu nhóm VIB bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học, có số thứ tự 24, khối lượng nguyên tử 51,998 đvC [63]. Cr có các trạng thái oxy hóa từ $-2 \div +6$ [137]; trong đó +2, +3 và +6 bền vững, còn +1, +4 và +5 ít bền [80], [142], [145]. Các trạng thái oxy hóa -2, -1, 0, và +1 chủ yếu xảy ra trong các hợp chất Cr hữu cơ tổng hợp như: bipyridin, nitơ cacboxylic cacbonyl, và phức hợp kim loại hữu cơ (Kotz và cộng sự, 2000; Luis, 2001) [137]. Tuy nhiên, trong thực tế chỉ có hai trạng thái bền và ổn định nhất là: Cr(III) và Cr(VI).

Ở điều kiện thường, Cr kim loại bền với O_2 , H_2O , CO_2 ; không phản ứng với dung dịch kiềm như NH_3 , $NaOH$... ở mọi nồng độ; phản ứng được với F_2 , axit HCl và H_2SO_4 loãng ... Ở nhiệt độ trên $600^\circ C$ phản ứng được với hơi nước, N_2 , C, S, Cl_2 . Trong axit nitric và axit sunfuric đặc nguội, Cr không tan và bị thụ động hóa. [20], [28], [35], [145]. Các hợp chất Cr(II) không bền dễ bị oxy không khí oxy hóa nhanh chóng thành hợp chất Cr(III) [28].

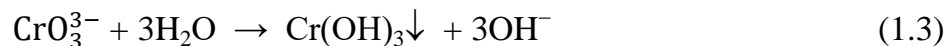
1.3.3. Tính chất hoá học hợp chất của Cr

1.3.3.1. Tính chất của các hợp chất Cr(III)

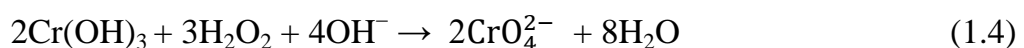
Cr(III) có cả tính oxy hóa và khử; dạng oxit và hidroxit có tính lưỡng tính. Cr(III) kết tủa dưới dạng hidroxit ngay ở $pH \geq 6$ [33]:



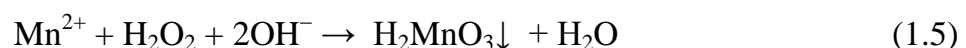
Dạng CrO_3^{3-} (OrtoCromit) bị thủy phân khi đun sôi cho kết tủa $Cr(OH)_3$:

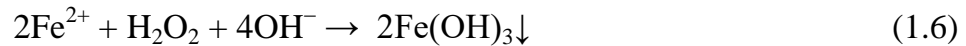


- Trong môi trường kiềm, Cr(III) bị oxy hóa lên Cr(VI) bởi nhiều chất như: hydroperoxit, nước brom, nước clo, hipoclorit, pemanganat... [33]. Trong số đó, phản ứng giữa Cr^{3+} với H_2O_2 hoặc Na_2O_2 là một trong những phản ứng đặc trưng quan trọng để nhận biết Cr(III) [33], [140]:



Trong môi trường kiềm H_2O_2 oxy hóa được Mn^{2+} về MnO_2 , Fe^{2+} về $Fe(OH)_3$ (ở $pH = 9 \div 10$) [20], [33], [86]:



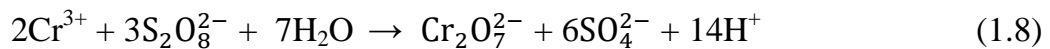


Các phản ứng (1.5), (1.6) cho phép tách ion Mn^{2+} và Fe^{3+} khỏi dung dịch dưới dạng kết tủa MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, còn ion Cr^{3+} tồn tại trong dung dịch dạng CrO_4^{2-} [140]. Điều này rất có ý nghĩa thực tế khi phân tích các mẫu môi trường.

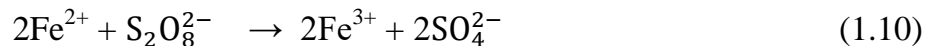
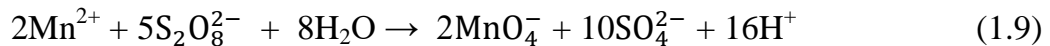
- Trong môi trường axit, Cr(III) bị oxi hóa lên Cr(VI) bởi nhiều chất như: clorat, pemanganat, pesunfat, bitmutat, bromat [20], [33], [39]. Ví dụ:



- Oxi hóa Cr^{3+} bằng $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ trong môi trường axit, xúc tác AgNO_3 [73]:



Trong điều kiện này, nếu có mặt Mn^{2+} , Fe^{2+} thì chúng cũng bị oxi hóa:



- Trong phân tích Cr(III) sử dụng phản ứng (1.8) không nên sử dụng xúc tác AgNO_3 dư quá nhiều, vì có thể tạo ra peoxit bạc có màu vàng [20].

Khi đun sôi nhẹ, lượng pesunfat dư bị phân hủy:

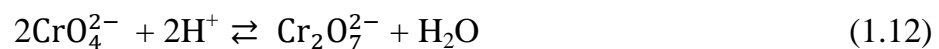


Chú ý [33]:

- Chỉ tiến hành phản ứng oxi hóa Cr^{3+} khi đảm bảo đủ môi trường kiềm hay axit.
- Phản ứng oxi hóa Cr^{3+} cần tiến hành đun nóng.
- Khi oxi hóa Cr^{3+} trong môi trường kiềm, trước tiên cần thêm chất oxi hóa rồi mới thêm từng lượng nhỏ dung dịch kiềm.
- Các chất khử cần phải loại bỏ trước, vì chúng sẽ bị oxi hóa trước.

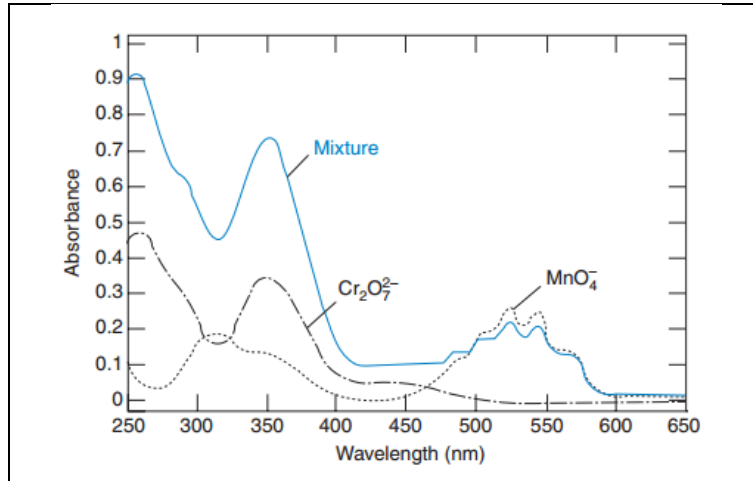
1.3.3.2. Tính chất của các hợp chất Cr(VI)

Trong dung dịch, Cr(VI) có thể tồn tại ở ba dạng ion khác nhau, như: HCrO_4^- , CrO_4^{2-} và $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Sự tồn tại các dạng của Cr(VI) trong dung dịch phụ thuộc vào pH (EPA, 1984) [115]: CrO_4^{2-} ở pH > 7; cả HCrO_4^- và $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ở pH = 2 ÷ 6 và $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ở pH < 1 [140]. Dạng đicromat và cromat trong nước có sự chuyển hóa phụ thuộc vào pH [86], [141]:



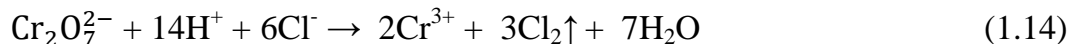
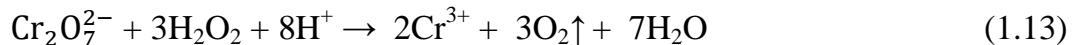
(vàng, 372 nm) (da cam, 348 nm)

Phổ hấp thụ của dung dịch $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ được trình bày trên hình 1.1 [73]



Hình 1.1. Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis của $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ và MnO_4^- [73]

- Trong môi trường axit mạnh $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxi hóa được các ion I^- , HS^- , S^{2-} , H_2O_2 và bị chuyển về Cr^{3+} [20], [140], [145]:

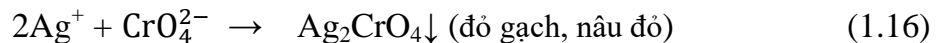


- Trong môi trường kiềm yếu và trung tính Cr(VI) bị khử về Cr(III) bởi các chất khử như $(\text{NH}_4)_2\text{S}$... [73, 145].

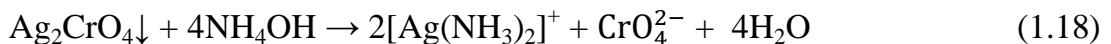
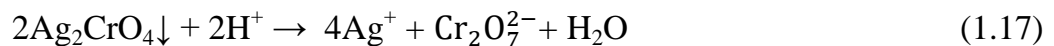


- Phản ứng phát hiện CrO_4^{2-} và $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

- Phản ứng tạo kết tủa với AgNO_3 [20], [33], [140]



Phản ứng cần tiến hành ở môi trường trung hòa pH = 7, nếu thực hiện trong môi trường kiềm sẽ tách ra oxit Ag_2O , trong môi trường axit mạnh kết tủa Ag_2CrO_4 sẽ không được tạo thành, còn trong môi trường axit axetic sẽ tạo kết tủa $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [33], [140]. Kết tủa Ag_2CrO_4 tan được trong axit nitric và amoniac [20]:



1.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH XÁC ĐỊNH Cr

1.4.1. Các phương pháp phân tích hoá học

1.4.1.1. Phương pháp phân tích khối lượng [25]

Nguyên tắc: Tách chất cần phân tích ra khỏi mẫu dưới dạng kết tủa với một thuốc thử phù hợp, sau đó lọc, rửa, sấy đến khối lượng không đổi và cân. Dựa trên khối lượng kết tủa chứa chất cần phân tích, tính hàm lượng chất phân tích.

Có thể định lượng Cr dưới dạng kết tủa dưới dạng các muối cromat (của thủy ngân, bari), hoặc dạng Cr(III) oxit. Thực tế, thường sử dụng phản ứng kết tủa muối bari cromat trong môi trường kiềm yếu [34], [144]:

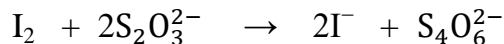
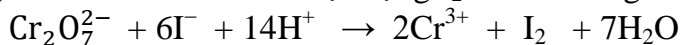


Tuy nhiên độ tan của kết tủa BaCrO_4 khá lớn ($\sim 1,52 \cdot 10^{-5}$ mol/L [34]), gây sai số lớn. Nhược điểm của phương pháp phân tích khối lượng là cần sử dụng nhiều thao tác (lọc, rửa, tách), tốn nhiều thời gian và phức tạp, đó chính là nguồn gốc gây sai số. Phương pháp phân tích trọng lượng cho kết quả khá tin cậy và chính xác khi phân tích hàm lượng lớn và trung bình, sai số thường từ $0,2 \div 0,4\%$, nhưng không sử dụng được khi phân tích lượng vết.

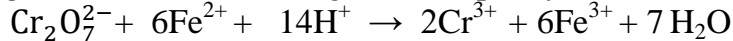
1.4.1.2. Các phương pháp phân tích thể tích [25]

Phương pháp này có ưu điểm là khá đơn giản, thiết bị rẻ tiền, dễ kiểm, cho kết quả khá nhanh và chính xác, nên được dùng phổ biến trong thực hành hóa phân tích. Đối với nguyên tố Cr, dựa trên các phản ứng oxi hóa – khử:

- Dùng chất khử I^- và chuẩn độ lượng I_2 sinh ra bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, [43-tr 230]:



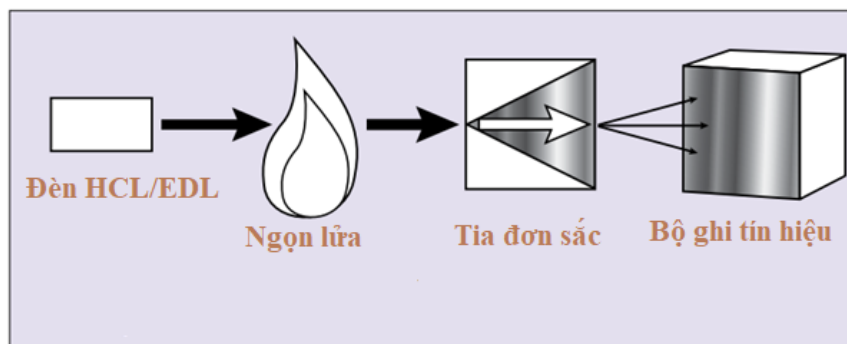
- Dùng chất khử Fe^{2+} , sử dụng chỉ thị diphenylamin [24], [62]



Phương pháp phân tích thể tích có độ chính xác không cao, do trong thực tế chuẩn độ, điểm tương đương và điểm cuối chuẩn độ không trùng nhau, gây sai số cho phép phân tích.

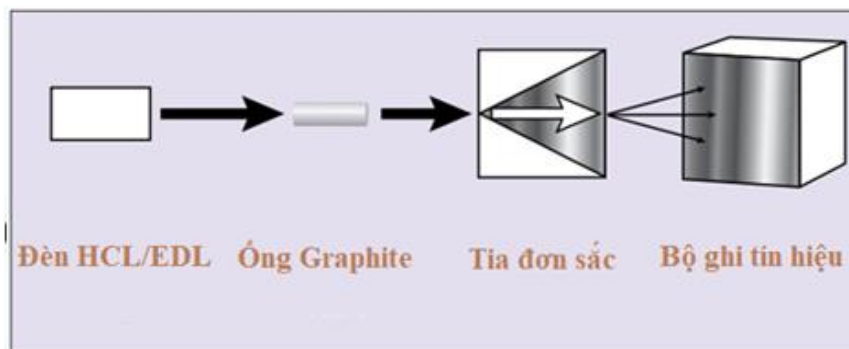
1.4.2. Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)

Cơ sở của phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) là đo sự hấp thụ năng lượng (bức xạ đơn sắc) của nguyên tử tự do ở trong trạng thái hơi khi chiếu chùm tia bức xạ qua đám hơi của nguyên tố ấy trong môi trường hấp thụ [38].



Hình 1.2. Sơ đồ nguyên lý phép đo AAS

Để nâng cao độ nhạy và giới hạn phát hiện tốt hơn, người ta thường sử dụng kỹ thuật GF-AAS.



Hình 1.3. Sơ đồ nguyên lý phép đo GF-AAS

Đối với việc xác định Cr, điều kiện cơ bản khi xác định được trình bày ở bảng 1.8 [38], [114]:

Bảng 1.8. Một số thông số và điều kiện tối ưu khi xác định Cr bằng phương pháp AAS

Bước sóng λ (nm)	Nhiệt độ tối hạn của quá trình ($^{\circ}\text{C}$)			Giới hạn phát hiện ($\mu\text{g/L}$)	
	Sấy mẫu	Tro hóa	Nguyên tử hóa	AAS	GF-AAS
357,50	110	1100	2750	3	0,004

Trong thực tế, Cr được phát hiện bằng phép đo GF-AAS cho độ nhạy và độ chọn lọc tương đối cao và được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực: phân tích môi trường, y học, sinh học, nông nghiệp, kiểm tra các hóa chất có độ tinh khiết cao... Mẫu thường không phải làm giàu trước khi phân tích do đó tốn ít nguyên liệu mẫu, tiết kiệm thời gian, tránh được sự nhiễm bẩn mẫu khi xử lý qua các giai đoạn phức tạp. Tuy nhiên, về mặt trang thiết bị: hệ thống máy AAS tương đối đắt tiền, đi cùng với điều kiện phòng thí nghiệm tiêu chuẩn, dụng cụ, hóa chất dùng trong phép đo phải có độ tinh khiết cao. Cần cán bộ được đào tạo chuyên nghiệp về mặt vận hành và bảo dưỡng, bảo quản thiết bị máy móc.

Nhược điểm chính của phương pháp phân tích này là chỉ cho ta biết thành phần nguyên tố của chất ở trong mẫu phân tích mà không chỉ ra trạng thái liên kết của nguyên tố ở trong mẫu. Vì thế nó chỉ là phương pháp phân tích thành phần hóa học của nguyên tố mà thôi.

1.4.3. Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử (AES)

Trước hết mẫu phân tích cần được chuyển thành hơi (khí) của nguyên tử hay ion tự do trong môi trường kích thích. Đó là quá trình hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu. Sau đó dùng nguồn năng lượng phù hợp để kích thích đám hơi đó để chúng phát xạ. Đó là quá trình kích thích phổ của mẫu.

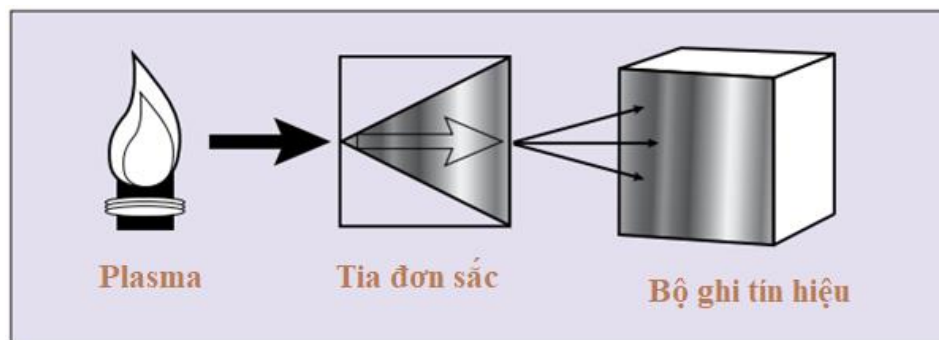
Thu, phân li và ghi toàn bộ phổ phát xạ của vật mẫu nhờ máy quang

phổ. Trước đây, phổ được ghi lên kính ảnh hay phim ảnh. Chính máy quang phổ sẽ làm nhiệm vụ này. Nhưng những trang bị hiện đại ngày nay có thể thu và ghi trực tiếp các tín hiệu cường độ phát xạ của một vạch phổ dưới dạng các lực trên băng giấy hay chỉ ra các sóng cường độ vạch phổ trên máy in, ghi lại vào đĩa từ của máy tính.

Đánh giá phổ đã ghi về mặt định tính và định lượng theo những yêu cầu đã đặt ra. Đây là công việc cuối cùng của phép đo [38]

1.4.4. Phương pháp phổ phát xạ cảm ứng plasma (ICP)

Nguyên tắc cơ bản của phép đo phổ phát xạ ICP được mô tả cơ bản theo hình 1.4:



Hình 1.4. Sơ đồ nguyên lý phép đo phổ phát xạ plasma

Ứng dụng trong việc xác định Cr, kỹ thuật ICP thường kết hợp với một phương pháp phân tích khác như AES hay MS. Ở nhiệt độ cao, tất cả các dạng khác nhau của Cr đều bị nguyên tử hóa và ion hóa, do đó tín hiệu ghi được không còn thay đổi theo dạng tồn tại ban đầu như trong trường hợp dùng phương pháp AAS. Trong phương pháp ICP-AES, mẫu được bơm trực tiếp vào nguồn kích thích plasma có nhiệt độ khoảng 6000°C . Tại đây, mẫu được nguyên tử hóa và ion hóa, phát ra bức xạ có bước sóng xác định. Phương pháp này cho phép xác định đồng thời các nguyên tố. Sử dụng phương pháp đường chuẩn để xác định nồng độ của nguyên tố cần xác định [125]. Với phương pháp này, bước sóng được chọn để phân tích Cr là 267,7 nm, LOD là $7 \mu\text{g/L}$ [64] giới hạn phát hiện $0,2 (\mu\text{g/L})$ [114].

Đối với phương pháp ICP-MS, mẫu phân tích lỏng được bơm vào nguồn plasma, ở đó do nhiệt độ cao của nguồn, mẫu bị bay hơi, nguyên tử hóa và ion hóa. Có hai chế độ đo với ICP-MS: quét toàn vùng phổ hoặc đo lựa chọn với một ion. Chế độ đo với ion lựa chọn trước đã hiệu chỉnh trước detector với một số mảnh khối lượng đặc trưng của chất cần phân tích, nên phép đo có độ nhạy tốt hơn. Giới hạn phát hiện $0,0003 (\mu\text{g/L})$ [114]. Sử dụng chế độ đo này, có thể phân tích Cr với LOD khoảng $0,02 \mu\text{g/L}$ [130], [131].

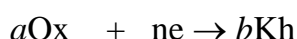
Bảng 1.9. Thông số tối ưu xác định Cr bằng phương pháp ICP-MS (trên máy NexION 350)

Công suất cao tần (W)	1390
Điều hợp cảm ứng cao tần (V)	1,45
Độ sâu khi lấy mẫu (mm)	5,3
Khí mang (L/phút)	1,19
Khí phụ trợ (L/phút)	0,2
Nhiệt độ khoang phun (°C)	2
Nước làm nguội (L/phút)	2,4
Tốc độ dòng khí heli, (mL/phút)	4,5
Tốc độ dòng khí hydro, (mL/phút)	4,2
Thời gian đo điểm (giây)	0,1

Các phương pháp ICP đồng thời cho phép cùng lúc phát hiện nhiều kim loại nhưng cũng như các phương pháp AAS chỉ cho biết kết quả thành phần nguyên tố hóa học. Chi phí đầu tư ban đầu rất cao, yêu cầu điều kiện phòng thí nghiệm và người vận hành, bảo dưỡng máy cần chuyên nghiệp, thông qua đào tạo, chi phí vận hành cũng không rẻ [114].

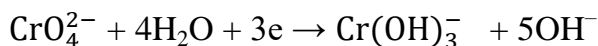
1.4.5. Các phương pháp điện hoá

Cơ sở của phương pháp dựa trên phản ứng điện hoá của các chất trong dung dịch điện li trên điện cực làm việc theo phản ứng:



Định lượng nguyên tố cần xác định bằng phương trình Incovic. Các phương pháp điện hóa thích hợp cho việc phân tích nhiều ion kim loại như Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Sn, Zn, Fe, Bi, U, V và nhiều kim loại khác trong các đối tượng: đất, đá, quặng, kim loại, hợp kim... Đây là phương pháp có độ chính xác, độ chọn lọc, độ nhạy và độ tin cậy cao. Khi các hợp chất có thế bán sóng khác nhau đủ lớn (thường thì khi $\Delta E_{1/2} \geq 100$ mV) ta có thể xác định đồng thời nhiều hợp chất trong cùng một dung dịch mà không cần tách chúng ra khỏi nhau [31], [3].

Trong thực tế xác định Cr người ta thường sử dụng phương pháp Von – Ampe hoà tan do nó ít phức tạp, ít tốn mẫu, khả năng xác định được nhiều kim loại có nồng độ nhỏ thường là $n.10^{-8}$ M đến $n.10^{-6}$ M. Phương pháp này sử dụng hệ hai điện cực: điện cực Calomen bão hoà làm điện cực so sánh và điện cực làm việc là điện cực graphit. Điện phân làm giàu Cr(III) hydroxyt kết tủa trên điện cực graphit, sau đó hoà tan anot. Việc xác định Cr dựa vào phản ứng:



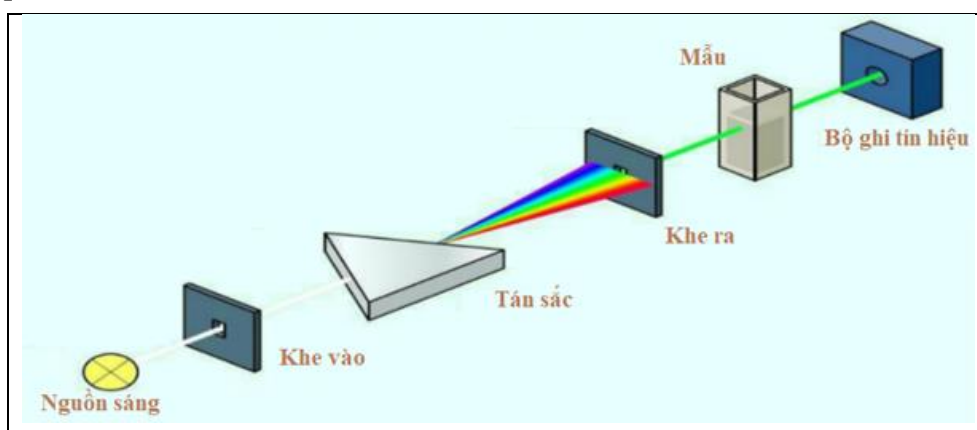
Trong phương pháp Von – Ampe ứng dụng để xác định Cr người ta hay sử dụng điện cực làm việc là điện cực màng thuỷ ngân, màng bismut hay điện cực giọt thuỷ ngân treo. Do thuỷ ngân độc hại nên người ta thường hạn chế sử dụng. Ví dụ người ta đã sử dụng điện cực màng bismut trong nền đệm axetat 0,1 M + KNO_3 0,25 M (pH = 6,0) với sự có mặt của đimethylglyoxim (DMG) và kỹ thuật Von – Ampe hoà tan hấp phụ, quét sóng vuông để xác định Cr(VI) [3], [31], [120].

Kết quả nghiên cứu cho thấy ở mỗi nền khác nhau, pH khác nhau thì cần điện phân làm giàu ở thế khác nhau và sự xuất hiện đỉnh pic cũng khác nhau. Với nền đệm NH_4Cl 0,4M + NH_4OH 0,1M điện phân làm giàu ở thế $E = -0,7\text{V}$, độ nhạy của phương pháp là cao nhất và có thể xác định được CrO_4^{2-} đến 2.10^{-8}M . Các ion kim loại không tạo kết tủa với CrO_4^{2-} trong dung dịch này nên không ảnh hưởng đến việc xác định Cr. Ngày nay người ta cải tiến và xử lý bề mặt điện cực, nâng cao giới hạn phát hiện lên tới $0,01 \mu\text{g/L}$ [3], [69], [111],.

1.4.6. Phương pháp trắc quang phổ hấp thụ UV-Vis

1.4.6.1. Nguyên tắc

Phương pháp phân tích phổ hấp thụ phân tử (phổ electron hay phổ UV - Vis) dựa trên việc đo phổ UV- Vis của những chất có khả năng hấp thụ năng lượng chùm sáng đơn sắc để tạo ra phổ hấp thụ phân tử và những chất không có phổ UV - Vis thì cho tác dụng với thuốc thử thích hợp tạo ra hợp chất phức bền có khả năng hấp thụ tia bức xạ và cho phổ UV- Vis nhạy [29]. Sơ đồ nguyên lý phép đo phổ được thể hiện qua hình 1.5:



Hình 1.5. Sơ đồ nguyên lý phép đo phổ phân tử UV-Vis

Độ hấp thụ ánh sáng hay mật độ quang tuân theo định luật Bouguer – Lambert – Beer: $A = \epsilon.l.C = K.C$.

Trong đó: A: độ hấp thụ quang

l: chiều dày lớp hấp thụ

ϵ : hệ số hấp thụ

C: nồng độ phức màu

Trong phương pháp phân tích phổ UV-Vis xác định Cr; người ta dựa trên phức màu của Cr(VI) với một số thuốc thử như: p-amino-N,N-dimethylamin (ở bước sóng 554 nm, màu đỏ tím), o-nitrophenyl floron và bromua axetyltrimetyl amoni (582 nm, màu đỏ tím) hay với thuốc thử trifluoperazine hydro chloride (TFPH) ở bước sóng 505 nm; thuốc thử Variamine Blue (VB) ($\lambda_{\max} = 556$ nm, màu tím) [117]. Nhưng việc xác định Cr với thuốc thử DPCI tạo thành hợp chất màu đỏ tím phổ biến, đặc trưng ngay cả khi so màu bằng mắt [105] và được coi là phương pháp tiêu chuẩn [20], [29], [41], [63]. Tác giả David Harvey trong cuốn “*Modern analytical chemistry*” [74] cũng chỉ ra phương pháp điển hình khi xác định Cr(VI) trong nước đó là sử dụng DPCI bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 540 nm trong môi trường axit.

Như vậy, việc xác định Cr bằng thuốc thử DPCI được tiến hành thực hiện trong môi trường axit ($\text{pH} = 1,00 \div 2,09$), $\lambda = 538,7 \div 542$ nm [25], [33], [100], [101], [102], [103], [113], [118], [126], [138],...]. Phương pháp này dùng định lượng Cr trong khoảng nồng độ $0,01 \div 1,0$ mg/L [112].

1.4.6.2. Ưu điểm của phương pháp

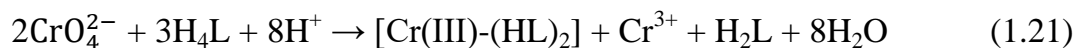
- Độ nhạy cao, dễ thực hiện, không đòi hỏi kỹ thuật viên phải qua đào tạo dài hạn.
- Chi phí cũng như công tác vận hành, bảo dưỡng không quá phức tạp, đắt đỏ.
- Được trang bị phổ biến ở nhiều phòng thí nghiệm với các cấp độ khác nhau.
- Xác định được nhiều mẫu cùng lúc.
- Phù hợp với điều kiện nghiên cứu thực tế.

1.4.6.3. Phản ứng phân tích

Các tài liệu [20], [33], [75], [70], [138], [126], [101], [109], [117],...] về phản ứng phân tích đều cho rằng:



Theo tác giả Hao Zhu và cộng sự [88] phản ứng của Cr(VI) với thuốc thử DPCI tạo thành phức màu đỏ là phức cang của Cr^{3+} với DPCO:

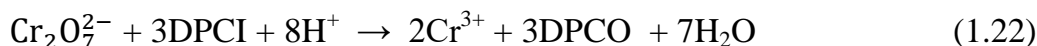


Cấu tạo của phức giữa Cr(III) và DPCO được mô tả ở bảng 1.10:

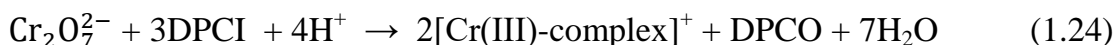
Bảng 1.10. Các dạng cấu tạo phức Cr với DPCI

Tác giả	[109]	[20], [70]	[113]	[100], [101]	[81]
Cấu tạo					

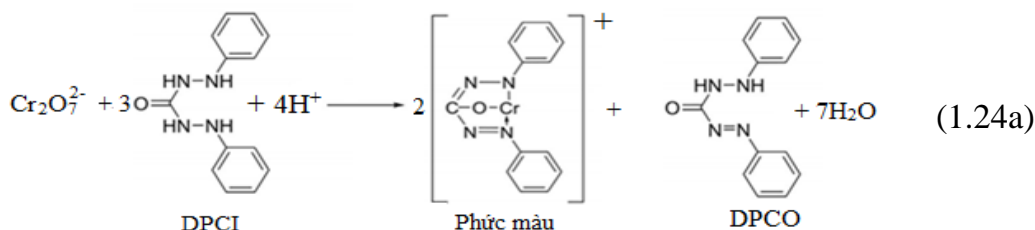
- Trong môi trường axit, phản ứng của Cr(VI) với DPCI phải là:



Tổ (1.22) và (1.23) hợp thu được:



Với dạng cấu tạo với vòng thơm C_6H_5 - có thể biểu diễn



Sử dụng HNO_3 để điều chỉnh pH thực nghiệm ở pH = 1,0 [81]; pH = 1,3 [118]; pH < 2 [63], [102]. Loại ion cản trở bằng H_3PO_4 [41]. Kết tủa được lọc bằng màng lọc 0,45 μm [63].

1.5. THẨM ĐỊNH PHƯƠNG PHÁP VÀ XỬ LÝ SỐ LIỆU

1.5.1. Thẩm định phương pháp

1.5.1.1. Giới hạn phát hiện LOD và giới hạn định lượng LOQ

LOD là nồng độ tại đó giá trị xác định được lớn hơn độ không đảm bảo đo của phương pháp. Đây là nồng độ thấp nhất của chất phân tích trong mẫu có thể phát hiện được, nhưng chưa thể định lượng được [42], [95].

LOQ là nồng độ tối thiểu của một chất có trong mẫu thử mà ta có thể định lượng bằng phương pháp khảo sát và cho kết quả có độ chụm mong muốn [42], [95].

a. Xác định LOD, LOQ theo độ lệch chuẩn [42], [45], [46]

- Tiến hành trên 01 mẫu thử: đo lặp n lần (thường chọn n = 10) song song. Nên chọn mẫu thử có nồng độ thấp (thường trong khoảng 5 ÷ 7 lần LOD ước lượng).

- Tính các giá trị trung bình, độ lệch chuẩn, LOD, LOQ theo các công thức sau:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{CT1.1})$$

$$SD = S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (CT1.2)$$

$$LOD = 3.SD \quad (CT1.3)$$

$$LOQ = 10.SD \quad (CT1.4)$$

- Đánh giá LOD tính được bằng hệ số: $H_R = \frac{\bar{X}}{LOD}$ (CT1.5)

+ Nếu $4 < H_R < 10$: nồng độ dung dịch thử phù hợp, LOD tin cậy.

+ Nếu $H_R < 4$: cần dùng dung dịch thử đậm đặc hơn, hoặc thêm một ít chất chuẩn vào dung dịch thử đã dùng, làm lại thí nghiệm và tính lại H_R .

+ Nếu $H_R > 10$ cần dùng dung dịch thử loãng hơn, hoặc pha loãng dung dịch thử đã dùng, làm lại thí nghiệm và tính lại H_R .

b. *Xác định LOD, LOQ dựa vào đường chuẩn* [42], [73], [74]

Khi xây dựng đường chuẩn, giá trị LOD có thể được xác định dựa vào độ dốc b của đường chuẩn dạng $y = bx + a$ và SD của phép đo.

$$LOD = \frac{3,3.SD}{b} \quad (CT1.6)$$

$$LOQ = \frac{10.SD}{b} \quad (CT1.7)$$

1.5.1.2. Độ tin cậy của phương pháp phân tích

Theo ISO 5725 1-6:1994 TCVN 6910 1-6:2005, độ đúng và độ chụm diễn tả độ chính xác của một phương pháp phân tích [42], [45], [46].

Độ chính xác (accuracy) = độ chụm (precision) + độ đúng (trueness)

a) *Độ chụm (precision)*

Độ chụm đặc trưng cho việc kiểm soát sai số ngẫu nhiên, được định lượng bằng độ lệch chuẩn hay hệ số biến thiên. Xác định độ chụm [42] bằng 2 cách:

- Cách 1: Tiến hành làm thí nghiệm lặp lại 10 lần (ít nhất 6 lần) trên cùng một mẫu (mỗi lần bắt đầu từ cân hay đong mẫu). Mẫu phân tích có thể là mẫu chuẩn, hoặc mẫu trắng có thêm chuẩn, tốt nhất là làm trên mẫu thử hay mẫu thử thêm chuẩn.

- Cách 2: Tiến hành ở các nồng độ khác nhau (thấp, trung bình, cao) nằm trong khoảng làm việc của đường chuẩn, ở mỗi nồng độ cần đo lặp lại 10 lần (ít nhất 6 lần). Tính độ lệch chuẩn SD và độ lệch chuẩn tương đối RSD% (hay hệ số biến thiên CV%) theo công thức CT1.8 [29], [55]:

$$RSD\% = CV\% = \frac{SD}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (CT1.8)$$

Giá trị RSD%_{tính được} phải thỏa mãn: $RSD\%_{tính được} \leq RSD\%_{bảng}$ theo AOAC

được trình bày ở Bảng 1.11.

Bảng 1.11. Độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau (theo AOAC)

TT	Hàm lượng %	Tỷ lệ chất	Đơn vị	RSD%
1	100	1	100%	1,3
2	10	10^{-1}	10%	1,8
3	1	10^{-2}	1%	2,7
4	0,1	10^{-3}	0,1%	3,7
5	0,01	10^{-4}	100ppm	5,3
6	0,001	10^{-5}	10ppm	7,3
7	0,0001	10^{-6}	1ppm	11
8	0,00001	10^{-7}	100ppb	15
9	0,000001	10^{-8}	10ppb	21
10	0,0000001	10^{-9}	1ppb	30

Độ chụm thay đổi theo nồng độ chất phân tích, nồng độ chất càng thấp thì kết quả càng dao động nhiều (không chụm) nghĩa là RSD% càng lớn.

b) Độ đúng (trueness)

Giống như độ chụm, độ đúng là một khái niệm định tính. Độ đúng thường được tính theo CT1.9 sử dụng trị trung bình (\bar{X}) và giá trị thực, đúng: μ [42], [46]:

$$\Delta = \frac{\bar{X} - \mu}{\mu} \cdot 100 \quad (\text{CT1.9})$$

- Trong đó: Δ : Độ chệch (Bias), %

- Có ba phương pháp xác định độ đúng [42]:

+ *Phương pháp 1*: So sánh kết quả thực nghiệm với kết quả của phương pháp đối chiếu (phương pháp chuẩn).

+ *Phương pháp 2*: So sánh kết quả thực nghiệm với mẫu đã biết nồng độ, gồm: mẫu kiểm tra (Quality Control) hoặc mẫu vật liệu chuẩn được chứng nhận (Certified Reference Material). US-FDA quy định độ chệch của các phương pháp xác định dư lượng phải không được lớn hơn 15% và không lớn hơn 20% tại LOQ.

+ *Phương pháp 3*: Xác định độ thu hồi (độ tìm lại).

Đây là phương pháp phổ biến do hai phương pháp trên gặp khó khăn khi áp dụng phương pháp chuẩn hay mẫu vật liệu chuẩn.

Thêm chất chuẩn xác định vào mẫu thử (hoặc mẫu trắng), phân tích các mẫu thêm chuẩn đó, làm lặp lại tối thiểu 04 lần bằng phương pháp thử nghiệm, tính độ thu hồi (đối với mẫu thử thêm chuẩn) theo các công thức CT1.10 và CT1.11:

- Đối với mẫu thử thêm chuẩn:
$$R\% = \frac{C_{m+c} - C_m}{C_c} \cdot 100 \quad (\text{CT1.10})$$

- Đối với mẫu trắng thêm chuẩn:
$$R\% = \frac{\bar{C}_i}{C_c} \cdot 100 \quad (\text{CT1.11})$$

Trong đó:

R%: Độ thu hồi %

C_{m+c} : Nồng độ chất phân tích trong mẫu thêm chuẩn

C_m : Nồng độ chất phân tích trong mẫu thử

C_c : Nồng độ chuẩn thêm (lý thuyết)

\bar{C}_i : Nồng độ phân tích được trong mẫu trắng thêm chuẩn.

Sau đó tính độ thu hồi chung là trung bình của độ thu hồi các lần làm lặp lại.

Lưu ý: Khi tiến hành xác định độ thu hồi cần thêm chất chuẩn ở 03 mức nồng độ là: thấp, trung bình và cao trong khoảng nồng độ làm việc.

Sau khi có kết quả thực nghiệm, so sánh kết quả thực nghiệm tính được với các giá trị theo AOAC trình bày trong Bảng 1.12. Độ thu hồi ở các nồng độ khác nhau có kỳ vọng khác nhau.

Bảng 1.12. Độ thu hồi chấp nhận ở các nồng độ khác nhau (theo AOAC)

TT	Hàm lượng (%)	Tỷ lệ chất	Đơn vị	Độ thu hồi (%)
1	100	1	100%	98 ÷ 102
2	≥ 10	10 ⁻¹	10%	98 ÷ 102
3	≥ 1	10 ⁻²	1%	97 ÷ 103
4	≥ 0,1	10 ⁻³	0,1 %	95 ÷ 105
5	0,01	10 ⁻⁴	100 ppm	90 ÷ 107
6	0,001	10 ⁻⁵	10 ppm	80 ÷ 110
7	0,0001	10 ⁻⁶	1 ppm	80 ÷ 110
8	0,00001	10 ⁻⁷	100 ppb	80 ÷ 110
9	0,000001	10 ⁻⁸	10 ppb	60 ÷ 115
10	0,0000001	10 ⁻⁹	1 ppb	40 ÷ 120

1.5.1.3. Đánh giá độ đúng nhờ so sánh với phương pháp đối chiếu

Dựa vào kết quả phân tích 2 tập số liệu được thực hiện song song bởi 2 phương pháp (phương pháp thực nghiệm và phương pháp đối chiếu), tính phương sai S_1^2 , S_2^2 và tính các giá trị trung bình \bar{X}_1 và \bar{X}_2 tương ứng

- Chuẩn F (chuẩn Fisher) dùng để so sánh độ lặp của hai tập số liệu (hoặc hai phương pháp)

Giá trị thực nghiệm F_{tn} được tính theo công thức sau [42], [46]:

$$F_{tn} = \frac{S_1^2}{S_2^2} > 1 \quad (CT1.12)$$

và so sánh với giá trị F_c (giá trị chuẩn tra bảng).

- Nếu: $F_{tn} \leq F_c(\alpha, k_1, k_2)$: hai phương sai không có sự khác nhau có ý nghĩa và kết luận: hai phương pháp có độ lặp lại tương đồng hay có độ chụm như nhau.
- Nếu: $F_{tn} > F_c(\alpha, k_1, k_2)$: Hai phương pháp có độ lặp lại khác nhau hay hai phương pháp có độ chính xác khác nhau.

- Dùng chuẩn t so sánh sự khác nhau giữa giá trị thực nghiệm và giá trị chuẩn: Độ lệch chuẩn chung S_c^2 và giá trị t_{tn} (thực nghiệm) theo công thức sau [42], [46]:

- Độ lệch chuẩn chung:
$$S_c^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

- Giá trị t_{tn} :
$$t_{tn} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{S_c^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \quad (CT1.13)$$

Trong đó: Bậc tự do: $k = n_1 + n_2 - 2$

$t_c(\alpha, k)$: Giá trị tra bảng với mức ý nghĩa α , bậc tự do k .

n_1, n_2 : Số thí nghiệm của hai phương pháp.

- Nếu $t_{tn} \leq t_c(\alpha, k)$: Không có sự khác nhau về kết quả của hai phương pháp.
- Nếu $t_{tn} > t_c(\alpha, k)$: Có sự khác nhau về kết quả của hai phương pháp, phương pháp thử nghiệm mắc sai số hệ thống.

1.5.2. Phân tích tương quan

Phân tích tương quan **Pearson** [4], [23], [46] sử dụng hệ số đặc trưng R biểu thị mức độ quan hệ tuyến tính giữa hai biến và tính được nếu tập số liệu thoả mãn các điều kiện sau:

- + Các tập số liệu của các biến tuân theo phân phối chuẩn.
- + Các giá trị trong mỗi tập số liệu của các biến là độc lập nhau.
- + Phải loại bỏ giá trị bất thường trước khi tính hệ số tương quan của hai tập số liệu.

Giá trị R được xác định qua công thức CT1.14:

$$R = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n\delta_x\delta_y} = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2}} \quad (CT1.14)$$

Với x_i, y_i là hai tập giá trị và \bar{x}, \bar{y} là các giá trị trung bình tương ứng.

Kiểm định thống kê bằng công thức CT1.15:

$$t_{kd} = \frac{|R|\sqrt{n-2}}{1-R^2} \quad (CT1.15)$$

So sánh t_{kd} với t tra bảng; nếu $t_{kd} > t_b$ thì chứng tỏ có phụ thuộc tương quan.

Giá trị R cho biết mối tương quan qua bảng 1.13:

Bảng 1.13. Mức độ tương quan giữa hai đại lượng

Hệ số tương quan Pearson	Mức tương quan
$R = 0$	Không có quan hệ tuyến tính
$0 < R < 0,3$	Tương quan yếu
$0,3 < R < 0,5$	Tương quan vừa
$0,5 < R < 0,7$	Tương quan tương đối chặt
$0,7 < R < 0,9$	Tương quan chặt
$0,9 < R < 1$	Tương quan rất chặt
$ R = 1$	Tương quan tuyến tính tuyệt đối

- Giá trị $-1 < R < 0$ tương quan nghịch biến

- Giá trị $0 < R < 1$ tương quan đồng biến.

1.5.3. Hệ số tích tụ sinh học BAF

Hệ số tích tụ sinh học BAF (Bioaccumulation factor) là quan hệ sự tập trung tương đối của nồng độ một chất trong mô của sinh vật sống với nồng độ chất đó trong môi trường nước [23], [65]. Xác định BAF bằng công thức CT1.16

$$BAF = \frac{C_t}{C_s} \quad (CT1.16)$$

- BAF được tính toán bằng dữ liệu thực nghiệm, giá trị của hệ số tính theo đơn vị mô khô của sinh vật để dễ dàng so sánh khả năng tích lũy của một chất ô nhiễm của các loài sinh vật khác nhau.

- Trong đó: + C_t là nồng độ của chất ô nhiễm trong mô sinh vật (mg/kg);
+ C_s là nồng độ của chất ô nhiễm trong nước (mg/L).

- Ý nghĩa BAF: + $BAF \leq 1$, tức là thực vật chỉ hấp thụ mà không tích lũy KLN;
+ $BAF > 1$, loài thực vật đó có tích lũy KLN.

Ngoài ra, một số tác giả cho rằng, nếu $BAF > 1$, loài thực vật đó thuộc dòng “thực vật tích tụ”; nếu $BAF < 1$, loài thực vật đó thuộc dòng “ngăn chặn”.

1.5.4. Đánh giá rủi ro gây bệnh của kim loại nặng

1.5.4.1. Đánh giá rủi ro gây bệnh do kim loại nặng có trong thực phẩm

Kim loại nặng có mặt trong thực phẩm vượt ngưỡng cho phép thường gây nguy hại cho sức khỏe con người. EPA dùng chỉ số RQ (Risk Quotient) để đánh giá, rủi ro gây bệnh theo công thức CT1.17 [52], [53], [132]:

$$RQ = \frac{C_{KLN}}{C_{TC}} \quad (CT1.17)$$

Trong đó: C_{KLN} là hàm lượng kim loại nặng trong thực phẩm (mg/kg).

C_{TC} là hàm lượng kim loại nặng theo tiêu chuẩn (mg/kg).

Theo tiêu chuẩn Quốc tế quy định: $C_{TC-gạo} = 1,0 \text{ mg/kg}$ [71], [108];

$C_{TC-rau} = 0,5 \text{ mg/kg}$ [108].

Mức độ rủi ro phụ thuộc vào giá trị RQ được trình bày trong bảng 1.14 [7], [132]:

Bảng 1.14. Sự tương quan giữa RQ và mức độ rủi ro

Giá trị	Mức độ rủi ro
$RQ < 0,1$	Thấp
$0,1 \leq RQ < 1,0$	Trung bình
$1,0 \leq RQ$	Cao
$100 \leq RQ$	Rất cao

1.5.4.2. Đánh giá rủi ro gây bệnh do kim loại nặng thuộc danh mục gây ung thư có trong thực phẩm

Để đánh giá mức độ rủi ro gây bệnh do sử dụng thực phẩm (nhiễm kim loại nặng trong danh mục các chất gây ung thư), các tổ chức US-EPA, FAO, IARC đưa ra chỉ số HI, từ đó ước lượng nguy cơ phát triển thành bệnh ung thư bởi kim loại nặng qua chỉ số CRT.

• Mức độ tiêu thụ hàng ngày EDI (estimated daily intake) [4], [53], [123], [132] được xác định bằng công thức CT1.18:

$$EDI = \frac{C \cdot IR \cdot ED \cdot EF}{BW \cdot AT} \quad (\mu\text{g/kg/ngày}) \quad (CT1.18)$$

Trong đó:

+ C là hàm lượng kim loại nặng trong gạo (mg/kg).

+ IR (Ingestion rate): lượng thực phẩm tiêu thụ hàng ngày (g/người/ngày).

Theo số liệu thống kê [19], [23], [51] lượng gạo tiêu thụ hàng ngày:

$IR = 393,7 \text{ g/người/ngày}$ (đối với người lớn).

$IR = 198,4 \text{ g/người/ngày}$ (đối với trẻ em).

+ ED (exposure duration): Thời gian phơi nhiễm (năm).

+ EF (exposure frequency): Tần suất phơi nhiễm (ngày/năm).

+ BW (body weight): Trọng lượng cơ thể (kg).

Theo [23], [58], [51], người trưởng thành ở Việt Nam có cân nặng trung bình: 53,6 kg, còn trẻ em là 32,7 kg.

+ AT (average time): thời gian trung bình không phơi nhiễm (ngày).

Theo Niên giám thống kê Việt Nam năm 2016 [51] tuổi thọ trung bình của người dân đồng bằng sông Hồng 74,6 năm, trung bình cả nước là 73,4 năm.

• RFD: liều cho phép tối đa (ước tính) hàng ngày xâm nhập vào cơ thể ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{ngày}$).

Theo các tài liệu [23], [93], [133] quy định liều xâm nhập Cr vào cơ thể:

$$\text{RFD}_{\text{Cr}} = 5 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{ngày}.$$

• Đánh giá rủi ro bị bệnh [61], [84], [134], [128], [129]

- Rủi ro gây bệnh bởi thực phẩm nhiễm kim loại nặng (trong danh mục gây ung thư) được được các tổ chức US-EPA, FAO, IARC đánh giá (ước tính) qua chỉ số HI:

$$\text{HI} = \sum_i^n \text{HQ}_i = \sum_i^n \frac{\text{EDI}}{\text{RFD}} \quad (\text{CT1.19})$$

Với HQ thể hiện chỉ số cho 1 nhân tố tác động:

$$\text{HQ} = \frac{\text{EDI}}{\text{RFD}} \quad (\text{CT1.20})$$

Trong đó: i là số nhân tố (kim loại nặng thuộc nhóm gây ung thư: Ni, Cd, As, Cr).

Khi: $\text{HI} < 1$: kim loại nặng có trong thực phẩm nhưng an toàn đối với sức khỏe.

$\text{HI} \geq 1$: kim loại nặng có trong thực phẩm gây tác động xấu đến sức khỏe, có nguy cơ phát triển thành ung thư.

- Nguy cơ gây ung thư [83], [93], [129]

Nguy cơ gây ung thư cho người khi sử dụng thực phẩm chứa các kim loại nặng độc hại được tính bằng công thức CT1.21:

$$\text{CRt} = \sum_i^n \text{CR}_i = \sum_i^n \text{EDI} \cdot \text{SF} \quad (\text{mg}/\text{kg}/\text{ngày}) \quad (\text{CT1.21})$$

Với CR là chỉ số của 1 nhân tố ước lượng phát triển bệnh ung thư:

$$\text{CR}_i = \text{EDI} \cdot \text{SF} \quad (\text{CT1.22})$$

SF: hệ số đặc trưng của mỗi kim loại nặng gây bệnh, hay độ độc nguy cơ gây bệnh ung thư. Theo [83], [132] thì $\text{SF}_{\text{Cr}} = 0,5$.

CRt ước lượng xác suất gia tăng số người ung thư từ tất cả các chất gây ung thư tổng hợp: Ví dụ: $\text{CRt} = 10^{-4}$ chỉ ra xác suất 1 trên 10.000 người phát triển bệnh ung thư. Giá trị chấp nhận được: $1.0 \cdot 10^{-6} < \text{CRt} < 1.0 \cdot 10^{-4}$ [7], [132].

1.5.5. Các phần mềm hỗ trợ nghiên cứu và xử lý số liệu

- Công cụ vẽ bản đồ online trên Google Map.
- Thực hiện xử lý số liệu phân tích trên phần mềm Excel.
- Xử lý đường chuẩn bằng phần mềm Origin 8.5.
- Đánh giá thống kê theo phần mềm SPSS (Statistical Program for Social Sciences).
- Sử dụng ngôn ngữ R (ngôn ngữ lập trình và môi trường phần mềm dành cho tính toán và đồ họa thống kê) trong phân tích dữ liệu thực nghiệm.
- Minh bạch hóa nội dung nghiên cứu: sử dụng phần mềm Turnitin.

1.6. KHÁI QUÁT NGHIÊN CỨU VỀ XÁC ĐỊNH Cr Ở VIỆT NAM VÀ TRÊN THẾ GIỚI

1.6.1. Tình hình nghiên cứu về Cr trên thế giới

Từ năm 1952, việc xác định Cr đã được quan tâm nghiên cứu và xác định bằng thuốc thử DPCI [109]. Năm 1978 Tổ chức FAO đề nghị mức tối đa về Cr cho nước tưới là 100 $\mu\text{g/L}$. Còn tại Mỹ - Tiêu chuẩn nước uống theo qui định của EPA là 0,1 mg/L đối với tổng số Cr [63].

Các tác giả Judilynn Solium và cộng sự của trường đại học Manila Philippines đã xác định hàm lượng Cr trong gạo bằng phương pháp F-AAS ở các chợ của Philippines, kết quả phân tích 10 mẫu gạo cho thấy: hàm lượng Cr dao động từ 0,6 ÷ 0,7 mg/kg so với giới hạn an toàn là 0,05 ÷ 0,2 mgCr/ngày, điều này có thể là nguy cơ tiềm ẩn đối với sức khỏe con người [99], [104].

D. R. Hashmi và cộng sự đã xác định hàm lượng Cr trong một số loại rau quả tại các chợ của thành phố Karachi bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AAS, thu được kết quả như sau: quả bí ngô (0,45 $\mu\text{g/g}$), cà chua (0,70 $\mu\text{g/g}$), củ cải đường (0,71 $\mu\text{g/g}$), cà rốt (0,95 $\mu\text{g/g}$), bắp cải (1,01 $\mu\text{g/g}$), rau bina (1,08 $\mu\text{g/g}$), mù tạt (1,05 $\mu\text{g/g}$) ... trong khi đó theo quy định của WHO giới hạn tối đa cho phép là 50 ÷ 80 $\mu\text{gCr/ngày}$ [89].

Wiestawa và cộng sự đã sử dụng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử điện giải với hiệu chỉnh nền Zeeman (ZET - AAS) để xác định Cr trong thực phẩm và đồ uống có nguồn gốc thực vật. Kết quả cho thấy hàm lượng Cr dao động từ <1 ÷ 183 $\mu\text{g/kg}$. Các giá trị trung bình cao nhất được quan sát thấy trong các mẫu hạt lúa mì (39 $\mu\text{g/kg}$), dâu tây (32 $\mu\text{g/kg}$) và dưa chuột (19 $\mu\text{g/kg}$), thấp nhất trong nước ép trái cây (<1 $\mu\text{g/L}$) [136].

O.A.Temidayo đã xác định Cr bằng phương pháp F-AAS để đánh giá sự ô nhiễm Cr trong thực phẩm khi được nấu trong nồi thép và thép không gỉ, kết quả thu được rất lí thú là Cr không bị thẩm thấu vào thực phẩm [127].

Khi xác định Cr(VI) trong xi măng ở châu Âu bằng phương pháp UV-Vis sử dụng thuốc thử DPCI, tác giả Krasimira A. Stanchev đã xác định được hàm lượng Cr thường $> 2 \text{ mg/kg}$ ($> 2 \text{ ppm}$) trong khi quy định phải $< 2 \text{ ppm}$ [102], [106].

Kết quả xác định Cr trong một nhà máy chế tạo máy bay trong mẫu khí là $0,02 \div 1,5 \text{ mg/m}^3$, và kết quả lấy mẫu nước tiểu của công nhân (được thu thập từ thứ 2 đến thứ 6) là $0,16 \div 7,74 \text{ } \mu\text{g/g}$ cặn (creatinine). So với Tiêu chuẩn sức khỏe nghề nghiệp và môi trường ACGIH (Association Advancing Occupational and Environmental Health) là $50 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, các kết quả đều cho thấy nguy cơ phơi nhiễm rất thấp [121].

1.6.2. Tình hình nghiên cứu về Cr ở Việt Nam

Tình hình nghiên cứu về kim loại nặng nói chung và trong nguồn nước, trong thực phẩm nói riêng ở nước ta khá nhiều và phong phú, tập trung chủ yếu lên các kim loại như Pb, Cd, Cu, Hg, As; riêng về Cr chưa được quan tâm nhiều.

Năm 2012 tác giả Vũ Đức Lợi và cộng sự [37] xác định hàm lượng Cr trong trầm tích sông Nhuệ - Đáy ở mức $21 \div 86 \text{ ppm}$.

Hàm lượng Cr trong nước thải nhà máy chế biến thủy sản (2012): Sứ, cá Thu, cua, ghẹ, mực và một số mặt hàng khô, đóng hộp, sản phẩm ăn liền thủy sản tại Nha Trang bằng $0,6328 \text{ mg/L}$ [30].

Tác giả Dương Thị Tú Anh và đồng nghiệp (2012) [2], [3] xác định được hàm lượng Cr trong một số mẫu nước ở Thái Nguyên bằng phương pháp Von - Ampe hoà tan: Nồng độ Cr(III) từ $0,114 \div 1,487 \text{ ppm}$; nồng độ Cr(VI) $0,207 \div 1,763 \text{ ppm}$ với % tỉ lệ Cr(III)/Tổng Cr dao động $64,50 \div 84,34\%$. Hàm lượng Cr trong trầm tích lưu vực sông Nhuệ - Đáy: hàm lượng Cr(III) dao động từ $20,27 \div 84,52 \text{ ppm}$; còn hàm lượng Cr(VI) dao động từ $0,21 \div 1,58 \text{ ppm}$; với tỷ lệ Cr(VI)/tổng Cr chỉ chiếm $0,50 \div 1,84\%$.

Hàm lượng Cr trong Chè ở Hồng Thái và Nam Thái, Tân Cương Thái Nguyên có hàm lượng $0,209 \div 0,221 \text{ mg/kg}$ được các tác giả [27] công bố năm 2013, với phương pháp nghiên cứu AAS.

Năm 2014, trong một nghiên cứu về hàm lượng Cr trong gạo ở xã Điện Phương (Quảng Nam), xã Hòa Châu (Đà Nẵng) tác giả Đoàn Chí Cường [23] công

bổ hàm lượng Cr (mg/kg) lần lượt là 0,790 và 0,321, đều nằm trong giới hạn cho phép theo tiêu chuẩn thực phẩm GB 2762-2012 của Trung Quốc (1,0 mg/kg).

Hàm lượng Cr (ppb) [26] trong nước thải bề mặt của một số công ty ở Hưng Yên (2015), công ty sản xuất thép không gỉ Hà Anh, công ty thép tiền chế và công ty cơ phần Sơn Nice lần lượt là 61,2; 28,7; 77,3.

Tác giả Nguyễn Huy Du và cộng sự (2015) [91] sử dụng điện cực phủ nano vàng trên điện cực đĩa quay bạch kim; thời gian tích lũy khoảng 2 phút, LOD thấp (1 ppt) và LOQ (2,5 ppt) làm tăng độ nhạy xác định được Cr(VI) ở hàm lượng ppt.

Tác giả Nguyễn Thị Huệ (2017) [31] đã xây dựng 02 (hai) quy trình phân tích lượng vết Cr bằng phương pháp Von-ampe hấp phụ hòa tan và xác định hàm lượng Cr (ppm) trong trầm tích đầm Cầu Hai $5,6 \div 20,9$; còn ở trầm tích sông Hương (Huế) $0,01 \div 4,5$.

1.6.3. Những tồn tại về nghiên cứu Cr

- Về phương pháp nghiên cứu Cr bằng phương pháp UV-Vis trên thế giới và ở Việt Nam hầu hết xác định Cr(VI) bằng DPCI. Tuy nhiên Cr trong đối tượng môi trường hầu hết ở dạng Cr(III), các tác giả chủ yếu sử dụng phương pháp oxy hóa trong môi trường kiềm. Trong các thực nghiệm với đối tượng môi trường, hỗn hợp $H_2O_2/NaOH$ có độ nhạy không cao, ít ổn định. Nhiệm vụ thứ nhất đặt ra đó là tìm được phương pháp oxy hóa Cr(III) lên Cr(VI) một cách tốt nhất.

- Mặt khác, việc nghiên cứu về kim loại nặng trong thực vật, nhất là về rau muống và gạo chủ yếu tập trung ở các kim loại Pb, Cd, Hg [6], [7, tr. 186 - 187] mà chưa có nhiều nghiên cứu về Cr, nhất là ở khu vực đồng bằng sông Hồng tập trung đông đúc dân cư. Trong khi gạo và rau muống là hai thực phẩm được sử dụng hàng ngày với hầu hết người dân Việt Nam. Đây cũng là tồn tại đặt ra cho các nghiên cứu của luận án. Quá trình nghiên cứu cũng cần giải quyết các tồn tại như:

- + Việc nghiên cứu về Cr trong lúa và rau muống có mối tương quan với hàm lượng Cr trong nước tưới như thế nào?
- + Cr tích tụ trong mô thực vật, độ tích tụ theo thời gian, nồng độ ra sao?
- + Việc Cr tích tụ sinh học trong thực phẩm ăn có thể gây ra rủi ro gây bệnh không?

1.7. CÁC ĐỐI TƯỢNG MÔI TRƯỜNG TRONG ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU

1.7.1. Nguồn nước

Khảo sát các đối tượng môi trường về nguồn nước, việc lựa chọn nghiên cứu lưu vực sông Nhuệ là thích hợp bởi nó có nhiều yếu tố đại diện, đặc trưng cả về chiều dài, địa hình, mật độ dân cư ven sông, đặc biệt số lượng làng nghề, cơ sở sản xuất đa dạng và có vùng canh tác nông nghiệp rộng lớn..

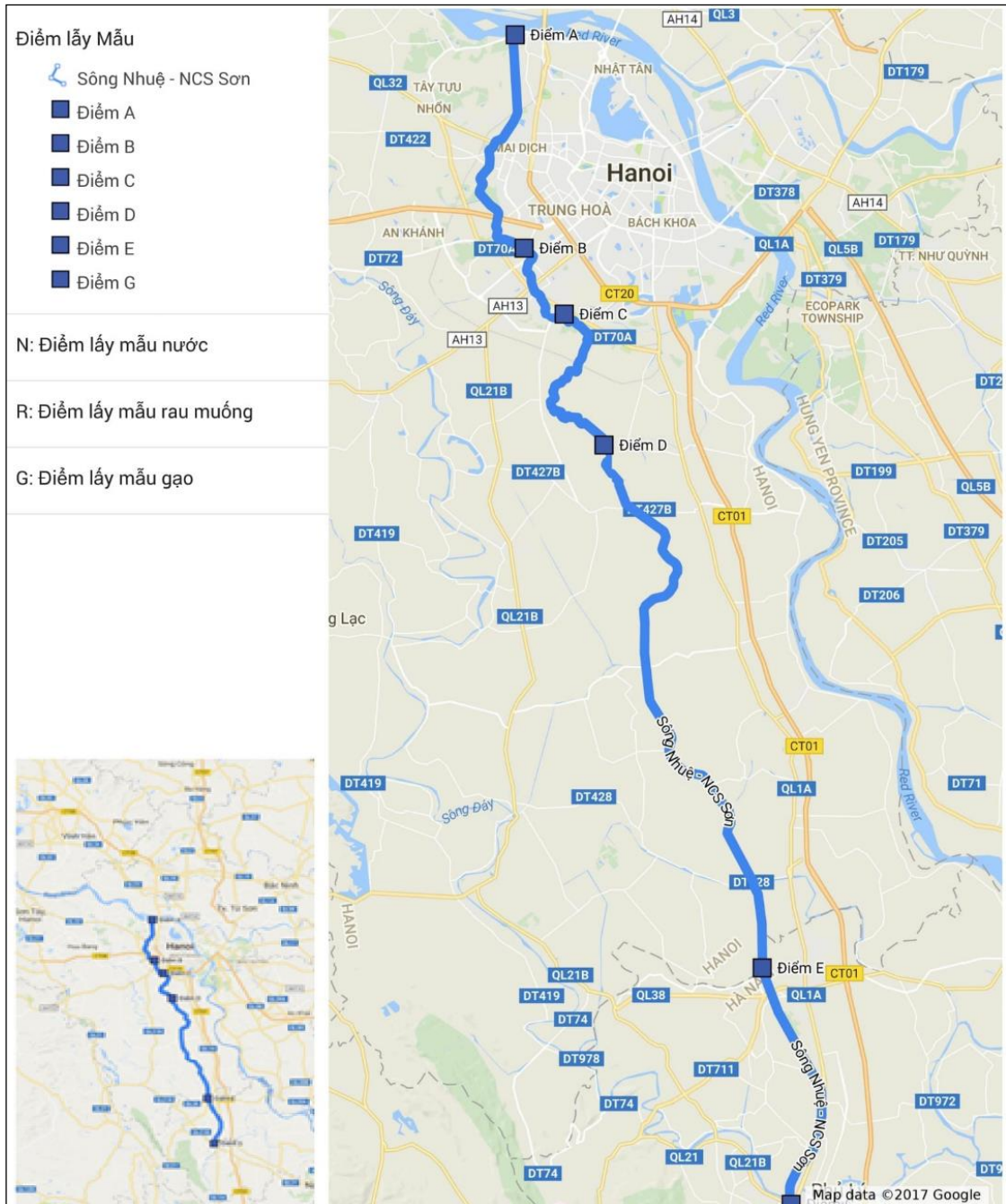
Sông Nhuệ có chiều dài 76 km, trong đó 62 km thuộc địa phận Hà Nội và 14 km thuộc địa phận tỉnh Hà Nam, hợp với sông Đáy ở cầu Hồng Phú Hà Nam (*trình bày* Hình 1.6 và Phụ lục 13) [48], [49], [56]. Diện tích lưu vực của Sông Nhuệ khoảng 1.075 km² (phần bị các đê bao bọc). Nội thành Hà Nội có 4 con sông: Lừ, Sét, Kim Ngưu và Tô Lịch, ra ngoài thành còn có các sông nhỏ như sông La Khê, sông Vân Đình, sông Duy Tiên, sông Ngoại Độ... [32], [54], [57] đều đổ vào sông Nhuệ hoặc là nhánh nối giữa sông Nhuệ với sông Đáy.

Trên thực tế, sông Nhuệ là hệ thống đại thủy nông, các nhánh sông trong lưu vực sông Nhuệ là các hệ thống thủy lợi liên tỉnh cung cấp nước tưới cho toàn bộ diện tích canh tác của lưu vực sông này với 76.554 ha, tiêu nước cho toàn bộ lưu vực là 107,530 ha, trong đó các hoạt động canh tác nông nghiệp lớn tập trung tại Phú Xuyên với diện tích cây hàng năm là 10.438,87 ha; Ứng Hòa 12.191,14 ha; Duy Tiên 10.107,8 ha; Kim Bảng 9,921 ha... [54]. Sông Nhuệ nhận khoảng 500.000 m³/ngày đêm nước thải sinh hoạt từ khu vực nội đô thành phố, 250.000 ÷ 300.000 m³/ngày đêm nước thải sản xuất công nghiệp và các dịch vụ khác (trong đó chỉ khoảng 20,62% tổng lượng nước thải sinh hoạt của thành phố được xử lý [14]) - mang theo nhiều chất cặn bã lơ lửng, chất hữu cơ, hoá chất độc hại, vi khuẩn gây bệnh làm cho hàm lượng các chất ô nhiễm đều vượt quá giới hạn cho phép đối với nước mặt loại B [16], [43].

Nước sông Nhuệ luôn có nồng độ BOD₅ vượt quá giới hạn cho phép chất lượng nước mặt loại A từ 4 ÷ 6 lần, hàm lượng DO rất thấp chỉ đạt 2,89 mg/L [16], [43]. Tổng coliform trong nước rất lớn 460,000 MPN/100 mL, nước có màu đen đặc, mùi hôi [22], [54]. Mặc dù đề án bảo vệ môi trường sông Nhuệ đã được triển khai giai đoạn 2 từ 2016 ÷ 2020, nhưng đến tháng 10/2018 thì sông Nhuệ vẫn là một điểm nóng về ô nhiễm môi trường nước [9].

Trong số 47 làng nghề ô nhiễm nghiêm trọng trên cả nước cần xử lý, đến năm 2015 [15], [50] thì ven sông Nhuệ có tới 6 Làng nghề nằm trong danh sách này (1.

Đệt nhuộm Nha Xá, Duy Tiên; 2. Sừng mỹ nghệ Thụy Ứng, Thường Tín; 3. Tái chế nhựa Triều Khúc Thanh Trì; 4. Cơ kim khí Rùa Hạ, Thanh Oai. 5. Bún Phú Đô, Từ Liêm; 6. sơn mài Hạ Thái, Thường Tín) [15]. Trên cơ sở lĩnh vực thủy nông, Sông Nhuệ được chia thành 05 đoạn [8], [47], [56] trình bày trên hình 1.6:



Hình 1.6. Sơ đồ phân chia 5 đoạn Sông Nhuệ

1.7.2. Rau muống

Số lượng rau quả cần thiết trong chế độ ăn uống hàng ngày của chúng ta phải từ $300 \div 350\text{g/người}$ theo hướng dẫn của WHO, nhưng Butt và Haq [89] ước tính

lượng này thực tế chỉ đạt $80 \div 90\text{g}$. Ở Việt Nam lượng rau quả theo khuyến nghị của Bộ Y tế là $147,02 \text{ g/người/ngày}$ [19], [58].

Rau muống (Swamp cabbage, water spinach, water convol) còn gọi là bìm bìm nước, tên khoa học là *Ipomoea aquatica* Forsk, thuộc họ bìm bìm Convolvulaceae; được nhiều vùng dân cư dùng thường xuyên làm rau ăn lên tới $6 \div 9$ tháng/1 năm, cũng có khi dùng để giải độc. Ngọn rau muống có một chất giống như insulin và do đó được dùng để chữa bệnh đái tháo đường [21], [36].

Dọc tuyến sông Nhuệ, rau muống được nuôi trồng trực tiếp trên mặt sông, ven bờ sát mép nước, trên mặt đê hoặc các ruộng bên bờ đê, dọc các con mương dẫn nước từ các trạm bơm sử dụng trực tiếp nguồn nước sông Nhuệ. Diện tích canh tác đa dạng, nuôi trồng theo bãi lớn trên mặt sông, luống hay ruộng lớn, ruộng nhỏ, xen kẽ có cả khu vực đô thị và nông thôn.

1.7.3. Gạo

Gạo là loại cây trồng lớn thứ ba trên thế giới, sau ngô và lúa mì. Gạo là thực phẩm chính cho 39 quốc gia và gần một nửa dân số thế giới [66]. Trên toàn cầu gạo chiếm 22 phần trăm tổng lượng năng lượng ăn vào, gạo tẻ có năng lượng 3440 kcal/kg [58]. [135]. Đối với các cư dân sống ở nhiều nước đang phát triển, gạo đóng góp phần lớn lượng calo và protein [68], [135]. Ở châu Á, trên trên 74% dân số sử dụng gạo làm thực phẩm chính [83], [124], [136]. Tại Philipin (2008) trung bình người dân tiêu thụ $350,7 \text{ gam/người/ngày}$ [99]. Ở Việt Nam (2016), lượng gạo người trưởng thành tiêu thụ: $393,7 \text{ gam/người/ngày}$, trẻ em tiêu thụ: $198,4 \text{ gam/người/ngày}$ [19], [51].

Ngoài tinh bột, các chất hữu cơ, trong gạo còn chứa các vi chất khoáng và lượng nhỏ các kim loại nặng như Mn, Cu, Cd, Cr... Việc xác định lượng kim loại nặng trong gạo là rất quan trọng, bởi nó có thể tích tụ sinh học trong cơ thể khi sử dụng lâu dài và gây ra rủi ro bệnh tật.

Dọc tuyến sông Nhuệ, cây lúa được trồng chủ yếu ở các đoạn DE và EG thuộc các huyện Thường Tín, Ứng Hòa, Phú Xuyên, Duy Tiên, Kim Bảng. Cung cấp nguồn thực phẩm không chỉ cho người dân ở đây.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. DỤNG CỤ, THIẾT BỊ VÀ HÓA CHẤT

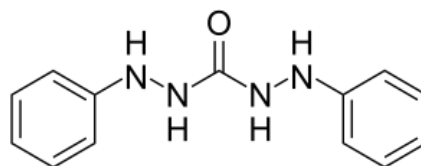
2.1.1. Dụng cụ, thiết bị

- Các loại bình định mức 25; 50; 100; 250; 500; 1000 mL
- Pipet và micropipet các loại.
- Cốc thủy tinh loại 50; 100; 250; 500 mL.
- Bình tam giác 250; 500 mL.
- Chai nhựa polietylen và can nhựa các loại để lấy mẫu nước...
- Ống đong 1 lit, có chia vạch.
- Cân phân tích KERN độ chính xác $\pm 10^{-4}$ g.
- Cân kỹ thuật có độ chính xác ± 1 g.
- Thùng xốp dung tích ~ 100 lít và các màng PE mỏng (để lót thùng xốp).
- Máy sục không khí (loại hỗ trợ cho bể nuôi cá cảnh) để cung cấp O₂ nuôi rau.
- Máy đo pH của hãng TOA DDK HM-25R, Nhật Bản sản xuất năm 2010.
- Máy cất nước 2 lần của hãng Bibby do Anh sản xuất, hoặc máy lọc nước đề ion.
- Tủ sấy, lò nung, chén nung (thạch anh), bếp điện, tủ hút.
- Máy quang phổ UV-Vis Biochrom S60 (2013) do Mỹ sản xuất. Cuvet 10 mm.
- Máy ICP-MS model NexION 350X của hãng PerkinElmer - Mỹ (2014).

2.1.2. Hóa chất

2.1.2.1. *Khái quát về thuốc thử diphenylcacbazit (DPCI) và diphenylcarbazone (DPCO)*

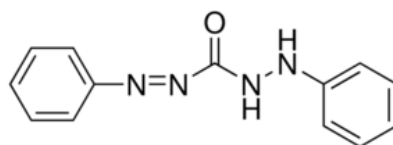
- Thuốc thử diphenylcacbazit (DPCI) có công thức cấu tạo (C₆H₅NHNH)₂CO; [142]:



1,5 - diphenylcacbazit (M = 242,276 g/mol), mã định danh hóa chất CAS: 140-22-7, là chất tinh thể màu trắng, có nhiệt độ nóng chảy $t_{nc} = 174^{\circ}\text{C}$, ít tan trong nước (độ tan Đ₀ = 0,0255 gam/100 g nước), tan tốt trong rượu, axeton, CHCl₃, benzen và axit CH₃COOH băng, dễ phân hủy ngoài ánh sáng và không khí,. DPCI được sử dụng làm thuốc thử để xác định Cr(VI) bằng trắc quang, nó cũng được sử dụng làm chất chỉ thị tạo phức để xác định Hg(II) và V(IV) ở pH = 5 ÷ 6 [142], [146]. Ngoài ra DPCI cũng được sử dụng làm thuốc thử để xác định Pb(II), Zn(II), Ru(III), Ir(IV), Mo(VI)...bằng phương pháp trắc quang [100], [142], [143], [146].

- Khái quát về 1,5-Diphenylcarbazone (DPCO):

Công thức phân tử: $C_{13}H_{12}N_4O$, khối lượng mol: 240,266 g/mol. Công thức cấu tạo:



2.1.2.2. Chuẩn bị các dung dịch

Sử dụng các loại PA của hãng Merck- Đức, nước đề ion; pha chế các dung dịch để nghiên cứu và xác định hàm lượng Cr trong mẫu môi trường:

1. Dung dịch $K_2Cr_2O_7$ gốc (1000 mg Cr/L = 1000 ppm)

Hòa tan 2,8280 g kalidicromat $K_2Cr_2O_7$ trong nước và định mức đến 1000 mL bằng nước cất. 1 mL dung dịch này chứa 1 mg Cr.

- Hoặc sử dụng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ gốc (500 mg Cr/L) [63]:

Hòa tan 1,4140 g $K_2Cr_2O_7$ trong nước, pha loãng và định mức vào bình 1000 mL; 1 mL dung dịch này có 0,5 mg Cr).

2. Dung dịch $K_2Cr_2O_7$ chuẩn (5,00 mg Cr/L) [63]

Dùng pipet lấy 5 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ gốc (1g Cr/L) pha và định mức đến 1000 mL bằng nước cất, thu được dung dịch có nồng độ 5 mgCr/L, 1mL dung dịch này chứa 0,005 mg Cr.

3. Axit nitric HNO_3 đặc và dung dịch HNO_3 ~10%.
4. Axit sulfuric H_2SO_4 đặc 18N, H_2SO_4 6N và H_2SO_4 0,2N [63]
5. Axit photphoric H_3PO_4 đặc (~ 80%).
6. Dung dịch natrihidroxit NaOH 1M, 2M và 8M
7. Dung dịch hydro peoxit H_2O_2 30%.
8. Dung dịch thuốc thử Diphenylcarbazide (DPCI) 0,0021M:

Hòa tan 25,0 mg DPCI trong 50 mL axeton. Bảo quản trong thủy tinh chai màu nâu ở 4°C. Loại bỏ dung dịch khi bị đổi màu. Pha mới và sử dụng trong 1 tuần [63].

9. Dung dịch $Cr(NO_3)_3$ gốc (100mg Cr/L) và dung dịch chuẩn (5 mgCr/L)

Hòa tan 0,77g $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ trong nước, định mức đến 1000 mL bằng nước cất được dung dịch $Cr(NO_3)_3$ gốc, nồng độ 100 mg/L. Pha loãng dung dịch gốc 20 lần thu được dung dịch chuẩn 5 mgCr/L.

10. Dung dịch $Mn(NO_3)_2$ 5 mg Mn/L
11. Dung dịch $Fe(NO_3)_2$ 5 mg Fe/L
12. Dung dịch NaCl 1 % và 5%.
13. Dung dịch: $AgNO_3$ 0,1 M và 0,01 M
14. Dung dịch $(NH_4)_2S_2O_8$ 0,01 M.

2.2. NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP UV-Vis XÁC ĐỊNH TỔNG Cr

2.2.1. Khảo sát phổ hấp thụ của hệ màu

Chuẩn bị 3 dung dịch (DD) trong 3 bình định mức 25 mL:

- DD1: Hút 5 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ chuẩn (5 mgCr/L), thêm ~15 mL nước cất và 0,5 mL dung dịch H_3PO_4 (~80%), định mức đến vạch.
- DD2: Hút 20 mL nước cất, thêm 0,5 mL dung dịch H_3PO_4 (~80%) và 0,5 mL dung dịch thuốc thử DPCI, định mức đến vạch.
- DD3: Hút 5 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ chuẩn (5 mgCr/L), thêm 15 mL nước cất, thêm tiếp 0,5 mL dung dịch H_3PO_4 (~80%) và 0,5 mL dung dịch thuốc thử DPCI, định mức đến vạch.

Các bình đều được để yên 10 ÷ 20 phút cho màu phát triển ổn định, quan sát bằng mắt ta thấy: DD1 có màu da cam đặc trưng của $K_2Cr_2O_7$, DD2 không màu, DD3 có màu đỏ tím. Tiến hành quét phổ của cả 3 dung dịch này trong dải bước sóng $\lambda = 400 \div 700$ nm, sử dụng dung dịch so sánh là nước cất. Kết quả thu được các phổ hấp thụ, từ đó cho phép khẳng định có sự tạo phức trong DD3.

2.2.2. Khảo sát điều kiện tối ưu cho phản ứng tạo phức màu

2.2.2.1. Khảo sát khoảng pH tối ưu

Phản ứng tạo màu giữa Cr(VI) và thuốc thử DPC xảy ra trong môi trường axit [63, 102], vì vậy cần khảo sát kỹ trong môi trường axit để tìm ra khoảng pH tối ưu.

Chuẩn bị 8 dung dịch màu có cùng nồng độ ($C_{Cr} = 0,40$ mg/L) trong các bình định mức 25 mL: Lần lượt hút 2 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 5 mg/L chuyển vào các cốc thủy tinh 50 mL, thêm vào mỗi cốc ~ 10 mL nước cất, điều chỉnh pH thay đổi trong khoảng 0,25 ÷ 3,2 bằng dung dịch H_3PO_4 80% và NaOH 1M (sử dụng máy đo pH). Chuyển toàn bộ dung dịch (có tráng rửa cẩn thận bằng nước cất) vào các bình định mức 25 mL, thêm vào mỗi bình 0,5 mL dung dịch thuốc thử DPCI, lắc đều, định mức tới vạch. Đợi màu phát triển ổn định trong khoảng 10 ÷ 20 phút, chuyển dung dịch màu ra cốc 50 mL, đo lại giá trị pH. Tiến hành đo độ hấp thụ quang A của loạt dung dịch, dung dịch so sánh được chuẩn bị tương tự nhưng không chứa Cr. Từ kết quả đo A sẽ tìm được khoảng giá trị pH tối ưu ứng với dung dịch có giá trị A ổn định và lớn nhất.

2.2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ thuốc thử V_{TT}/V_{Cr}

Chuẩn bị 07 dung dịch màu trong các bình định mức 25 mL, đều có cùng nồng độ ($C_{Cr} = 0,60$ mg/L), điều chỉnh pH về giá trị pH_{tối ưu} = 1,5 ÷ 2,0, thêm các thể tích dung dịch thuốc thử khác nhau trong khoảng $V_{TT} = V_{DPCI} = 0,03 \div 0,72$ mL. Đợi màu phát triển ổn định, đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch màu. Từ kết

quả thu được, ta tìm được tỉ lệ V_{TT}/V_{Cr} tối ưu ứng với dung dịch có giá trị độ hấp thụ quang A lớn và ổn định nhất.

2.2.2.3. Khảo sát độ bền của phức màu vào thời gian

Chuẩn bị 1 dung dịch màu có nồng độ Cr là 0,4 mg/L:

Lấy chính xác 2 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ (5mgCr/L) chuyển vào bình định mức 25 mL, thêm ~10 mL nước cất, thêm tiếp 0,5 mL H_3PO_4 (80%) để điều chỉnh pH = 1,5 ÷ 2,0, cuối cùng thêm 0,2 mL dung dịch thuốc thử DPCI, lắc đều, định mức đến vạch. Đo độ hấp thụ quang A của dung dịch màu trong khoảng thời gian $t = 0 \div 60$ phút. Từ kết quả thu được, tìm được khoảng thời gian tối ưu ứng với giá trị độ hấp thụ quang A lớn và ổn định nhất.

2.2.2.4. Khảo sát chọn bước sóng hấp thụ tối ưu

a. Đo phổ hấp thụ của 01 dung dịch phức màu ($C_{Cr} = 0,4$ mg/L)

Chuẩn bị 1 dung dịch màu có nồng độ C = 0,4 mg Cr/L: Hút 2mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ (5 mgCr/L) chuyển vào bình định mức 25 mL, thêm nước cất đến ~10 mL, thêm tiếp 0,5mL H_3PO_4 (80%) để điều chỉnh pH = 1,5 ÷ 2,0, sau cùng thêm 0,2 mL dung dịch thuốc thử DPCI, lắc đều, định mức đến vạch,. Đợi màu phát triển trong thời gian tối ưu $t = 20$ phút, quét phổ hấp thụ của dung dịch phức màu trong khoảng bước sóng $\lambda = 400 \div 620$ nm với dung dịch so sánh được chuẩn bị tương tự, nhưng không chứa Cr. Từ kết quả phổ hấp thụ thu được, ta tìm được giá trị bước sóng hấp thụ cực đại λ_{max} ứng với giá trị A_{max} .

b. Đo phổ hấp thụ của 03 dung dịch phức màu ($C_{Cr} = 0,05; 0,30; 0,60$ mg/L)

Chuẩn bị 03 bình định mức dung tích 25 mL, lần lượt hút vào mỗi bình các thể tích dung dịch Cr(VI) 5 mg/L khác nhau: 0,25; 1,5; 3,0 mL, thêm nước cất vào mỗi bình đến ~ 10 mL. Thêm tiếp vào mỗi bình 0,5 mL H_3PO_4 (80%) để điều chỉnh pH trong các bình đạt giá trị tối ưu đã chọn (pH ~ 1,5 ÷ 2,0), thêm vào các bình các thể tích thuốc thử DPCI (đảm bảo tỉ lệ V_{TT}/V_{Cr} tối ưu), lắc đều, định mức đến vạch. Đợi màu phát triển ổn định trong khoảng thời gian tối ưu 20 phút, quét phổ của các dung dịch màu trên máy UV-Vis Biochrom S60 trong khoảng bước sóng $\lambda = 400 \div 620$ nm, dung dịch so sánh được chuẩn bị tương tự, nhưng không chứa Cr. Kết quả thu được phổ hấp thụ của 03 dung dịch. So sánh các giá trị λ_{max} của các phổ ở các nồng độ khác nhau. Nếu chúng có cực đại hấp thụ ở cùng một bước sóng, chứng tỏ hợp chất màu bền, ổn định và có thành phần các cấu tử trong phản ứng đúng bằng quan hệ tỉ lượng. Đó là bước sóng thực nghiệm tối ưu, được sử dụng cho các phép đo tiếp theo [29].

2.2.3. Xây dựng đường chuẩn

Chuẩn bị 7 bình định mức 25 mL, thêm vào mỗi bình các thể tích dung dịch $K_2Cr_2O_7$ chuẩn (5 mgCr/L) khác nhau từ 0,05 ÷ 5,00 mL, thêm nước cất vào mỗi bình đến thể tích ~ 10 mL. Thêm tiếp vào mỗi bình 0,5mL H_3PO_4 (80%) để điều chỉnh pH của các dung dịch trong các bình về giá trị tối ưu (pH = 1,5 ÷ 2,0). Thêm vào các bình các thể tích thuốc thử DPCI (đảm bảo tỉ lệ V_{TT}/V_{Cr} tối ưu), lắc đều, định mức đến vạch. Độ màu phát triển ổn định trong khoảng thời gian 20 phút, đo độ hấp thụ quang A của loạt dung dịch màu trên máy UV-Vis Biochrom S60 ở bước sóng tối ưu ($\lambda \sim 541$ nm), dung dịch so sánh được chuẩn bị tương tự, nhưng không chứa Cr. Đường chuẩn sẽ tự động thiết lập, có dạng $y = bx + a$.

Sau khi lập đường chuẩn xong, cần đánh giá giới hạn chấp nhận của đường chuẩn dựa vào:

- Hệ số tương quan R^2 : Hệ số tương quan của đường chuẩn phải thỏa mãn biểu thức: $0,99 \leq R^2 \leq 1$ [42].
- Độ chệch các điểm nồng độ khi xây dựng đường chuẩn.

Dựa vào phương trình đường chuẩn và nồng độ chuẩn (C_c), tính lại nồng độ của các điểm chuẩn khi xây dựng đường chuẩn (C_{ti}), từ đó tính độ chệch các điểm nồng độ theo công thức CT1.9 [42]:

Theo quy định của nhiều tổ chức của Mỹ, Canada, châu Âu, giá trị độ chệch phải đảm bảo $\Delta \leq \pm 15\%$ cho tất cả các nồng độ, riêng ở nồng độ tại LOQ có thể chấp nhận $\Delta = \pm 20\%$ [42].

2.2.4. Xác định giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

Chuẩn bị 1 dung dịch màu có nồng độ $C_{Cr(VI)} = 0,04$ mg/L trong bình định mức 25 mL: Hút chính xác 2 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ (0,5 mg Cr/L), thêm nước cất đến ~ 10 mL, thêm 0,5 mL H_3PO_4 80% để điều chỉnh pH về giá trị tối ưu (pH = 1,5 ÷ 2,0), thêm tiếp 0,2 mL dung dịch thuốc thử DPCI, lắc đều, định mức đến vạch. Độ màu phát triển ổn định trong thời gian 20 phút, đo độ hấp thụ quang A của dung dịch màu ở $\lambda_{tối\ ưu} = 541$ nm. Từ giá trị độ hấp thụ quang A tính được nồng độ C_{Cr} dựa vào phương trình đường chuẩn.

Tiến hành lặp lại 10 lần, thu được 10 giá trị dãy nồng độ, từ đó tính độ lệch chuẩn SD theo CT2 và các giá trị LOD, LOQ theo CT1.3 và CT1.4. Sau khi tính được giá trị LOD cần đánh giá lại kết quả thông qua hệ số H_R theo CT1.5.

Cũng có thể tính các giá trị LOD và LOQ dựa vào đường chuẩn theo các công thức CT1.6 và CT1.7.

2.2.5. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp bằng độ chụm và độ đúng

Để đánh giá độ tin cậy của đường chuẩn, cần phải đồng thời xác định độ chụm và độ đúng.

2.2.5.1. Xác định độ chụm

Chuẩn bị 1 dung dịch màu trong bình định mức 25 mL, có nồng độ $C_{Cr(VI)} = 0,04$ mg/L, tạo màu và đo độ hấp thụ quang A tương tự như khi xây dựng đường chuẩn. Lặp lại thí nghiệm 10 lần. Tính giá trị trung bình \bar{X} , độ lệch chuẩn SD và tính sai số tương đối RSD% theo công thức CT1.8. Đối chiếu với giá trị sai số cho phép của tổ chức AOAC để đánh giá độ chụm.

2.2.5.2. Xác định độ đúng bằng phân tích mẫu kiểm tra (QC)

Chuẩn bị 03 dung dịch màu nồng độ tương ứng: 0,1; 0,4 và 0,8 mgCr/L như khi chuẩn bị để xây dựng đường chuẩn. Ở mỗi nồng độ đều tiến hành đo lặp 04 lần [42]. Tính độ chệch bias theo công thức CT1.9 để đánh giá độ đúng.

2.2.6. Đánh giá độ tin cậy bằng phương pháp phân tích đôi chiếu

Lấy mẫu nước tại vị trí N₃, tại đoạn 2 (BC) khu vực cầu Hà Đông, tiến hành phân tích song song bằng 2 phương pháp (UV-Vis mới xây dựng và phương pháp đôi chiếu ICP-MS), mỗi phương pháp đều tiến hành đo lặp 10 lần. Dựa vào chuẩn F (Fisher) và chuẩn t (Student) đánh giá độ tin cậy của phương pháp mới xây dựng.

2.3. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH OXI HÓA Cr(III) VÀ LOẠI ION CẢN

Cr tồn tại trong nước chủ yếu dưới dạng Cr(III) và Cr(VI), còn trong nông sản (rau hay gạo), Cr tồn tại chủ yếu trong các hợp chất hữu cơ, phần lớn ở dạng Cr(III) [59], [90], [110]. Khi vô cơ hóa mẫu bằng phương pháp nung, các hợp chất hữu cơ đã chuyển gần như hoàn toàn về dạng Cr(III). Để xác định hàm lượng tổng Cr trong các mẫu bằng phương pháp trắc quang phổ hấp thụ UV-Vis, cần phải tiến hành oxi hóa Cr(III) thành Cr(VI) và loại bỏ các yếu tố cản trở.

Các ion gây ảnh hưởng cản trở chủ yếu là của Fe và Mn, vì thế cần phải loại bỏ. Để đồng thời loại bỏ ion cản và oxi hóa Cr(III) lên Cr(VI), cần tập trung tiến hành khảo sát theo phương pháp sau đây:

2.3.1. Oxi hóa Cr(III) bằng hỗn hợp $(NH_4)_2S_2O_8/AgNO_3$ và $H_2O_2/NaOH$

Nội dung của phương pháp là tiến hành oxi hóa 02 giai đoạn: sử dụng hỗn hợp oxi hóa $(NH_4)_2S_2O_8/AgNO_3$ và $H_2O_2/NaOH$ để oxi hóa Cr(III) lên Cr(VI) đồng thời loại bỏ các ion cản.

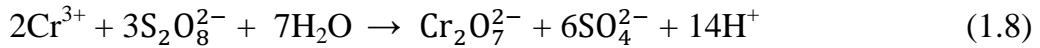
2.3.1.1. Oxi hóa và loại bỏ ion cản

Lấy 0,25 mL dung dịch Cr^{3+} (5 mg Cr/L) vào cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 50 mL, thêm 0,5 mL dung dịch Mn^{2+} (5 mg Mn/L) và 0,5 mL Fe^{2+} (5 mg Fe/L),

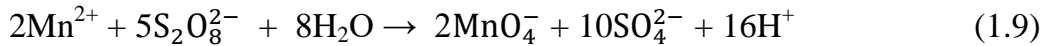
pha loãng bằng nước cất đến ~ 10 mL. Đảm bảo nồng độ ion cản Mn^{2+} và Fe^{2+} đều gấp đôi nồng độ của $Cr(III)$.

- *Giai đoạn 1.* Oxi hóa trong môi trường axit sử dụng hỗn hợp $(NH_4)_2S_2O_8/AgNO_3$:

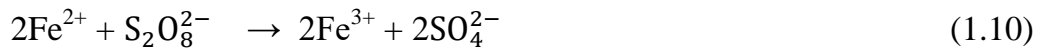
Điều chỉnh dung dịch về giá trị pH_{tur} bằng axit HNO_3 đặc, đun sôi nhẹ, thêm 1 mL dung dịch $AgNO_3$ 0,1M (đến dư), thêm tiếp ~ 2,5 mL dung dịch $(NH_4)_2S_2O_8$ 0,01 M, tiếp tục đun sôi nhẹ để duy trì phản ứng oxi hóa. Quan sát màu của dung dịch, nếu mẫu có ion Mn^{2+} hỗn hợp sẽ xuất hiện màu tím của ion MnO_4^- , đồng thời các ion kim loại có trong mẫu sẽ bị oxi hóa lên các mức oxi hóa cao nhất $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , Fe^{3+} [73] theo các phản ứng 1.8; 1.9 và 1.10.



$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^{\circ} = +1,33V; \quad E_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}^{\circ} = +2,01V \quad [144]$$



$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ} = +1,23V; \quad E_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}^{\circ} = +2,01V \quad [144]$$

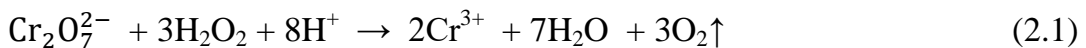


$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = +0,77V; \quad E_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}^{\circ} = +2,01V \quad [144]$$

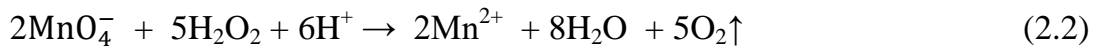
Đun sôi nhẹ thêm 05 phút để các phản ứng oxi hóa xảy ra hoàn toàn.

- *Giai đoạn 2.* Oxi hóa trong môi trường kiềm sử dụng H_2O_2 và $NaOH$:

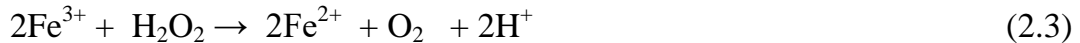
- Đầu tiên, thêm vào hỗn hợp ~ 1,5 ÷ 2,0 mL dung dịch H_2O_2 30% (đảm bảo đủ dư). Khi này các ion kim loại trong mẫu sẽ lại bị khử xuống các mức oxi hoá thấp: Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} theo các phản ứng (2.1; 2.2 và 2.3) [39].



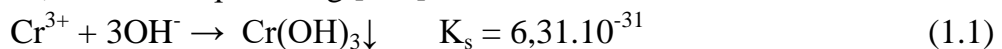
$$E_{O_2/H_2O_2}^{\circ} = +0,69V; \quad E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^{\circ} = +1,33V \quad [144]$$



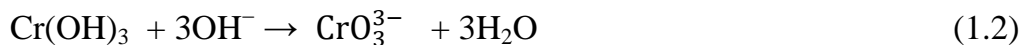
$$E_{O_2/H_2O_2}^{\circ} = +0,69V; \quad E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ} = +1,51V \quad [144]$$



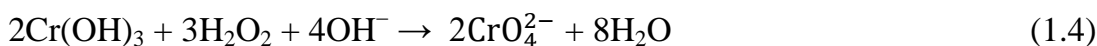
- Sau đó thêm ~ 2,5 ÷ 5,0 mL dung dịch $NaOH$ 8M để kiềm hóa, quan sát thấy dung dịch sủi bọt và thoát khí mạnh, đồng thời xuất hiện kết tủa màu đen. Vì trong môi trường kiềm, nên có các phản ứng [144]:



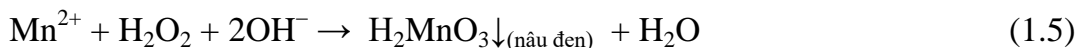
Kết tủa $Cr(OH)_3$ là hidroxit lưỡng tính, sẽ tan trong kiềm dư tạo thành CrO_3^{3-} [33] theo phản ứng 1.2 và 1.3:



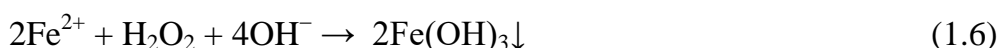
Tất cả đều bị oxi hóa theo các phản ứng 1.4, 1.5 và 1.6:



$$E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = +1,77\text{V}; \quad E_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3}^\circ = -0,13\text{V} \quad [144]$$



$$E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = +1,77\text{V}; \quad E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^\circ = +1,23\text{V} \quad [144]$$



Kết quả là: ion Mn^{2+} và Fe^{3+} bị tách dưới dạng kết tủa $\text{H}_2\text{MnO}_3\downarrow$ và $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ theo phản ứng (1.5 và 1.6) còn $\text{Cr}(\text{III})$ được oxi hóa thành dạng CrO_4^{2-} theo phản ứng (1.4) và tồn tại trong dung dịch. Các phản ứng từ 2.1 ÷ 2.3 và 1.1 ÷ 1.6 xảy ra dễ dàng do thế oxi hóa khử của các cặp [144]:

Đợi đến khi thoát hết bọt khí, lọc và loại bỏ kết tủa. Điều chỉnh dung dịch về pH ~1,5 ÷ 2,0 bằng cách thêm từng giọt axit HNO_3 , lúc này CrO_4^{2-} trong dung dịch chuyển về dạng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Khi thêm thuốc thử DPCI, nếu có $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sẽ xuất hiện phổ đặc trưng của phức màu hấp thụ tại $\lambda_{\text{max}} = 541 \text{ nm}$.

2.3.1.2. Đánh giá quá trình oxi hóa và loại bỏ ion cản

Thêm vào phần dung dịch thu được ở trên ~ 0,25 mL dung dịch thuốc thử DPCI, lắc đều, để yên trong thời gian 10 ÷ 20 phút, quan sát màu của dung dịch và quét phổ để tìm bước sóng cực đại nếu có.

2.3.2. Nghiên cứu xây dựng quy trình thực nghiệm

2.3.2.1. Đánh giá độ đúng của quy trình thực nghiệm

Trên cơ sở nghiên cứu quá trình oxi hóa như mục 2.3.1 và kết quả thu được trình bày trong mục 3.2.1 đã đưa ra sơ đồ quy trình thực nghiệm phân tích mẫu trình bày trên hình 3.11 và hình 3.12, cần đánh giá độ đúng của quy trình thực nghiệm.

Tiến hành chuẩn bị các thực nghiệm sau: chuẩn bị 03 dung dịch trắng thêm chuẩn ở 03 mức nồng độ, các dung dịch đều thêm các ion cản Mn^{2+} và Fe^{2+} (đảm bảo nồng độ các ion cản đều lớn hơn 2 lần nồng độ của Cr):

- *Dung dịch 1*: Lấy 0,25 mL dung dịch Cr^{3+} (5 mg Cr/L) vào cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 50 mL, thêm 0,5 mL dung dịch Mn^{2+} (5 mg Mn/L) và 0,5 mL Fe^{2+} (5 mg Fe/L), pha loãng bằng nước cất đến ~ 10 mL.

- *Dung dịch 2*: Lấy 1,0 mL dung dịch Cr^{3+} (5 mg Cr/L) vào cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 50 mL, thêm 2,0 mL dung dịch Mn^{2+} (5 mg Mn/L) và 2,0 mL Fe^{2+} (5mg Fe/L), pha loãng bằng nước cất đến ~ 10 mL.

- *Dung dịch 3*: Lấy 4,0 mL dung dịch Cr^{3+} (5 mg Cr/L) vào cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 50 mL, thêm 8,0 mL dung dịch Mn^{2+} (5 mg Mn/L) và 8,0 mL Fe^{2+} (5 mg Fe/L).

Đun nóng các dung dịch, thêm 1 ÷ 2 mL dung dịch AgNO_3 0,1M (đủ dư), thêm tiếp ~2,5 ÷ 4,0 mL dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, đun sôi nhẹ, quan sát màu của dung dịch. Thêm tiếp vào các cốc khoảng 1÷3 mL dung dịch H_2O_2 30% đủ dư và 2,5 ÷ 4,0 mL dung dịch NaOH 8M đủ kiềm hóa, quan sát sự sủi bọt và kết tủa màu đen xuất hiện, tiếp tục đun sôi nhẹ đến khi hết bọt khí, lọc loại bỏ kết tủa. Chuyển toàn bộ dung dịch nước lọc và nước rửa vào bình định mức 25 mL, thêm từng giọt dung dịch HNO_3 đặc điều chỉnh về pH_{tr} , thêm 0,1 ÷ 0,5 mL dung dịch thuốc thử DPCI, lắc đều, định mức đến vạch. Đo độ hấp thụ quang A ở t_{tr} . Tiến hành lặp lại 04 lần, tính nồng độ trung bình và đánh giá độ đúng bằng cách xác định độ thu hồi [42].

2.3.2.2. Quy trình oxi hóa Cr(III) lên Cr(VI) và phản ứng tạo màu

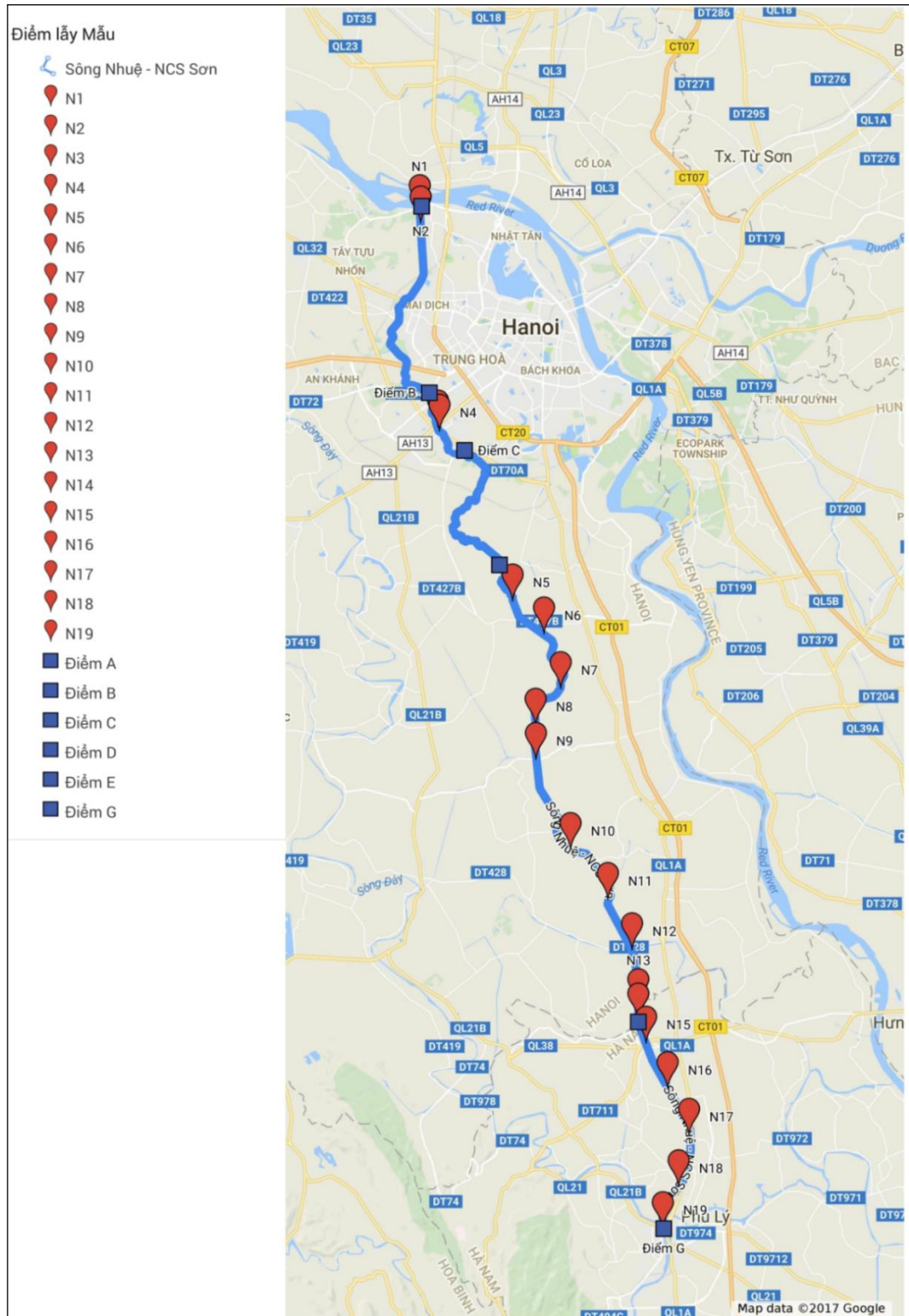
Sau khi đã xử lý mẫu như mục 2.5.2 thu được các dung dịch mẫu (mẫu nước N_x , mẫu rau trong bình định mức V_R^0 , mẫu gạo trong bình định mức V_G^0).

Dùng pipet hút chính xác v^0 mL mẫu (thường $v^0 = 2 \div 5$ mL) chuyển vào cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 100 mL, pha loãng bằng nước cất đến thể tích ~ 10 mL. Đun nóng dung dịch, thêm 1 ÷ 2 mL dung dịch AgNO_3 0,1M (đủ dư), thêm tiếp ~2,5 ÷ 4 mL dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, đun sôi nhẹ, quan sát màu của dung dịch. Thêm tiếp vào các cốc khoảng 1÷3 mL dung dịch H_2O_2 30% đủ dư và 2,5 ÷ 4 mL dung dịch NaOH 8M đủ kiềm hóa, quan sát sự sủi bọt và kết tủa màu đen xuất hiện, tiếp tục đun sôi nhẹ đến khi hết bọt khí, lọc loại bỏ kết tủa. Chuyển toàn bộ dung dịch nước lọc và nước rửa vào bình định mức 25 mL, thêm từng giọt dung dịch HNO_3 đặc để điều chỉnh về pH_{tr} , thêm 0,1 ÷ 0,5 mL dung dịch thuốc thử DPCI, lắc đều, định mức đến vạch. Đo độ hấp thụ quang A ở t_{tr} .

2.4. ĐỊA ĐIỂM LẤY MẪU MÔI TRƯỜNG

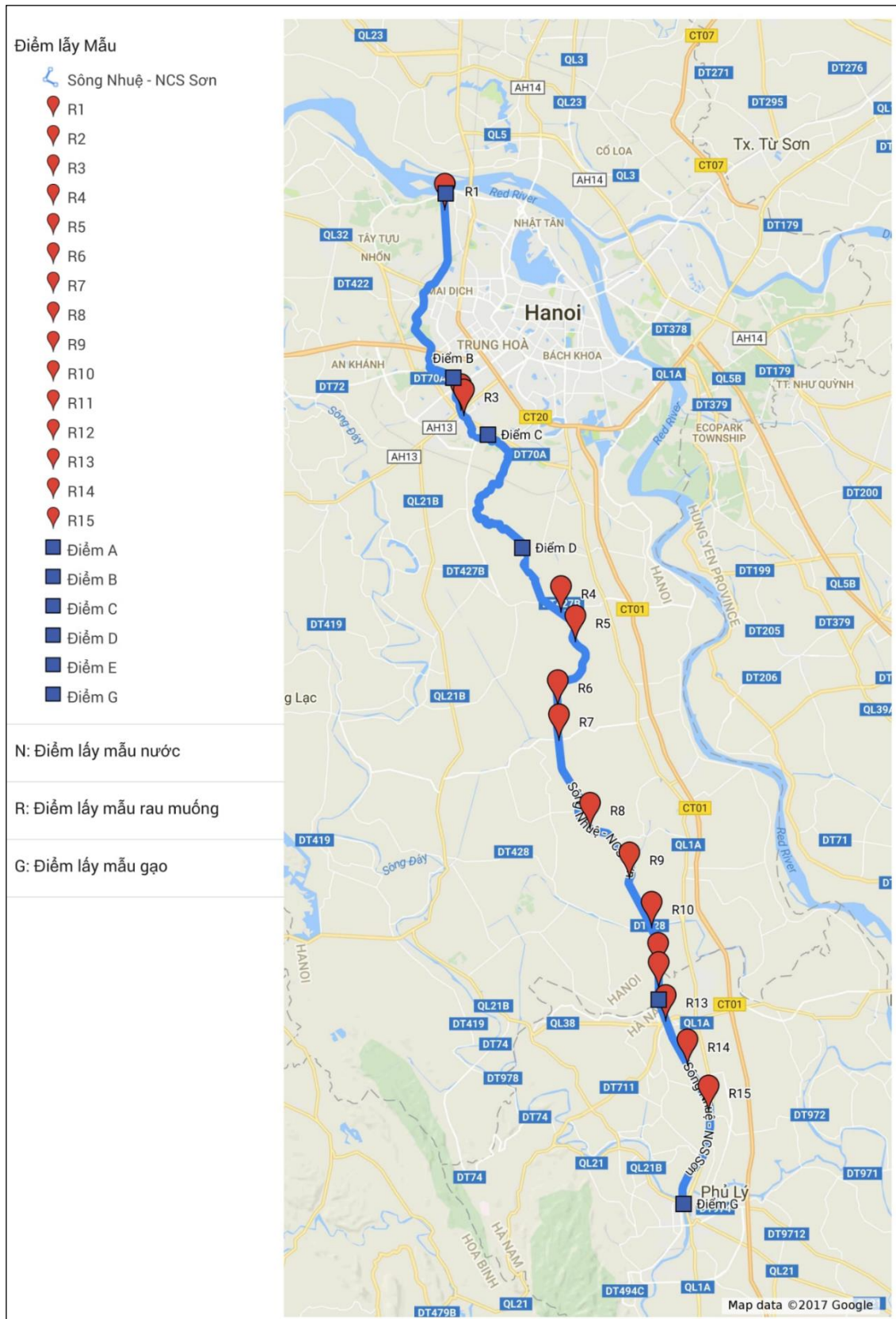
2.4.1. Bản đồ lấy mẫu

- Mẫu nước được khảo sát và lấy đại diện trên các đoạn, được biểu diễn trên bản đồ:



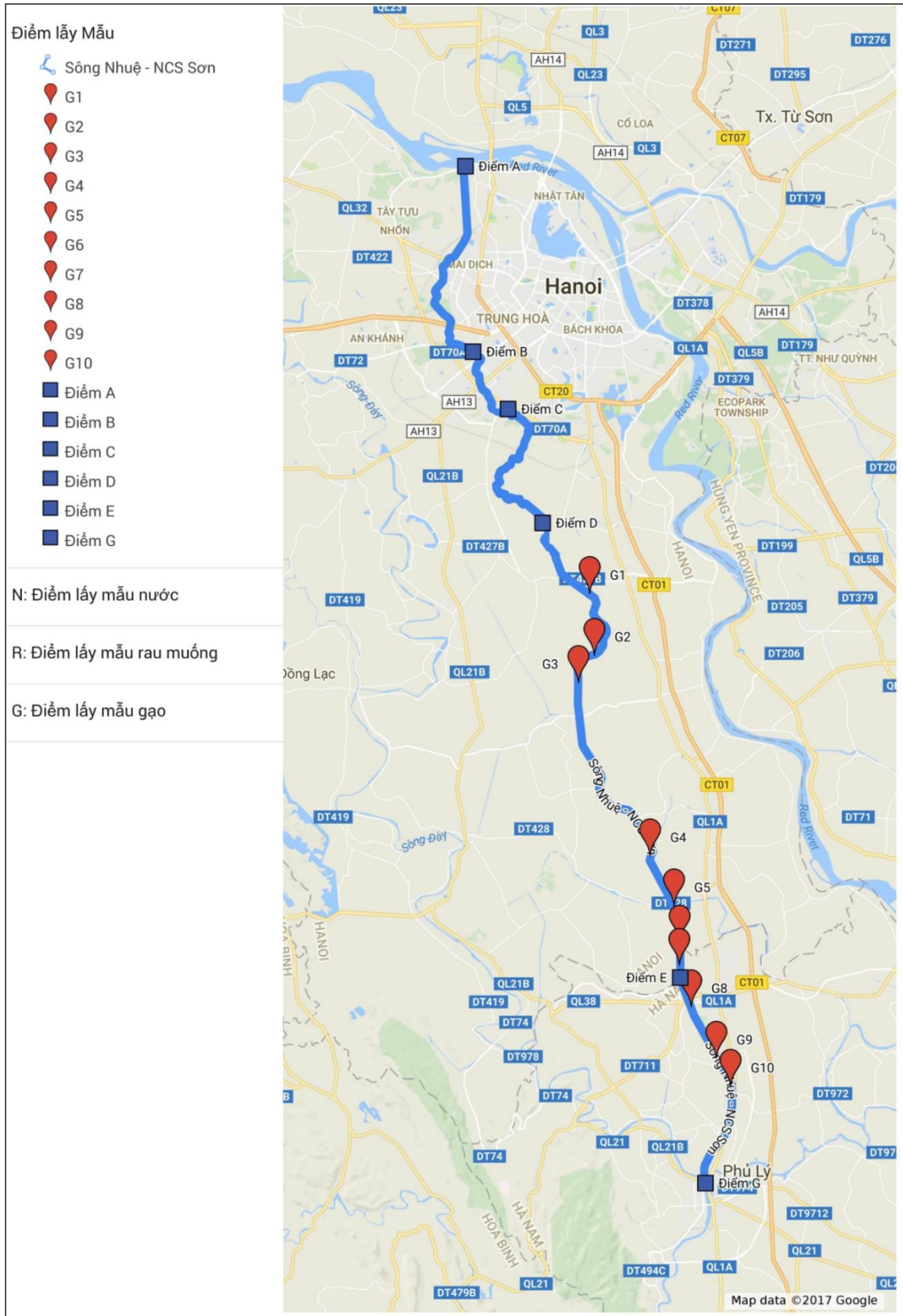
Hình 2.1. Sơ đồ 19 điểm lấy mẫu nước tại Sông Nhuệ

- Các điểm lấy mẫu rau được phân bố ở 4 đoạn, riêng đoạn CD hai bên bờ đều là nhà dân nên không có điểm lấy mẫu.



Hình 2.2. Sơ đồ 15 điểm lấy mẫu rau dọc Sông Nhuệ

- Mẫu gạo được lấy đoạn DE và EG do các đoạn AB, BC, CD không canh tác



Hình 2.3. Sơ đồ 10 điểm lấy mẫu gạo dọc Sông Nhuệ

2.4.2. Địa điểm lấy mẫu

Các mẫu được lấy tại các địa điểm xác định trong mỗi đoạn nhằm đảm bảo thu được kết quả phân tích có tính đặc trưng cho từng đoạn và cho cả dòng sông. Mẫu được lấy ở một bên hoặc cả hai bên bờ sông và được thực hiện phân tích trong 2 năm 2015 – 2016.

Trong mỗi địa điểm (có tọa độ xác định) có thể lấy mẫu ở nhiều vị trí khác nhau, nghĩa là cùng một địa điểm có thể lấy mẫu ở nhiều vị trí. Ở mỗi địa điểm đều lấy các mẫu nước, rau muống và gạo ở một số vị trí. Trộn các mẫu ở các vị trí khác nhau thu được mẫu hỗn hợp cho một địa điểm.

a. Đoạn 1 (AB):

Có chiều dài 14 km từ cống Liên Mạc - Quận Bắc Từ Liêm (*trình bày Phụ lục 13*). Các điểm lấy mẫu có tọa độ theo Bảng 2.1:

Bảng 2.1. Địa điểm lấy mẫu ở đoạn 1 (AB) trên dòng Sông Nhuệ

Địa điểm	Tọa độ	Mẫu lấy	Kí hiệu mẫu	Ghi chú
Cống Liên Mạc	21°05'22"N 105°46'14"E	Mẫu nước	N ₁	Xã Liên Mạc, Quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội
		Mẫu rau	R ₁	
Cống Chèm	21°05'00"N 105°46'16"E	Mẫu nước	N ₂	Xã Thụy Phương, Quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội

- Đoạn AB có một số cơ sở sản xuất và xả thải nổi bật:

+ *Lĩnh vực may mặc*: các làng nghề may Cổ Nhuế, công ty Dệt 8/3, công ty sản xuất thảm, chăn đệm Gia Cường.

+ *Lĩnh vực Cơ khí*: nhà máy Điện cơ Đông Ngạc, nhà máy Z157 + Z49, Viện thiết kế vũ khí, các công ty chế tạo cơ khí, tráng phủ kim loại Đức Dương, Phúc Hoàng, Thành Công, Gia Cường, Cty thiết bị inox D&B ...

+ *Lĩnh vực thực phẩm, dược phẩm, hóa chất*: làng bún Phú Đô, các công ty: Hóa dược Lacto Việt Nhật, hóa chất An Quân, Phân bón HN, hóa chất và thuốc BTVT Minh Khai, mỹ phẩm - chất tẩy rửa Chaveny...

+ *Lĩnh vực khác*: cụm công nghiệp vừa và nhỏ, nhà máy Cao su Hà Nội, Xí nghiệp chế biến rác Cầu Diễn, công ty in bao bì Anh Sơn, công ty sản xuất chế tác plastic Yifan, công ty thiết bị và dụng cụ quang học Imag ... các bệnh viện: Y học cổ truyền Bộ Công an, Y đa khoa cổ truyền HN, Thể thao VN.

b. Đoạn 2 (BC)

Có chiều dài 5,2 km, chảy qua Quận Hà Đông (xem Phụ lục 13). Các điểm lấy mẫu có tọa độ theo Bảng 2.2:

Bảng 2.2. Địa điểm lấy mẫu ở đoạn 2 (BC) trên dòng Sông Nhuệ

Địa điểm	Tọa độ	Mẫu lấy	Kí hiệu mẫu	Ghi chú
Cầu Hà Đông	20°58'12"N 105°46'54"E	Mẫu nước	N ₃	Phường Yết Kiêu, Quận Hà Đông, Hà Nội
		Mẫu rau	R ₂	
Cầu Trắng	20°58'19"N 105°46'51"E	Mẫu nước	N ₄	Đường Nhuệ Giang, Quận Hà Đông
		Mẫu rau	R ₃	

- Trong đoạn này có một số cơ sở xả thải đáng chú ý:

+ *Lĩnh vực may mặc*: Các làng nghề dệt, in thêu Ý La, La Nội, La Dương, Vạn Phúc, Dương Nội, Công ty Dệt Hà Đông... đáng chú ý là Công ty CP Thương mại Dệt may Tín Thành - xả nước thải chưa qua xử lý ra sông Nhuệ, nhiều lần bị phạt vi phạm xả thải không qua xử lí.

+ *Lĩnh vực Cơ khí*: các công ty: phụ tùng ô tô Thành Nam, cơ điện Thanh Tín, Cơ điện Sascom, thân vỏ ô tô Gia Lợi (P. Văn Quán Q. Hà Đông)... và cơ sở đáng chú ý đó là làng rèn Đa sĩ.

+ *Lĩnh vực thực phẩm, dược phẩm, hóa chất*: các công ty: Thảo dược xanh, Dược phẩm Naraphar, Hóa chất tinh khiết Phú La, hóa chất công nghệ cao D&T...

+ *Lĩnh vực khác*: các khu đô thị mới: Văn Quán, Mỗ Lao, Xa La, Văn Phú, Lê Trọng Tấn, Dương Nội, Park city... Các bệnh viện (BV): Quân y viện 103, viện Bông Quốc gia, Đa khoa Hà Đông, Mắt Hà Đông, Công an Hà Nội, Nhi Hà Nội

c. Đoạn 3 (CD)

Có chiều dài 11,8 km, thuộc vùng giáp danh ven đô, nhà cửa, cơ quan doanh nghiệp san sát hai bên bờ sông Nhuệ. Có nhiều làng nghề (trên 50 làng nghề) và cơ sở sản xuất; tiêu biểu như:

- *Lĩnh vực may mặc*: Làng nghề Dệt Triều Khúc; làng nghề khâu bóng thể thao Song Khê; dệt len Thanh Cao, may xuất khẩu Bích Hòa ...

- *Lĩnh vực Cơ khí*: các làng nghề cơ khí: Rùa Thượng, Gia Vĩnh, Từ Am, Dụ Tiên; Công ty cơ điện Mạnh Quang, Xí nghiệp cơ điện hóa chất- công ty CP cơ khí 75...

- *Lĩnh vực thực phẩm, dược phẩm, hóa chất*: Làng nghề miến, bánh đa Hữu Hà; làng nghề tương miến...

- *Lĩnh vực khác*: Các làng nghề: mộc Phú Thọ; Trường Xuân, Áng Phao, Động giã, Tiên lữ, Canh Hoạch; nghề nón: Tân Dân, Tân Tiến, Quang Trung, Liên Tân...

d. Đoạn 4 (DE)

- Có chiều dài 31 km (xem Phụ lục 13). Các điểm lấy mẫu có tọa độ theo Bảng 2.3:

Bảng 2.3. Địa điểm lấy mẫu ở đoạn 4 (DE) trên dòng Sông Nhuệ

Địa điểm	Tọa độ	Mẫu lấy	Kí hiệu mẫu	Ghi chú
Trạm bơm Hưng Hiền Tiêu	20° 52' 41,3''N 105° 49' 27,9''E	Mẫu nước	N ₅	Xã Tiên Phong, huyện Thường Tín
Thôn Chát Cầu (xóm D)	20° 51' 49,6''N 105° 50' 21,6''E	Mẫu nước	N ₆	Xã Tiên Phong, Huyện Thường Tín
		Mẫu rau	R ₄	
		mẫu gạo	G ₁	
Trạm bơm Tiên Phong	20° 51' 23,8''N 105° 50' 48,6''E	Mẫu rau	R ₅	Xã Tiên Phong, huyện Thường Tín
Thôn Vĩnh Bộ (gần UBND)	20° 50' 19,7''N 105° 51' 33,5''E	Mẫu nước	N ₇	Xã Nguyễn Trãi, huyện Thường Tín
		Mẫu gạo	G ₂	
Xã Nghiêm Xuyên	20° 48' 45''N 105° 50' 10''E	Mẫu nước	N ₈	Xã Nghiêm Xuyên, huyện Thường Tín
		Mẫu rau	R ₆	
		Mẫu gạo	G ₃	
Cầu Đồng Quan, Thôn Đồng Tiến	20° 45' 06''N 105° 51' 00''E	Mẫu nước	N ₉	Xã Phương Dục, huyện Phú Xuyên
		Mẫu rau	R ₇	
Làng Đồng Vinh	20° 44' 42''N 105° 51' 24''E	Mẫu nước	N ₁₀	Xã Chuyên Mỹ, huyện Phú Xuyên
		Mẫu rau	R ₈	
Thôn Hợp Thành	20° 43' 08''N 105° 52' 36''E	Mẫu nước	N ₁₁	Xã Chuyên Mỹ, huyện Phú Xuyên
		Mẫu rau	R ₉	
		Mẫu gạo	G ₄	
Cầu Cống Thần	20° 41' 36''N 105° 53' 27''E	Mẫu nước	N ₁₂	Xã Phú Yên, huyện Phú Xuyên
		Mẫu rau	R ₁₀	
		Mẫu gạo	G ₅	
Làng Đông Ngạc	20° 40' 29''N 105° 53' 43''E	Mẫu nước	N ₁₃	Xã Đông Lỗ, huyện Ứng Hòa
		Mẫu rau	R ₁₁	
		Mẫu gạo	G ₆	
Làng Thống Nhất	20° 39' 06'' 105° 53' 45''	Mẫu nước	N ₁₄	Xã Đông Lỗ, Huyện Ứng Hòa
		rau cạn	R ₁₂	
		Mẫu gạo	G ₇	

- Trong đoạn này có nhiều cơ sở xả thải đáng chú ý:

+ *Lĩnh vực may mặc*: chần gói Hiền Giang; các làng nghề thêu, dệt Văn Lãng, Đại Đồng, Chung; các làng nghề giấy da Thượng Yên, Giẽ Thượng, Giẽ Hạ; làng nghề bông vải sợi Trung Thượng...

+ *Lĩnh vực Cơ khí*: làng nghề rèn Vũ Ngoại

+ *Lĩnh vực khác*: các làng nghề: mộc Đồng Phố, Chanh Thôn, Hoa Đường...
khảm trai: Ứng Cử, Hạ, Mỹ Văn, Ngọ, Thượng, Bối Khê, Đồng Vinh, Cao Xá.

e. *Đoạn 5 (EG)*

- Có chiều dài 14 km (xem Phụ lục 13). Các điểm lấy mẫu có tọa độ theo Bảng 2.4:

Bảng 2.4. Địa điểm lấy mẫu ở đoạn 5 (EG) trên dòng Sông Nhuệ

Địa điểm	Tọa độ	Mẫu lấy	Kí hiệu mẫu	Ghi chú
Cầu Nhật Tựu	20°38'35" 105°53'56"	Mẫu nước	N ₁₅	xã Nhật Tựu, huyện Kim Bảng, tỉnh Hà Nam.
		Mẫu rau	R ₁₃	
		Mẫu gạo	G ₈	
Xóm Đông, thôn Thọ Lão	20°36'59" 105°54'46"	Mẫu nước	N ₁₆	xã Hoàng Tây, huyện Kim Bảng, tỉnh Hà Nam.
		Mẫu rau	R ₁₄	
		Mẫu gạo	G ₉	
Thôn Lão Cầu	20°35'35" 105°55'31"	Mẫu nước	N ₁₇	xã Tiên Tân, huyện Duy Tiên, Tỉnh Hà Nam.
		Mẫu rau	R ₁₅	
		Mẫu Gạo	G ₁₀	
Cống Lương Cỏ	20°33'50" 105°55'11"	Mẫu nước	N ₁₈	Tổ 7, P Quang Trung, TP Phủ Lý, Hà Nam.
Cầu Hồng Phú	20°32'28" 105°54'38"	Mẫu nước	N ₁₉	Ngã 3 sông Nhuệ, cầu Hồng Phú, Hà Nam

- *Đoạn EG có nhiều cơ sở xả thải như:*

+ Trong đoạn này điển hình có làng nghề: Dệt lụa Nha Xá, mây tre đan Ngọc Động, trồng Đọt Tam...

+ *Lĩnh vực cơ khí*: công ty sản xuất đồ mỹ ký First Young Products INC (KCN Đồng Văn, xả thải chứa kim loại nặng, nhiều lần bị cảnh sát môi trường xử phạt), công ty Cơ khí và dịch vụ Sơn Thủy, công ty cơ khí và tráng phủ kim loại TNM Vina, công ty sản xuất thiết bị và dụng cụ y tế ALC Pharmacy...

+ *Lĩnh vực thực phẩm, hóa chất*: Nhà máy Bia Phủ Lý, công ty sản xuất sơn, vecni, mực in CHC Đại Cường, công ty thực phẩm Kim Bảng...

+ *Lĩnh vực khác*: các khu công nghiệp: Đồng Văn I, II; Châu Sơn, Đồng Văn II, Khu công nghiệp Hòa Mạc: có nhiều công ty: đồ chơi Trường Thịnh, linh kiện điện tử SNK Vina, sinh học, sản xuất linh kiện điện tử Dong Shin Coil Vina...

2.5. LẤY MẪU, XỬ LÝ MẪU VÀ PHÂN TÍCH MẪU

2.5.1. Lấy mẫu

Đối tượng nghiên cứu của luận án là: mẫu nước Sông Nhuệ, mẫu rau muống và mẫu gạo ở một số địa điểm dọc tuyến sông Nhuệ.

- *Lấy mẫu nước*

- + Mẫu nước được lấy theo TCVN 6663-1: 2011. Lấy hai đợt trong 1 năm.
- + Thể tích lấy $\sim 1 \div 1,5$ lít mẫu hỗn hợp - phối trộn từ 2 hoặc 3 mẫu đơn ở các vị trí khác nhau (ven bờ và giữa dòng) của cùng một địa điểm.

- *Lấy mẫu rau muống*

- + Mẫu rau được lấy theo TCVN 9016:2011. Lấy hai đợt trong 1 năm.
- + Mẫu rau muống tươi được lấy trực tiếp từ ruộng, bãi rau ven sông sử dụng nước tưới sông Nhuệ.
- + Lấy lượng: $1,5 \div 2$ kg ngọn rau tươi (mẫu hỗn hợp). Mẫu hỗn hợp ngọn rau tươi cũng được thu hái từ một số vị trí khác nhau.

- *Lấy mẫu gạo*

- + Mẫu gạo được lấy theo TCVN 9706:2013 (ISO 711:1985). Lấy hai lần/năm.
- + Mẫu gạo được lấy từ nhà dân, đảm bảo gạo được thu hoạch đúng nơi trồng lúa tại địa điểm có sử dụng nước tưới sông Nhuệ. Cùng một giống lúa Bắc Thơm 7.
- + Lượng mẫu lấy $1 \div 2$ kg gạo, chứa trong túi polietilen.
- + Sấy khô, bảo quản trong bình hút ẩm.

2.5.2. Xử lý mẫu

a. Xử lý mẫu nước (theo TCVN 5993 : 1995 tương đương ISO 5667-3: 1985)

- Mẫu nước lấy trực tiếp từ sông Nhuệ thường đục, có màu.
- Lọc bằng giấy lọc băng xanh (số hiệu 390 của Đức) hoặc màng lọc $0,45 \mu\text{m}$ để loại bỏ các cặn lơ lửng, thu được nước lọc trong suốt (gọi là mẫu nước gốc – kí hiệu N_x có hàm lượng Cr là C_x^0 mg/L cần xác định).
- Đo pH và bảo quản mẫu.

b. Xử lý mẫu rau (theo TCVN 8118 : 2009 tương đương ISO 5516 : 1978)

- Xử lý sơ bộ mẫu rau: mẫu rau lấy về được xử lý ngay trong ngày (để đảm bảo tươi), nhặt, cắt và chia thành 2 phần:
 - + Phần ngọn rau, dài chừng $15 \div 25$ cm tương tự như sử dụng để ăn.
 - + Phần gốc, rễ rau (sau đây gọi chung là rễ rau).
- Rửa cẩn thận mẫu bằng nước máy đến sạch (tránh dập nát), sau đó được rửa lại bằng nước cất, để ráo nước và vẩy li tâm đến hết phần nước dư trên bề mặt, cân khối lượng tươi ban đầu (ngọn rau: m_{NR}^0 ; rễ rau: m_{RR}^0).
- Sấy mẫu ở nhiệt độ $90 \div 100$ °C đến khô kiệt, thu được phần còn lại gọi là chất khô, cân khối lượng chất khô (khối lượng chất khô ngọn rau kí hiệu là m_{NR} ; khối lượng chất khô rễ rau kí hiệu là m_{RR}).
- Bảo quản khô rau trong bình hút ẩm.

- Khi tiến hành phân tích; vô cơ hóa mẫu rau khô và chuyển về dạng dung dịch.

c. *Xử lý mẫu gạo* (theo TCVN 8118 : 2009 tương đương ISO 5516 : 1978)

- Sấy mẫu gạo: cân chính xác m_G^0 gạo thương phẩm, sấy ở nhiệt độ $90 \div 100^\circ\text{C}$ đến khô kiệt, thu được phần còn lại gọi là chất khô, cân khối lượng chất khô gạo (kí hiệu là m_G).

- Bảo quản chất khô gạo trong bình hút ẩm.

- Khi phân tích: vô cơ hóa mẫu gạo khô và chuyển về dạng dung dịch.

2.5.3. Phân tích mẫu

a. *Phân tích mẫu nước*

- Hút chính xác v^0 mL (thường $v^0 = 5 \div 10$ mL) mẫu nước N_x .

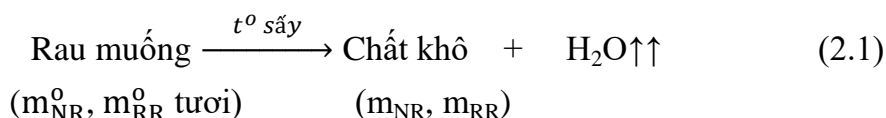
- Loại bỏ các chất cản và oxi hóa Cr(III) lên Cr(VI) như mục 2.3.3.

- Tạo phản ứng màu trong bình định mức $v = 25$ mL (tương tự như khi xây dựng đường chuẩn).

- Đo độ hấp thụ quang A_i , dựa vào phương trình đường chuẩn PT1, tính nồng độ, nếu quá nhỏ cần phải làm giàu mẫu.

b. *Phân tích mẫu rau*

- Sấy mẫu rau tươi theo sơ đồ:

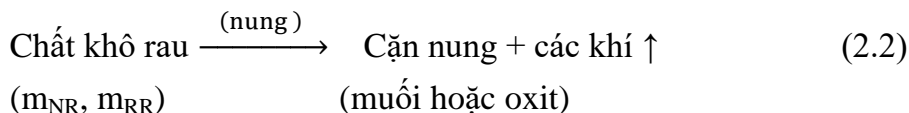


- Tính hàm lượng chất khô.

- Vô cơ hóa mẫu rau khô và chuyển về dạng dung dịch:

+ Cân chính xác một khối lượng chất khô (ngọn rau hoặc rễ rau khô), chuyển vào chén nung (thạch anh).

+ Nung ở nhiệt độ từ $300 \div 700^\circ\text{C}$ trong vòng 4h để chuyển hóa hoàn toàn Cr trong mẫu về dạng muối hoặc oxit. Sơ đồ nung:



+ Lấy chén nung ra khỏi lò, để nguội, thêm ~ 5 mL dung dịch axit HNO_3 10% để hòa tan mẫu, chuyển toàn bộ dung dịch (gồm cả nước rửa) vào bình định mức $V_R^0 = 50$ mL, định mức đến vạch bằng nước cất.

- Sau khi đã vô cơ hóa mẫu rau khô và chuyển thành dung dịch, tiến hành phân tích tương tự như mẫu nước:

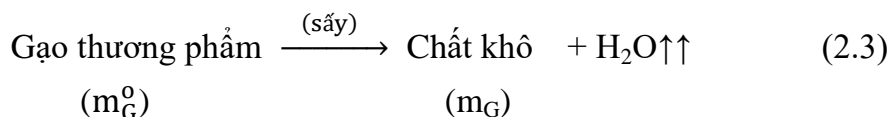
+ Hút chính xác v^0 mL dung dịch trong bình định mức V_R^0 mL (như trên)

+ Loại bỏ các chất cản và oxi hóa Cr(III) lên Cr(VI) như mục 2.3.3, tạo phản ứng màu trong bình định mức v mL tương tự như khi xây dựng đường chuẩn, đo độ hấp thụ quang A_i .

+ Tính nồng độ c_i (mg/L), từ đó tính hàm lượng Cr (x_{NR} và x_{RR}) trong 1 kg mẫu rau tươi ban đầu.

c. Phân tích mẫu gạo

- Sấy khô gạo theo sơ đồ:



- Bảo quản chất khô gạo trong bình hút ẩm, tính hàm lượng chất khô.

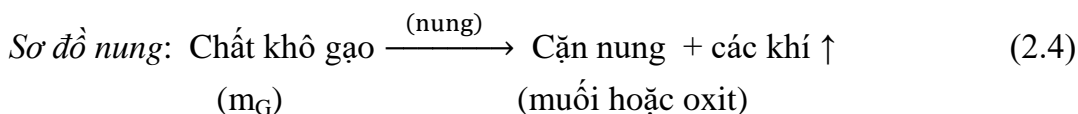
- Vô cơ hóa mẫu gạo khô và chuyển về dạng dung dịch.

+ Cân chính xác một khối lượng gạo khô, chuyển vào chén nung (thạch anh).

Thường $m_G = 5 \div 10$ g

+ Đun trên bếp điện đến khi hết khói hoàn toàn, mẫu chuyển về dạng cặn khô đen.

+ Nung (không đậy nắp trong lò nung) ở nhiệt độ khoảng $300 \div 700^\circ\text{C}$ trong vòng 4h để chuyển hoàn toàn cặn đen thành cặn nung (muối và oxit kim loại) màu trắng.



+ Lấy chén nung ra khỏi lò, để nguội, thêm $\sim 5 \div 7$ mL dung dịch HNO_3 10%, đun sôi nhẹ đến khi hòa tan hoàn toàn mẫu, thu được dung dịch trong suốt.

- Chuyển toàn bộ dung dịch (gồm cả nước rửa) vào bình định mức $V_G^0 = 50$ mL, định mức đến vạch bằng nước cất.

2.6. NGHIÊN CỨU SỰ TÍCH TỤ Cr TRONG RAU MUỐNG

Để thấy rõ quá trình hấp thu và tích lũy Cr trong rau muống cần nghiên cứu trong điều kiện phòng thí nghiệm, bằng các dung dịch nuôi biết trước nồng độ ở dạng Cr(III) và Cr(VI). Tiến hành nuôi 3 đợt độc lập, mỗi đợt đều được chuẩn bị nước nuôi và khối lượng rau nuôi có thành phần và khối lượng nhất định. Điều kiện nuôi cần đảm bảo về nhiệt độ, ánh sáng, thành phần các chất dinh dưỡng cần thiết tương tự như trên sông Nhuệ.

2.6.1. Nghiên cứu ảnh hưởng Cr(III) và Cr(VI) đến sự tích tụ

- *Chuẩn bị nước nuôi rau muống:* Nước nuôi rau muống được lấy trực tiếp từ sông Nhuệ, tại khu vực Cống Thần. Mỗi đợt lấy khoảng 350 lit, phân tích nồng độ tổng Cr ban đầu C_{Cr}^0 .

- *Chuẩn bị thùng nuôi rau muống*: Chuẩn bị 04 thùng nuôi rau, đều có dung tích ~ 80 lít. Các thùng nuôi là các thùng nhựa xếp được lót bằng polietilen để giữ nước và tránh trao đổi các chất trong dung dịch với bề mặt thùng, trình bày hình 2.5.



Hình 2.5. Hình ảnh các thùng nuôi rau trong phòng thí nghiệm

Lấy 75 lit nước nuôi (sử dụng ống đong 1 lit, có chia vạch) chuyển vào các thùng nuôi, có đánh dấu mức nước trên thành thùng. Mỗi đợt tiến hành song song gồm: hai thùng số 1 (chứa $75.2 = 150$ lit) được bổ sung thêm Cr(III) và hai thùng số 2 (cũng chứa $75.2 = 150$ lit) được bổ sung Cr(VI).

Bổ sung thêm Cr đến các nồng độ định trước, sử dụng muối tinh khiết $K_2Cr_2O_7$ và $Cr(NO_3)_3$. Các thùng số 1 chỉ bổ sung Cr(III) còn các thùng số 2 chỉ bổ sung Cr(VI).

- *Chuẩn bị rau muống*: Rau muống chọn thí nghiệm là loại rau muống nước, được lấy trực tiếp từ các ao hồ không bị ô nhiễm, phân tích nồng độ Cr trong ngọn và rễ. Khi tìm được nguồn rau không nhiễm Cr - rau được lấy về nuôi thả trong nước sạch 3 ngày, vớt ra để ráo nước tự nhiên, cắt bỏ các ngọn dài, chỉ bớt mầm non và gốc rễ.

- *Nuôi rau muống*: Cân khối lượng cây ban đầu (m) gồm cả thân và rễ đủ thả kín mặt nước thùng nuôi. Các thùng nuôi được đặt ở nơi thoáng, mát (tránh nhiệt độ cao), đủ ánh sáng và có che mưa (để đảm bảo thể tích nuôi ổn định). Trong quá trình nuôi, có sử dụng máy sục khí, nước trong thùng có thể bị bốc hơi, cần bổ sung bằng nước cất đến thể tích ban đầu.

- *Lấy mẫu phân tích*: Trong quá trình nuôi rau, khi phần ngọn đã phát triển dài $20 \div 25$ cm (thường $14 \div 15$ ngày), cắt thu lấy phần ngọn non và tách riêng phần gốc rễ, để ráo nước tự nhiên. Cân phần ngọn và phần gốc rễ, xử lý mẫu như mục 2.5.2 và phân tích mẫu như mục 2.6.2.

2.6.2. Nghiên cứu sự tích tụ Cr theo thời gian

Chọn một đám rau muống đã và đang sống tự nhiên trên mặt nước sông Nhuệ, ở một địa điểm tại khu vực cầu Nhật Tựu, theo dõi quá trình hấp thu và tích lũy Cr theo định kỳ. Trình bày hình 2.6.



Hình 2.6. Bãi rau sống tự nhiên nghiên cứu sự tích tụ Cr theo thời gian

- Chuẩn bị nuôi rau:

Cắt hết các ngọn dài, chỉ để mầm non. Theo dõi sự phát triển tự nhiên (độ dài của ngọn rau theo thời gian). Khi ngọn rau dài $20 \div 25$ cm, cắt ngọn và một phần gốc rễ đem về phân tích. Thực nghiệm được chuẩn bị như trình bày trong bảng 2.5

Bảng 2.5. Chuẩn bị nuôi rau tại sông Nhuệ và phân tích mẫu

STT	Thời gian (ngày)	Chiều dài ngọn rau (cm)	Nước (mgCr/L)	X_{NR} (mg Cr/kg ngọn rau tươi)	X_{RR} (mg Cr/kg rễ rau tươi)
1	0	Mầm nhú			
2	15	$20 \div 25$			
3	30	$20 \div 25$			
4	45	$20 \div 25$			
5	60	$20 \div 25$			

- Phân tích mẫu rau và nước sông:

Tiến hành lấy mẫu và xử lí mẫu như mục 2.5.2, phân tích hàm lượng Cr trong ngọn rau và rễ rau như mục 2.5.3; Song song với việc phân tích mẫu rau, cần phân tích hàm lượng Cr trong mẫu nước tại vị trí nuôi và ở cùng thời điểm.

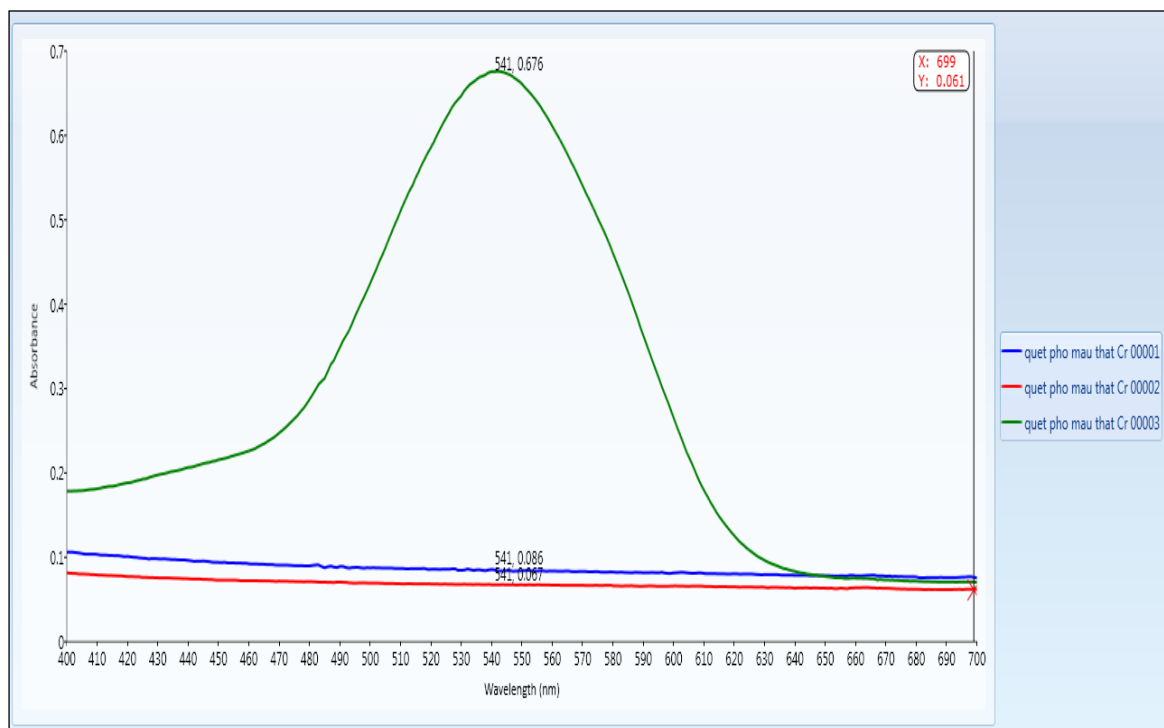
Dựa vào hàm lượng Cr trong các mẫu phân tích cho phép đánh giá khả năng hấp thu và tích lũy Cr trong ngọn rau, rễ rau và ảnh hưởng của nồng độ Cr trong nước đến sự tích lũy này.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. KẾT QUẢ KHẢO SÁT CÁC YẾU TỐ XÁC ĐỊNH Cr(VI) BẰNG DPCI

3.1.1. Phổ hấp thụ của hệ màu

Kết quả quét phổ hấp thụ của các dung dịch DD1, DD2, và DD3 trong dải bước sóng $\lambda = 400 \div 700\text{nm}$ được trình bày trên hình 3.1



Hình 3.1. Phổ hấp thụ của hệ màu (DD1, DD2, DD3)

Kết quả trên hình 3.1 cho thấy:

- DD1 chỉ chứa Cr(VI) dạng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ có màu da cam hấp thụ cực đại tại bước sóng 348 nm và DD2 chỉ chứa thuốc thử DPCI (không màu), đều không xuất hiện cực đại trong khoảng bước sóng khảo sát.
- DD3 chứa Cr(VI) và thuốc thử DPCI: có màu đỏ tím và xuất hiện cực đại hấp thụ ở bước sóng $\lambda \sim 541$ nm. Điều đó chứng tỏ trong DD3 có sự tạo phức màu giữa Cr(VI) và thuốc thử DPCI.

Kết quả khảo sát cũng khẳng định: việc dùng dư thuốc thử không ảnh hưởng đến phép phân tích.

3.1.2. Các điều kiện tối ưu cho phản ứng tạo phức màu giữa Cr(VI) và DPCI

3.1.2.1. Ảnh hưởng của pH

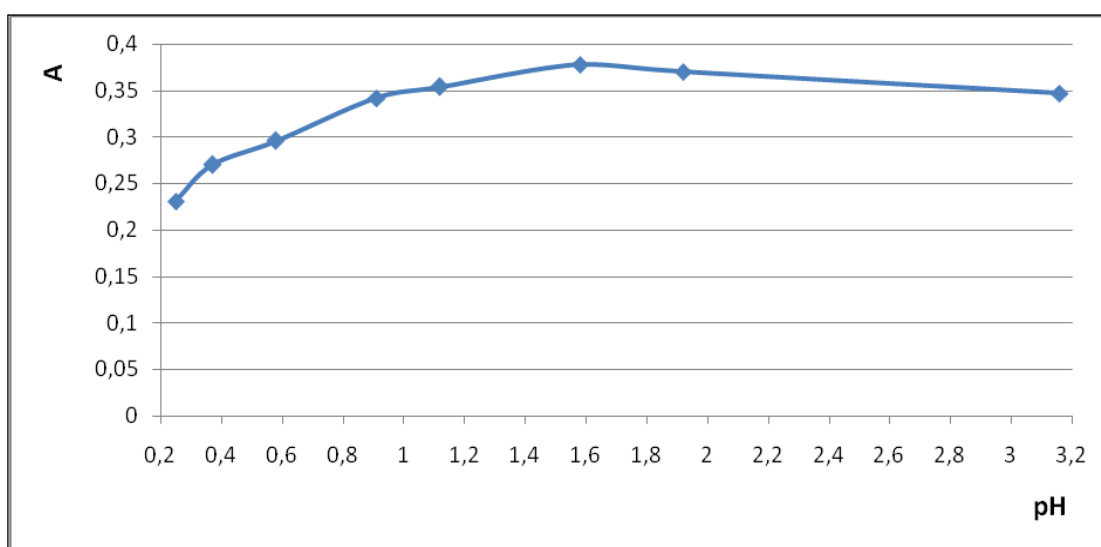
Kết quả đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch màu ở các giá trị pH khác nhau được trình bày trong bảng 3.1 và hình 3.2 (xem phụ lục 1).

Bảng 3.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo phức màu

(trong khoảng pH = 0,25 ÷ 3,16)

DD	$V_{\text{Cr}_2\text{O}_7(5\text{mgCr/L})}$ (mL)	$V_{\text{H}_3\text{PO}_4(80\%)}$ (mL)	$V_{\text{NaOH}1\text{M}}$ (mL)	V_{TT} (mL)	$V_{\text{Định mức}}$ (mL)	pH	A_{max}
1	2,00	11	/	0,5	25	0,25	0,231
2	2,00	7,0	/	0,5	25	0,37	0,270
3	2,00	4,0	/	0,5	25	0,58	0,296
4	2,00	0,5	/	0,5	25	0,91	0,342
5	2,00	0,1	/	0,5	25	1,12	0,354
6	2,00	0,1	0,9	0,5	25	1,58	0,378
7	2,00	0,1	1	0,5	25	1,92	0,370
8	2,00	0,1	1,2	0,5	25	3,16	0,347

Biểu diễn kết quả trên đồ thị hình 3.2:



Hình 3.2. Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang A vào pH (pH = 0,25 ÷ 3,16)

Kết quả trên bảng 3.1 và hình 3.2 cho thấy:

- Trong khoảng pH = 0,25 ÷ 1,12 độ hấp thụ quang A tăng dần, chưa ổn định.
- Trong khoảng pH = 1,12 ÷ 1,92 độ hấp thụ quang A lớn và ổn định nhất.
- Trong khoảng pH = 1,92 ÷ 3,16 độ hấp thụ quang A giảm dần.

Như vậy, phản ứng tạo phức màu hình thành tốt trong khoảng pH = 1,12 ÷ 1,92, tốt nhất trong khoảng pH = 1,58 ÷ 1,92. Trong các phép xác định tiếp theo, khoảng giá trị tối ưu được chọn là: pH_{tối ưu} = 1,50 ÷ 2,00.

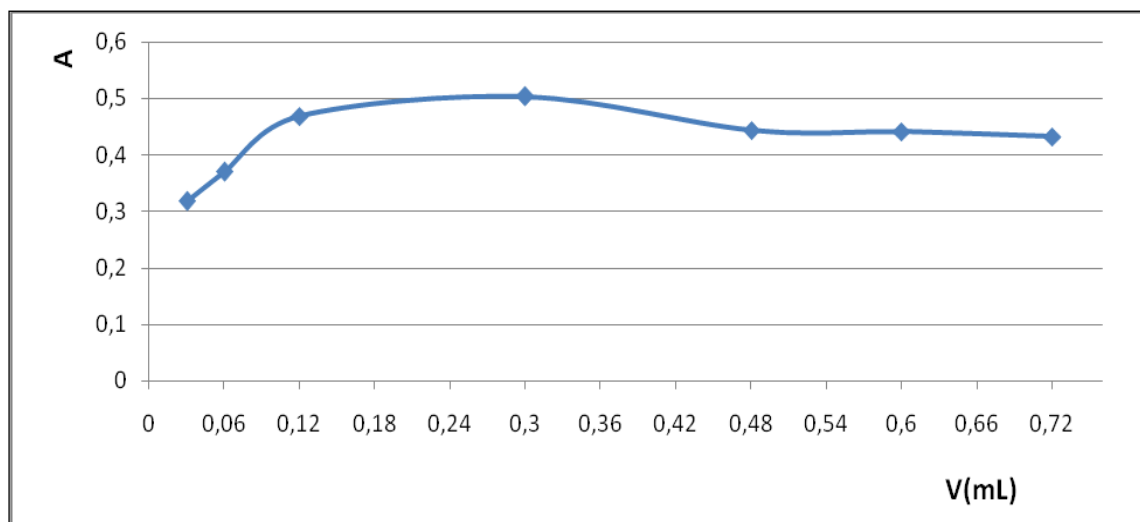
3.1.2.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ V_{TT}/V_{Cr}

Kết quả đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch phức màu (có cùng nồng độ $C_{Cr} = 0,60$ mg/L) được tạo thành ở các thể tích thuốc thử khác nhau được trình bày trong bảng 3.2 và hình 3.3. (xem phụ lục 2):

Bảng 3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ V_{TT}/V_{Cr}

ST T	$V_{Cr_2O_7(5mgCr/L)}$ (mL)	$V_{TT-0,0021M}$ (mL)	$V_{Định\ mức}$ (mL)	Tỉ lệ V_{TT}/V_{Cr}	Tỉ lệ mol $\frac{n_{DPCI}}{n_{Cr(VI)}}$	A (541nm)
1	3,0	0,03	25	0,03/3	0,22	0,318
2	3,0	0,06	25	0,06/3	0,44	0,370
3	3,0	0,12	25	0,12/3	0,88	0,469
4	3,0	0,30	25	0,30/3	2,19	0,504
5	3,0	0,48	25	0,48/3	3,50	0,444
6	3,0	0,60	25	0,60/3	4,38	0,441
7	3,0	0,72	25	0,72/3	5,23	0,432

Biểu diễn kết quả trên đồ thị hình 3.3:



Hình 3.3. Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang A vào thể tích thuốc thử

- Kết quả trên bảng 3.2 và hình 3.3, khi giữ cố định $V_{Cr(VI)} = 3$ mL cho thấy:
- Trong khoảng $V_{TT} = 0,03 \div 0,12$ mL độ hấp thụ quang A tăng, chưa ổn định.
- Trong khoảng $V_{TT} = 0,12 \div 0,30$ mL độ hấp thụ quang A lớn và khá ổn định.
- Trong khoảng $V_{TT} = 0,30 \div 0,72$ mL độ hấp thụ quang A giảm chút ít.

Như vậy, phản ứng tạo phức màu hình thành tốt trong khoảng thể tích thuốc thử: $V_{TT} = 0,12 \div 0,30$ mL Trong các thí nghiệm tiếp theo, thể tích thuốc thử được chọn $V_{TT} = V_{DPCI} = 0,3$ mL, hay tỉ lệ thể tích $\frac{V_{TT}}{V_{Cr}} = \frac{0,3\text{mL}}{3,0\text{mL}}$

(ứng với tỉ lệ mol $\frac{n_{DPCI}}{n_{Cr}} = \frac{6,3 \cdot 10^{-6}}{2,88 \cdot 10^{-6}} = \frac{2,19}{1} = 2,19$).

Do đó, với tỉ lệ mol $\frac{n_{DPCI}}{n_{Cr}} = 2,19$ đã đảm bảo đủ dư so với tỉ lệ mol lí

thuyết $\frac{n_{DPCI}}{n_{Cr}} = \frac{3}{2}$. Trong thực nghiệm phân tích khoảng tỉ lệ mol được chọn

nằm trong khoảng $\frac{n_{DPCI}}{n_{Cr}} = 1,5 \div 2,2$.

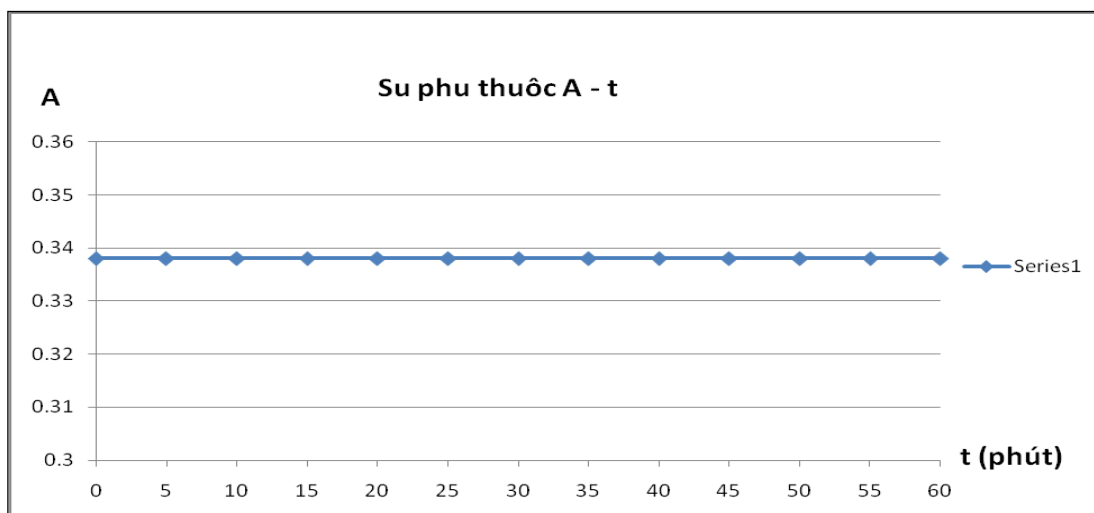
3.1.2.3. Ảnh hưởng của thời gian đến độ bền của phức màu

Kết quả khảo sát độ bền của phức màu vào thời gian được trình bày trên bảng 3.3 và hình 3.4 (xem phụ lục 3)

Bảng 3.3. Kết quả khảo sát độ bền của phức màu vào thời gian

STT	Thời gian (phút)	A (541nm)
1	0	0,338
2	5	0,338
3	10	0,338
4	15	0,338
5	20	0,338
6	25	0,338
7	30	0,338
8	35	0,338
9	40	0,338
10	45	0,338
11	50	0,338
12	55	0,338
13	60	0,338

Biểu diễn kết quả trên đồ thị hình 3.4:



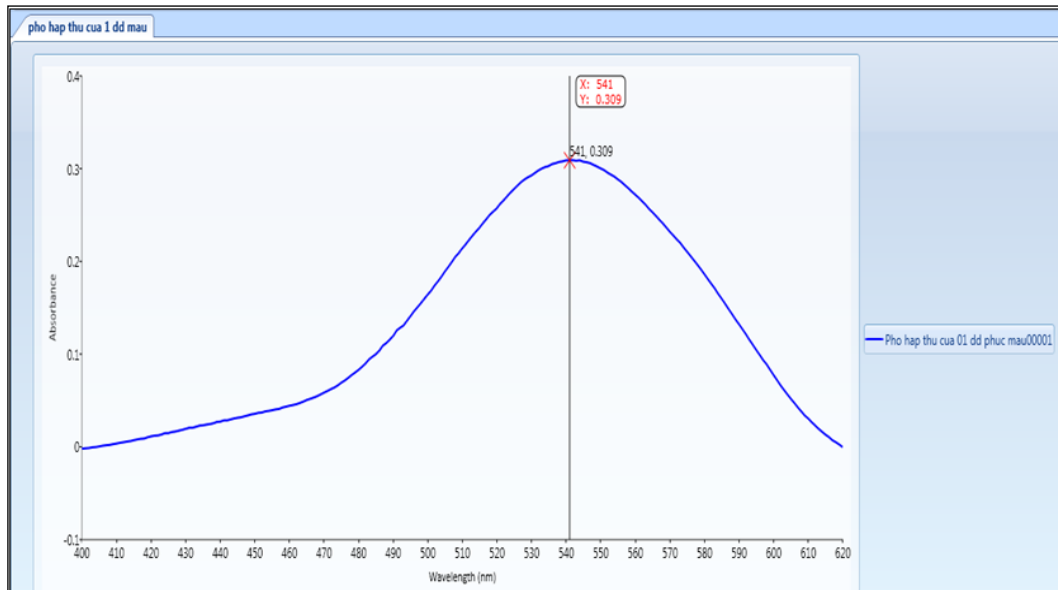
Hình 3.4. Ảnh hưởng của thời gian đến độ bền của phức màu

Kết quả trên bảng 3.3 và hình 3.4 cho thấy: Hợp chất màu bền trong suốt khoảng thời gian từ $t = 0 \div 60$ phút, trong khoảng thời gian này độ hấp thụ quang A rất ổn định. Trong các thực nghiệm tiếp theo, thời gian đo màu được chọn là: $t_{\text{tối ưu}} = 20$ phút, kể từ khi tạo phản ứng màu.

3.1.2.4. Phổ hấp thụ của phức màu

- Kết quả đo phổ hấp thụ của 01 dung dịch phức màu

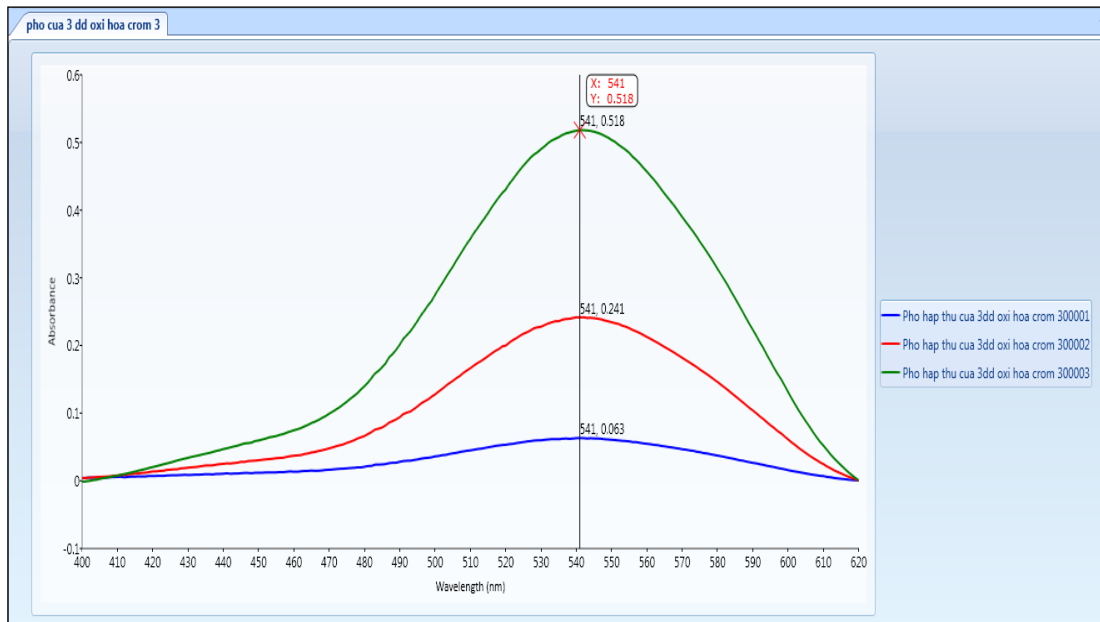
Kết quả đo phổ hấp thụ của 01 dung dịch phức màu ở nồng độ 0,4 mg Cr/L được trình bày trên hình 3.5 (xem phụ lục 4a).



Hình 3.5. Phổ hấp thụ của 01 dung dịch màu ($C_{Cr} = 0,4 \text{ mg/L}$)

- Kết quả đo phổ hấp thụ của loạt 03 dung dịch phức màu

Kết quả đo phổ hấp thụ của 03 dung dịch phức màu ở các nồng độ 0,05; 0,30 và 0,60 mgCr/L được trình bày trên hình 3.5b (xem phụ lục 4b).



Hình 3.6. Phổ hấp thụ của 03 dung dịch màu ($C_{Cr} = 0,05; 0,30; 0,60 \text{ mg/L}$)

Kết quả trên các hình 3.5 và 3.6 cho thấy: Các dung dịch phức màu có nồng độ khác nhau, nhưng đều hấp thụ cực đại ở cùng một giá trị bước sóng:

$\lambda_{\max} = 541 \text{ nm}$, chứng tỏ hợp chất màu bền, ổn định và có thành phần các cấu tử trong phản ứng đúng bằng quan hệ tỉ lệ lượng. Đó là bước sóng thực nghiệm tối ưu, được sử dụng cho các phép đo [17]. Từ đó cho phép chọn giá trị $\lambda_{\max} = 541 \text{ nm} = \lambda_{\text{tối ưu}}$ cho các thí nghiệm tiếp theo.

Tóm lại, các điều kiện tối ưu cho phản ứng tạo phức màu được chọn là:

- Khoảng pH tối ưu: $\text{pH}_{\text{tối ưu}} = 1,50 \div 2,00$.
- Khoảng tỉ lệ thuốc thử tối ưu: $\frac{n_{\text{DPCI}}}{n_{\text{Cr}}} = 1,5 \div 2,2$.
- Khoảng thời gian bền màu: $t = 0 \div 60$ phút, chọn thời gian đo: $t_{\text{tối ưu}} = 20$ phút.
- Bước sóng hấp thụ tối ưu: $\lambda_{\text{tối ưu}} = \lambda_{\max} = 541 \text{ nm}$.

Các điều kiện tối ưu này tương đối phù hợp với các kết quả nghiên cứu của các TLTK [63], [73], [81], [102], [118], ...

3.1.3. Kết quả xây dựng đường chuẩn

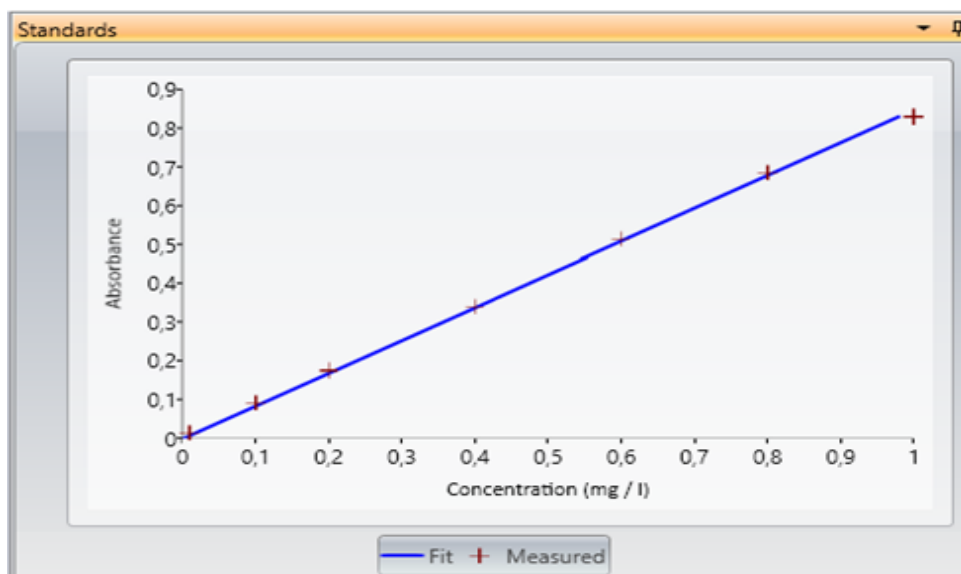
3.1.3.1. Xây dựng đường chuẩn

Tiến hành thực nghiệm như mục 2.2.3. Kết quả xây dựng đường chuẩn được trình bày trên bảng 3.4 và hình 3.7 (xem phụ lục 5a).

Bảng 3.4. Các dung dịch xây dựng đường chuẩn xác định hàm lượng Cr

STT	$V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} (5\text{mgCr/L})$ (mL)	V_{DPCI} (mL)	$V_{\text{Định mức}}$ (mL)	C_{Cr} mg/L	A (541 nm)
So sánh	0,00	0,5	25	0,00	0,00
1	0,05	0,5	25	0,01	0,015
2	0,50	0,5	25	0,10	0,091
3	1,00	0,5	25	0,20	0,174
4	2,00	0,5	25	0,40	0,339
5	3,00	0,5	25	0,60	0,515
6	4,00	0,5	25	0,80	0,686
7	5,00	0,5	25	1,00	0,829

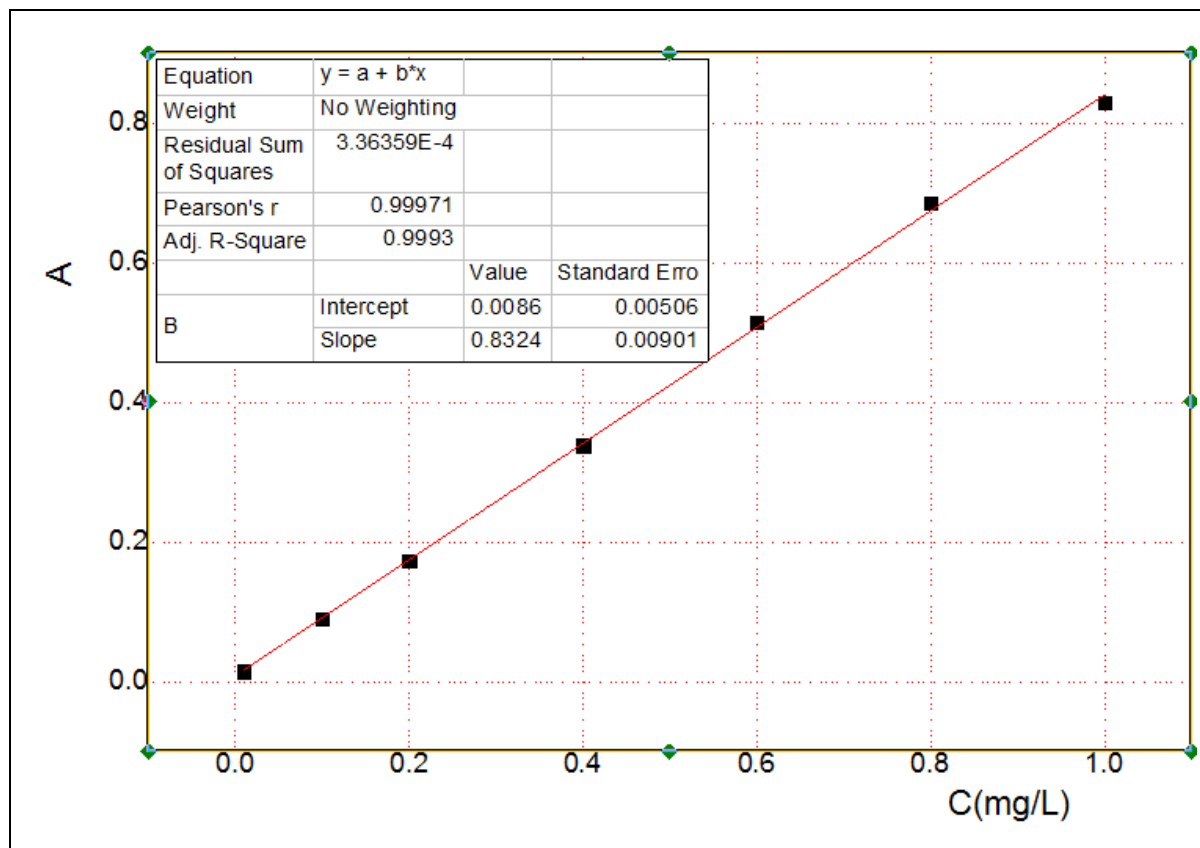
Đường chuẩn tự động thiết lập trên máy đo, biểu thị trên hình 3.7:



Hình 3.7. Đường chuẩn xác định hàm lượng Cr (tự động thiết lập)

Đồ thị trên hình 3.6a tuyến tính trong khoảng $0 \div 1,0$ mg/L, có hệ số tương quan $R^2 = 0,9991$, hoàn toàn thỏa mãn tiêu chuẩn $0,99 \leq R^2 \leq 1$ [42].

Xử lý thống kê đường chuẩn dạng $y = bx + a$ theo phần mềm Origin 8.5, kết quả được trình bày trên hình 3.6b.



Hình 3.8. Đường chuẩn xác định hàm lượng Cr (xử lý thống kê)

Từ đồ thị trên hình 3.8, thu được phương trình có dạng:

$$A = (b \pm S_b).C_{Cr} + (a \pm S_a) = (0,8324 \pm 0,00901).C_{Cr} + (0,0086 \pm 0,00506)$$

Với $S_b = 0,00901$, $S_a = 0,00506$ là sai số chưa tính đến khoảng tin cậy (CI) của phép đo, nghĩa là sai số cần phải tính đến các đại lượng thống kê: t_k^α phân bố student với độ tin cậy α và bậc tự do k (DF).

Chọn mức ý nghĩa $\alpha = 0,05$, hay xác suất: $p = 1 - \alpha = 0,95$. Khi đó bậc tự do $k = n - 2 = 5$, tra được hằng số Student: $t_{k=5}^{\alpha=0,05} = 2,571$

Tính được: $\varepsilon_b = S_b.t = 0,00901.2,571 = 0,023164 = 0,023$

$$\varepsilon_a = S_a.t = 0,00506.2,571 = 0,013009 = 0,013$$

Khi đó phương trình đường chuẩn có dạng:

$$A = (b \pm \varepsilon_b).C_{Cr} + (a \pm \varepsilon_a) = (0,8324 \pm 0,023).C_{Cr} + (0,009 \pm 0,013)$$

Do $\varepsilon_a = 0,013 > a = 0,009$ nên không có ý nghĩa thống kê, có thể $a \neq 0$ là do ngẫu nhiên. Vì vậy phải sử dụng phương trình ở dạng khuyết:

$$A = (0,8324 \pm 0,023).C_{Cr}$$

Do đó cần phải tính lại hệ số b và ε_b . Kết quả tính hồi qui thu được phương trình đường chuẩn khuyết như sau (trình bày phụ lục 5b):

$$A = (0,844509 \pm 0,006326.2,571) C_{Cr} = (0,844509 \pm 0,01626) C_{Cr}$$

$$\Rightarrow A = (0,84 \pm 0,02) C_{Cr} \quad (\text{PT1})$$

Phương trình PT1 có hệ số tương quan $R^2 = 0,9993$ tuyến tính trong khoảng: $C_{Cr} = 0,00 \div 1,0$ mg/L.

3.1.3.2. Đánh giá giới hạn chấp nhận của đường chuẩn

- Đánh giá hệ số hồi quy tuyến tính (R^2):

Hệ số hồi quy tuyến tính R^2 (hay hệ số tương quan) là chỉ tiêu đầu tiên để đánh giá giới hạn chấp nhận của một đường chuẩn, một đường chuẩn đạt yêu cầu phải thỏa mãn: $0,99 \leq R^2 \leq 1$ [42]. Rõ ràng với đường chuẩn đã xây dựng được có hệ số tương quan đảm bảo: $0,99 \leq R^2 = 0,9993 \leq 1$

- Tính độ chệch các điểm nồng độ khi xây dựng đường chuẩn:

Sử dụng phương trình đường chuẩn PT1 tính lại nồng độ C_{ti} tại bảng 3.4:

$$C_{ti} = \frac{A_i}{0,84 \pm 0,02}$$

- Với độ hấp thụ quang $A_1 = 0,015$, tính lại C_{t1} :

$$C_{t1} = \frac{A_1}{b \pm \varepsilon_b} = \frac{0,015}{0,84 \pm 0,02} = 0,0179$$

Độ chệch của điểm nồng độ 1 là:

$$\Delta_1 = \frac{C_{t1} - C_{c1}}{C_{c1}} \cdot 100 = \frac{0,0179 - 0,01}{0,01} \cdot 100 = 79\%$$

- Với độ hấp thụ quang $A_2 = 0,091$, tính lại C_{t2} :

$$C_{t2} = \frac{A_2}{b \pm \varepsilon_b} = \frac{0,091}{0,84 \pm 0,02} = 0,1058$$

Độ chệch của điểm nồng độ 2 là:

$$\Delta_2 = \frac{C_{t2} - C_{c2}}{C_{c2}} \cdot 100 = \frac{0,108 - 0,1}{0,1} \cdot 100 = 8,00\%$$

- Với độ hấp thụ quang $A_3 = 0,174$, tính lại C_{t3} :

$$C_{t3} = \frac{A_3}{b \pm \varepsilon_b} = \frac{0,174}{0,84 \pm 0,02} = 0,2071$$

Độ chệch của điểm nồng độ 3 là:

$$\Delta_3 = \frac{C_{t3} - C_{c3}}{C_{c3}} \cdot 100 = \frac{0,2071 - 0,2}{0,2} \cdot 100 = 3,55\%$$

- Với độ hấp thụ quang $A_4 = 0,339$, tính lại C_{t4} :

$$C_{t4} = \frac{A_4}{b \pm \varepsilon_b} = \frac{0,339}{0,84 \pm 0,02} = 0,4036$$

Độ chệch của điểm nồng độ 4 là:

$$\Delta_4 = \frac{C_{t4} - C_{c4}}{C_{c4}} \cdot 100 = \frac{0,4036 - 0,4}{0,4} \cdot 100 = 0,90\%$$

- Với độ hấp thụ quang $A_5 = 0,515$, tính lại C_{t5} :

$$C_{t5} = \frac{A_5}{b \pm \varepsilon_b} = \frac{0,515}{0,84 \pm 0,02} = 0,6131$$

Độ chệch của điểm nồng độ 5 là:

$$\Delta_5 = \frac{C_{t5} - C_{c5}}{C_{c5}} \cdot 100 = \frac{0,6131 - 0,6}{0,6} \cdot 100 = 2,18\%$$

- Với độ hấp thụ quang $A_6 = 0,686$, tính lại C_{t6} :

$$C_{t6} = \frac{A_6}{b \pm \varepsilon_b} = \frac{0,686}{0,84 \pm 0,02} = 0,8166$$

Độ chệch của điểm nồng độ 6 là:

$$\Delta_6 = \frac{C_{t6} - C_{c6}}{C_{c6}} \cdot 100 = \frac{0,8166 - 0,8}{0,8} \cdot 100 = 2,08\%$$

- Với độ hấp thụ quang $A_7 = 0,829$, tính lại C_{t7} :

$$C_{t7} = \frac{A_7}{b \pm \varepsilon_b} = \frac{0,829}{0,84 \pm 0,02} = 0,9869$$

Độ chệch của điểm nồng độ 7 là:

$$\Delta_7 = \frac{C_{t7} - C_{c7}}{C_{c7}} \cdot 100 = \frac{0,9869 - 1,0}{1,0} \cdot 100 = -1,31\%$$

Kết quả tính độ chệch các điểm khi xây dựng đường chuẩn cho thấy:

- Ở điểm nồng độ $C_1 = 0,01$ mgCr/L cho giá trị độ chệch $\Delta_1 = 79\%$ quá lớn, không chấp nhận được, (bởi giá trị LOQ = $0,015 \div 0,018$ tính dưới đây).
- Ở các điểm nồng độ $C_{Cr} = 0,10 \div 1,00$ mg/L đều có giá trị độ chệch $\Delta_1 < 15\%$ là hoàn toàn chấp nhận được [42].

Điều này cho phép kết luận sơ bộ: đường chuẩn phù hợp để xác định nồng độ Cr trong khoảng nồng độ: $0,10 \leq C_{Cr} \leq 1,00$ mg/L.

3.1.4. Xác định giá trị LOD và LOQ

- Xác định LOD, LOQ dựa vào độ lệch chuẩn:

Kết quả xác định nồng độ dung dịch thử có nồng độ ban đầu $C_{Cr} = 0,04$ mg/L tiến hành đo lặp 10 lần được trình bày trên bảng 3.5 (xem phụ lục 6).

Bảng 3.5. Kết quả tính nồng độ C_{Cr} của 10 phép đo lặp

Lần đo	A_i	C_i (mg/L)	\bar{C} (mg/L)	$(C_i - \bar{C})^2$
1	0,033	0,0393	0,0405	$1,44 \cdot 10^{-6}$
2	0,033	0,0393		$1,44 \cdot 10^{-6}$
3	0,035	0,0417		$1,44 \cdot 10^{-6}$
4	0,033	0,0393		$1,44 \cdot 10^{-6}$
5	0,034	0,0405		0
6	0,036	0,0429		$5,76 \cdot 10^{-6}$
7	0,033	0,0393		$1,44 \cdot 10^{-6}$
8	0,036	0,0429		$5,76 \cdot 10^{-6}$
9	0,033	0,0393		$1,44 \cdot 10^{-6}$
10	0,035	0,0417		$1,44 \cdot 10^{-6}$

Kết quả trên bảng 3.5 ta tính được các giá trị LOD và LOQ

$$\text{- Tính theo CT1.1: } \bar{X} = \bar{C} = \frac{\sum_1^n C_i}{n} = \frac{0,4052}{10} = 0,0405 \text{ mg/L}$$

$$\text{- Theo CT1.2: } SD = \sqrt{\frac{\sum_1^{10} (C_i - \bar{C})^2}{10-1}} = \sqrt{\frac{21,6 \cdot 10^{-6}}{9}} = 1,549 \cdot 10^{-3}$$

Tính được (tính theo CT1.3 và CT1.4):

$$LOD = 3 \cdot SD = 3 \cdot 1,549 \cdot 10^{-3} = 4,647 \cdot 10^{-3} = 0,005 \text{ (mg/L hay ppm)}$$

$$LOQ = 10 \cdot SD = 10 \cdot 1,549 \cdot 10^{-3} = 0,015 \text{ (mg/L hay ppm)}$$

$$\text{Đánh giá hệ số } H_R \text{ (tính theo CT1.5): } H_R = \frac{\bar{X}}{LOD} = \frac{\bar{C}}{LOD} = \frac{0,0406}{0,0046} = 8,83$$

Nhận thấy $4 < H_R = 8,83 < 10$, vậy việc chọn nồng độ để tính LOD là hợp lí.

- Xác định LOD, LOQ dựa vào đường chuẩn:

Áp dụng công thức CT1.6 và CT1.7:

$$\text{LOD} = \frac{3,3.SD}{b} = \frac{3,3.1,549.10^{-3}}{0,84} = 0,006 \quad (\text{mg/L hay ppm})$$

$$\text{LOQ} = \frac{10.SD}{b} = \frac{10.1,549.10^{-3}}{0,84} = 0,018 \quad (\text{mg/L hay ppm})$$

Các giá trị LOD và LOQ tính được theo 2 cách cho kết quả gần tương tự nhau và đều khá nhỏ ($\text{LOQ} = 0,015 \div 0,018 \text{ mg/L}$), điều đó cho thấy phương pháp phân tích có độ nhạy rất cao, đặc biệt khi sử dụng biện pháp làm giàu hợp lí sẽ cho phép nâng cao độ nhạy hơn nữa.

Như vậy, có thể khẳng định: phương trình đường chuẩn PT1 đã xây dựng cho phép phân tích các mẫu có nồng độ trong khoảng $C_{Cr} = 0,018 \div 1,00 \text{ mg/L}$. Các mẫu có nồng độ quá nhỏ hoặc quá lớn, nằm ngoài khoảng nồng độ trên cần phải làm giàu hoặc pha loãng trước khi phân tích.

3.1.5. Đánh giá độ tin cậy của đường chuẩn

3.1.5.1. Đánh giá độ chụm

Dựa vào kết quả đo lặp 10 dung dịch trong bảng 3.5 tính được các giá trị:

- Nồng độ trung bình của các lần đo: $\bar{X} = \bar{C} = 0,0405 \text{ mg/L}$

- Độ lệch chuẩn: $SD = 1,549.10^{-3}$

Từ đó tính sai số tương đối hay độ lệch chuẩn tương đối (RSD%):

$$\text{RSD}\% = \frac{SD.100}{\bar{C}} = \frac{1,549.10^{-3}.100}{0,0405} = 3,82\%$$

So sánh với bảng 1.11 của AOAC, với nồng độ của dung dịch khảo sát (0,04 mg/L hay 0,04 ppm) ứng với khoảng nồng độ 1 ppm ÷ 1 ppb thì có sai số tương đối cho phép là $\text{RSD}\% (\text{tra bảng}) = 11 \div 15\%$.

Rõ ràng: $\text{RSD}\%_{\text{tính}} = 3,82\% < \text{RSD}\%_{\text{bảng}} = 11 \div 15\%$

Như vậy, sai số tương đối của phép đo $\text{RSD}\% = 3,82\%$ là hoàn toàn thỏa mãn.

Do đó phương pháp có độ chụm đạt yêu cầu.

3.1.5.2. Đánh giá độ đúng

Kết quả xác định lại nồng độ của 3 dung dịch (ở các giá trị nồng độ khác nhau đã biết) đều được lặp lại 04 lần và giá trị độ chệch (tính theo CT1.9) được trình bày trong bảng 3.6 (xem phụ lục 7a, 7b, 7c).

Bảng 3.6. Kết quả xác định lại nồng độ để tính độ đúng

DD	Nồng độ đã biết μ (mg/L)	Lần PT	$V_{\text{mẫu PT}}$ (mL)	A_i	C_i (mg/L)	\bar{C} (mg/L)	Δ_i (%)
1	0,1	1	0,5	0,079	0,0940	0,0976	- 2,40
		2	0,5	0,081	0,0964		
		3	0,5	0,086	0,1024		
		4	0,5	0,082	0,0976		
2	0,4	1	2	0,338	0,4025	0,4029	0,73
		2	2	0,337	0,4012		
		3	2	0,340	0,4047		
		4	2	0,339	0,4035		
3	0,8	1	4	0,679	0,8083	0,8083	1,04
		2	4	0,681	0,8107		
		3	4	0,680	0,8095		
		4	4	0,676	0,8048		

Kết quả trên bảng 3.6 cho thấy: ở cả 3 giá trị nồng độ đều có độ chệch $\Delta_i < \pm 15\%$, nghĩa là có giá trị trong giới hạn chấp nhận được theo US-FDA (Cục Dược phẩm Mỹ). Điều đó khẳng định phương pháp xây dựng có độ đúng đảm bảo.

Tóm lại, đường chuẩn xây dựng được có độ chụm và độ đúng đều đảm bảo, do đó đường chuẩn có độ chính xác và có độ tin cậy.

3.1.6. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp so với phương pháp chuẩn

Kết quả đo lặp 10 lần xác định nồng độ mẫu nước N_3 bằng hai phương pháp (UV-Vis và ICP-MS) được trình bày trên bảng 3.7 (kết quả xây dựng phương pháp ICP-MS được trình bày trong Phụ lục 10).

Bảng 3.7. Kết quả xác định nồng độ mẫu nước N_3 bằng hai phương pháp để đánh giá độ chính xác

STT	Nồng độ Cr (mg/L)	
	UV-Vis	ICP – MS
1	0,015	0,016
2	0,015	0,015
3	0,015	0,015
4	0,014	0,015
5	0,015	0,014
6	0,015	0,015
7	0,014	0,015
8	0,014	0,015
9	0,015	0,015
10	0,016	0,016
\bar{C}_{Cr}	0,0148	0,0151
S_i	0,00063	0,00057
k	9	9

- Đánh giá bằng chuẩn Fisher

Từ kết quả trong bảng 3.7, tính được $F_{tn} = 1,2216$, so sánh với giá trị chuẩn F_c thấy rõ:

$$F_{tn} = 1,2216 < F_c(0,05; 9; 9) = 3,1789$$

Như vậy, hai phương pháp có độ chụm tương đồng.

- Đánh giá bằng chuẩn Student

Cũng từ kết quả trong bảng 3.7, tính được độ lệch chuẩn chung $S_c^2 = 3,609 \cdot 10^{-7}$ từ đó tính được $t_{TN} = 1,12 < t_{0,05; 18} = 2,11$; như vậy không có sự khác nhau về kết quả của hai phương pháp, hay sự sai khác giữa hai phương pháp chỉ là ngẫu nhiên.

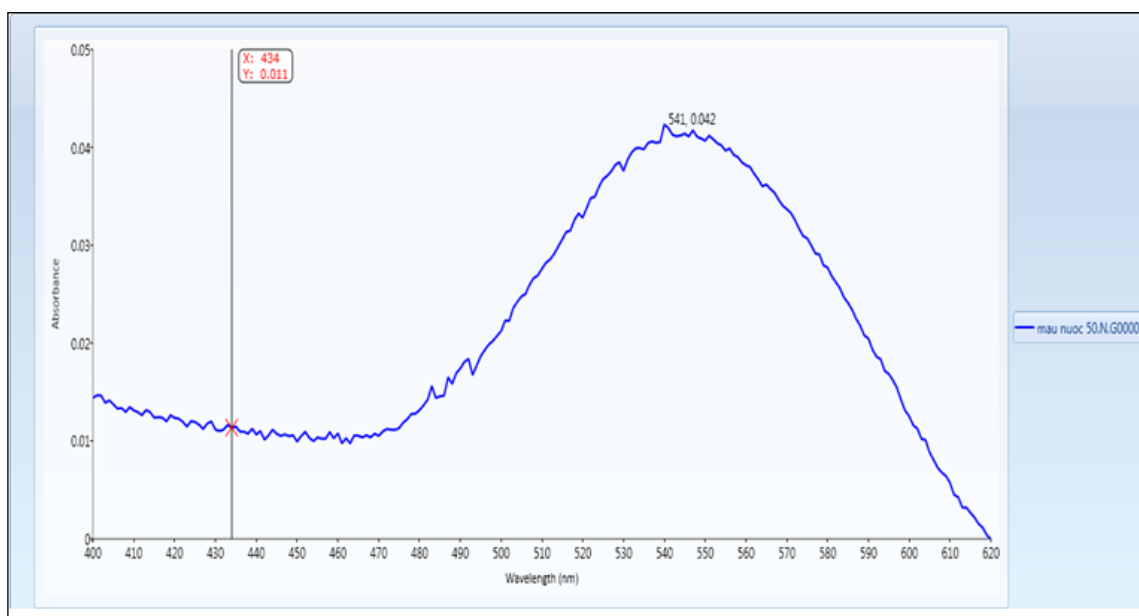
Phương pháp xác định Cr bằng quang phổ UV-Vis và quy trình thực nghiệm xây dựng được hoàn toàn có độ tin cậy.

3.2. QUY TRÌNH PHÂN TÍCH XÁC ĐỊNH TỔNG Cr TRONG CÁC MẪU MÔI TRƯỜNG

3.2.1. Quá trình oxi hóa Cr(III) lên Cr(VI)

Như đã trình bày trong mục 2.3.1, nội dung của phương pháp là oxi hóa theo hai giai đoạn: giai đoạn 1 sử dụng $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{AgNO}_3$ trong môi trường axit, giai đoạn 2 sử dụng H_2O_2 và NaOH .

Kết quả đánh giá quá trình oxi hóa Cr(III) lên Cr(VI) và loại bỏ ion cản bằng đồ phổ của phức màu theo phương pháp 2 giai đoạn được trình bày trên hình 3.9.



Hình 3.9. Phổ hấp thụ của dung dịch sau giai đoạn oxi hóa

Kết quả phổ hấp thụ trên hình 3.9 cho thấy: Khi thêm thuốc thử DPCI, dung dịch có màu đỏ tím đặc trưng và xuất hiện cực đại hấp thụ tại bước sóng $\lambda_{\text{max}} \sim 541 \text{ nm}$, đó là bước sóng hấp thụ cực đại đặc trưng của phức tạo bởi Cr(VI) với thuốc thử DPCI.

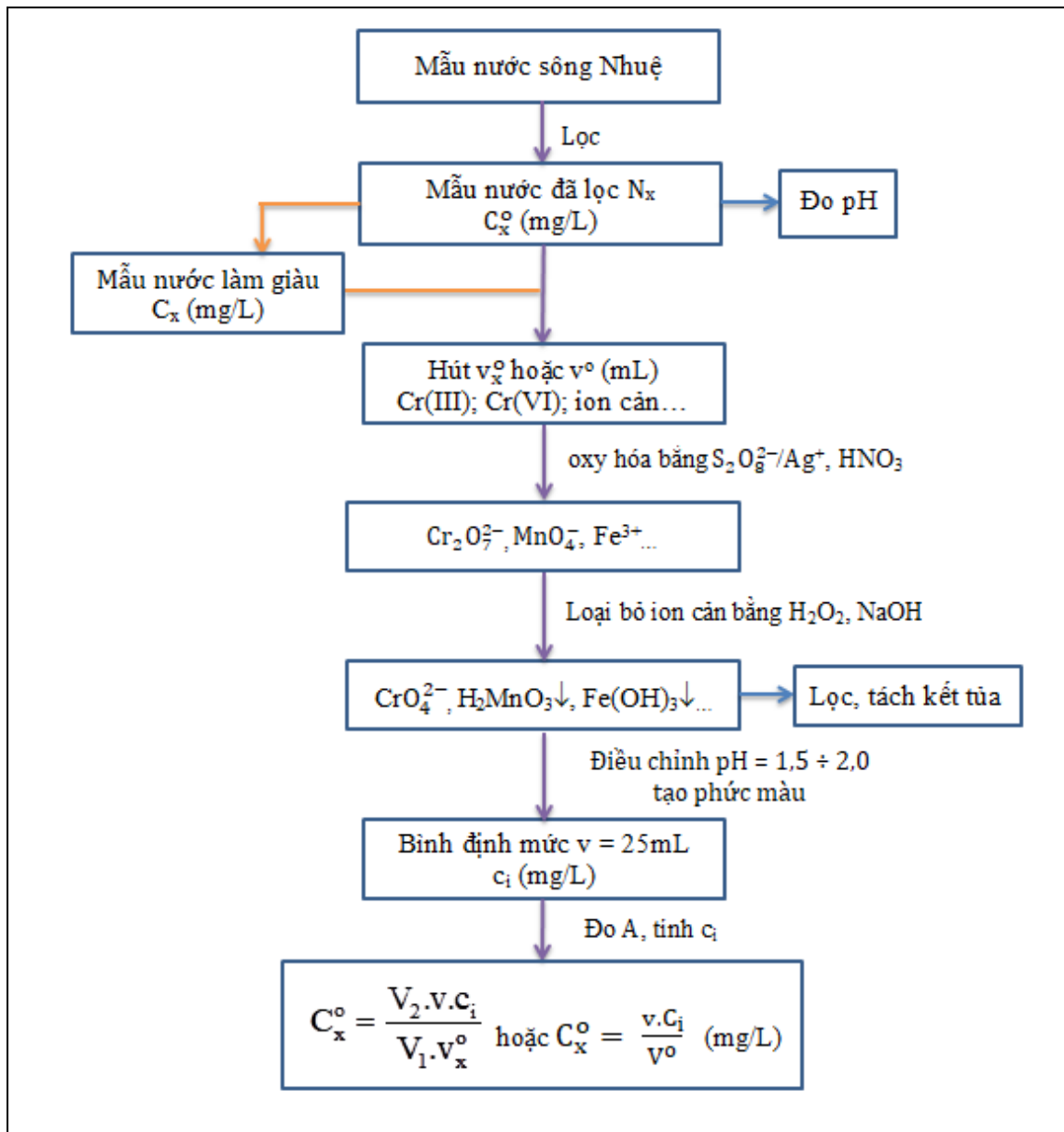
Kết quả tiến hành cho thấy: khi oxi hóa giai đoạn 1 bằng hỗn hợp $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{AgNO}_3$, ngoài phản ứng tạo ra $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ còn tạo thành MnO_4^- có màu tím và tồn tại trong dung dịch không tách ra được, do đó gây ảnh hưởng cản trở. Nhờ giai đoạn 2, oxi hóa tiếp tục bằng dung dịch H_2O_2 và NaOH , khi này chỉ có $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ chuyển về dạng CrO_4^{2-} , còn các ion của Mn và Fe bị tách ra dưới dạng kết tủa $\text{H}_2\text{MnO}_3\downarrow$ và $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$. Như vậy, phương pháp oxi hóa 2 giai đoạn là khả thi, thực hiện trên các mẫu môi trường (chứa nhiều tạp chất)

để phân tích xác định tổng Cr cho độ nhạy cao nên được chọn để xây dựng quy trình phân tích và sử dụng trong các nghiên cứu.

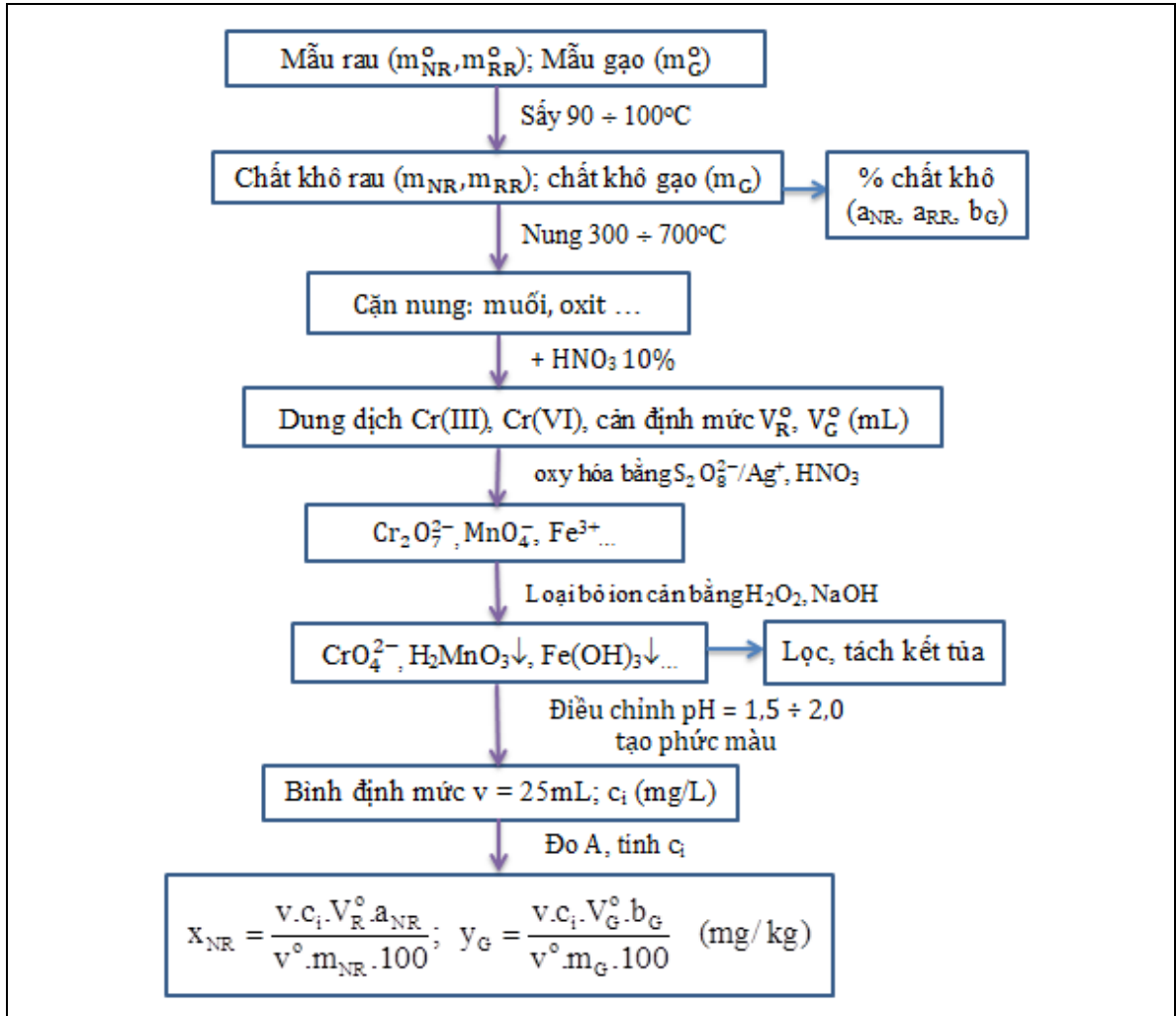
3.2.2. Xây dựng và đánh giá quy trình thực nghiệm

3.2.2.1. Xây dựng quy trình thực nghiệm

Trên cơ sở phương pháp xử lý mẫu trong mục 2.5.2, phân tích mẫu trong mục 2.5.3, phương pháp oxi hóa Cr(III) lên Cr(VI) trong mục 2.3.1 và các kết quả thu được trong mục 3.2.1 quy trình phân tích mẫu nước trên hình 3.10 và quy trình phân tích mẫu rau, gạo được xây dựng trên hình 3.11.



Hình 3.10. Sơ đồ quy trình thực nghiệm xử lý và phân tích mẫu nước



Hình 3.11. Sơ đồ quy trình thực nghiệm xử lý và phân tích mẫu rau, gạo

Trong đó: m_{NR}, m_G : là khối lượng chất khô rau và gạo đem phân tích (g)

a_{NR}, b_G : là phần trăm chất khô rau và gạo (%)

v^o là thể tích tạo phản ứng màu (mL).

c_i là nồng độ xác định được trong bình đo màu (mg/L)

C_x^o là nồng độ Cr trong mẫu nước ban đầu (mg/L)

V_R^o, V_G^o là thể tích bình định mức ($V_R^o, V_G^o = 50$ mL).

x_{NR} : là hàm lượng Cr trong ngọn rau (mg/kg ngọn rau tươi)

y_G : là hàm lượng Cr trong gạo (mg/kg gạo thương phẩm)

3.2.2.2. Đánh giá quy trình thực nghiệm

Trên cơ sở các thực nghiệm được tiến hành như mục 2.3.2.1, kết quả xác định lại nồng độ Cr ở các mức nồng độ khác nhau được trình bày trong bảng 3.8.

Bảng 3.8. Kết quả xác định lại nồng độ Cr để tính độ thu hồi

Dung dịch	C _c (mg/L)	Lần đo lặp	A _i	c _i (mg/L)	\bar{C}_i (mg/L)	R theo (CT1.11) (%)
1	0,05	1	0,041	0,049	0,049 ± 0,006	98,0
		2	0,039	0,046		
		3	0,042	0,050		
		4	0,041	0,049		
2	0,20	1	0,165	0,196	0,195 ± 0,006	97,5
		2	0,163	0,194		
		3	0,165	0,196		
		4	0,161	0,192		
3	0,80	1	0,674	0,802	0,792 ± 0,019	99,1
		2	0,668	0,795		
		3	0,661	0,787		
		4	0,662	0,788		

Từ kết quả tính độ thu hồi trong bảng 3.8, hàm lượng Cr trong mẫu trắng thêm chuẩn đã xác định, nằm trong khoảng:

$$C_{Cr} = 0,049 \div 0,792 \text{ mg/L} = 0,049 \div 0,792 \text{ ppm.}$$

So sánh với quy định của tổ chức AOAC, nồng độ C_{Cr} xác định được tương ứng với khoảng: 100 ppb ÷ 1 ppm (ứng với số TT 7 và 8 có độ thu hồi cho phép nằm trong khoảng: 80 ÷ 110%). Độ thu hồi tính được ở cả 3 khoảng nồng độ là: R = 97,5 ÷ 99,1%. Do đó giá trị độ thu hồi tính được thỏa mãn: 80% < R_{tính} = 97,5 ÷ 99,1% < 100% là hoàn toàn thỏa mãn yêu cầu của AOAC. Vì vậy, phương pháp phân tích có độ đúng đảm bảo, do đó quy trình thực nghiệm trình bày trên hình 3.10 và 3.11 là có độ tin cậy. Các quy trình thực nghiệm này được ứng dụng để phân tích các mẫu môi trường.

3.3. GIÁ TRỊ pH CÁC MẪU NƯỚC SÔNG NHUỆ

3.3.1. Kết quả xác định pH năm 2015

Mẫu nước khi lấy về được lọc bằng giấy lọc tiêu chuẩn, đo pH rồi bảo quản. Kết quả đo pH các mẫu nước năm 2015 được trình bày ở bảng 3.9:

Bảng 3.9. Kết quả đo pH của các mẫu nước sông Nhuệ năm 2015

STT	Địa điểm	Toạ độ	Kí hiệu Mẫu nước	pH đợt 1	pH đợt 2
1.	Cống Liên Mạc	21°05'22"N 105°46'14"E	N ₁	6,78	6,86
2.	Cống Chèm	21°05'00"N 105°46'16"E	N ₂	6,94	6,95
3.	Cầu Hà Đông	20°58'12"N 105°46'54"E	N ₃	6,95	7,12
4.	Cầu Trắng	20°58'19"N 105°46'51"E	N ₄	6,96	7,02
5.	Trạm bơm Hưng Hiền Tiêu	20°52'41"N 105°49'27"E	N ₅	7,04	7,18
6.	Thôn Chát Cầu (xóm D)	20°51'49"N 105°50'21"E	N ₆	6,94	7,08
7.	Thôn Vĩnh Bộ (gần UBND)	20°51'23"N 105°50'48"E	N ₇	7,03	7,02
8.	Xã Nghiêm Xuyên	20°50'19"N 105°51'33"E	N ₈	7,02	7,01
9.	Cầu Đông Quan, Thôn Đồng Tiến	20°48'45"N 105°50'10"E	N ₉	7,11	7,14
10.	Làng Đồng Vinh	20°45'06"N 105°51'00"E	N ₁₀	7,06	7,12
11.	Thôn Hợp Thành	20°44'42"N 105°51'24"E	N ₁₁	6,98	7,05
12.	Cầu Cống Thàn	20°43'08"N 105°52'36"E	N ₁₂	7,08	6,96
13.	Làng Đông Ngạc	20°41'36"N 105°53'27"E	N ₁₃	7,11	7,16
14.	Thống Nhất	20°40'29"N 105°53'43"E	N ₁₄	7,04	7,12
15.	Cầu Nhật Tựu	20°38'35"N 105°53'56"E	N ₁₅	7,16	7,07
16.	Xóm Đông, thôn Thọ Lão	20°36'59"N 105°54'46"E	N ₁₆	7,14	7,04
17.	Thôn Lão Cầu	20°35'35"N 105°55'31"E	N ₁₇	7,16	7,17
18.	Cống Lương Cỏ	20°33'50"N 105°55'11"E	N ₁₈	7,16	7,18
19.	Cầu Hồng Phú	20°32'28"N 105°54'38"E	N ₁₉	7,28	7,35

3.3.2. Kết quả xác định pH năm 2016

Bảng 3.10. Kết quả đo pH của các mẫu nước sông Nhuệ năm 2016

Địa điểm	Toạ độ	Kí hiệu Mẫu nước	pH đợt 1	pH đợt 2
Cống Liên Mạc	21°05'22"N 105°46'14"E	N ₁	7,12	7,15
Cống Chèm	21°05'00"N 105°46'16"E	N ₂	7,19	7,21
Cầu Hà Đông	20°58'12"N 105°46'54"E	N ₃	7,28	7,25
Cầu Trắng	20°58'19"N 105°46'51"E	N ₄	7,29	7,26
Trạm bơm Hưng Hiền Tiêu	20°52'41"N 105°49'27"E	N ₅	7,36	7,31
Thôn Chát Cầu (xóm D)	20°51'49"N 105°50'21"E	N ₆	7,31	7,20
Thôn Vĩnh Bộ (gần UBND)	20°51'23"N 105°50'48"E	N ₇	7,29	7,12
Xã Nghiêm Xuyên	20°50'19"N 105°51'33"E	N ₈	7,22	7,27
Cầu Đồng Quan, Thôn Đồng Tiên	20°48'45"N 105°50'10"E	N ₉	7,31	7,33
Làng Đồng Vinh	20°45'06"N 105°51'00"E	N ₁₀	7,35	7,38
Thôn Hợp Thành	20°44'42"N 105°51'24"E	N ₁₁	7,44	7,46
Cầu Công Thần	20°43'08"N 105°52'36"E	N ₁₂	7,41	7,42
Làng Đông Ngạc	20°41'36"N 105°53'27"E	N ₁₃	7,42	7,40
Thống Nhất	20°40'29"N 105°53'43"E	N ₁₄	7,35	7,40
Cầu Nhật Tựu	20°38'35" 105°53'56"	N ₁₅	7,44	7,51
Xóm Đông, thôn Thọ Lão	20°36'59" 105°54'46"	N ₁₆	7,46	7,37
Thôn Lão Cầu	20°35'35" 105°55'31"	N ₁₇	7,38	7,39
Cống Lương Cỏ	20°33'50" 105°55'11"	N ₁₈	7,39	7,42
Cầu Hồng Phú	20°32'28" 105°54'38"	N ₁₉	7,35	7,36

Kết quả trong bảng 3.9 và 3.10 cho thấy:

- Giá trị pH đo được trong năm 2015 dao động trong khoảng: 6,78 ÷ 7,35.
- Giá trị pH đo được trong năm 2016 dao động trong khoảng: 7,12 ÷ 7,46.

Các giá trị pH đo được có xu hướng tăng nhẹ từ đầu nguồn đến cuối nguồn, năm 2016 cao hơn chút ít so với năm 2015. Điều này có thể do mực nước năm 2016 cao hơn năm 2015 (tham khảo số liệu về mực nước sông Nhuệ của công ty ĐTPT Thủy lợi sông Đáy – UBNDTPHN).

3.4. HÀM LƯỢNG Cr TRONG NƯỚC SÔNG NHUỆ

- Từ kết quả đo độ hấp thụ quang A_i tính được nồng độ c_i (mg/L), từ đó tính nồng độ C_x^o trong mẫu nước ban đầu theo công thức CT 3.1:

$$c_i = \frac{A_i}{0,84 \pm 0,02} \text{ (mg/L)} \Rightarrow C_x^o = \frac{v \cdot c_i}{v^o} \text{ (mg/L)} \quad (\text{CT3.1})$$

- Khi hàm lượng Cr trong mẫu nước nhỏ hoặc rất nhỏ, cần phải làm giàu mẫu trước khi phân tích bằng cách cô đặc: Lấy chính xác V_1 mL mẫu nước ban đầu N_x , cô đặc và định mức vào bình có thể tích V_2 mL. Hút v_x^o mL (thường $v_x^o = 10$ mL) mẫu nước đã cô cạn trong bình V_2 (có nồng độ C_x), tạo phản ứng màu trong bình định mức $v = 25$ mL, nồng độ Cr trong mẫu nước cô cạn (V_2) là:

$$C_x = \frac{v \cdot c_i}{v_x^o}$$

Nồng độ Cr trong mẫu nước ban đầu chưa cô cạn được tính theo công thức CT 3.2:

$$C_x^o = \frac{V_2 \cdot C_x}{V_1} = \frac{V_2 \cdot v \cdot c_i}{V_1 \cdot v_x^o} \text{ mg/L} \quad (\text{CT3.2})$$

Trong đó: V_1 là thể tích (mL) mẫu nước ban đầu N_x có nồng độ gốc C_x^o (mg/L).

V_2 là thể tích (mL) mẫu đã cô cạn có nồng độ C_x (mg/L).

v là thể tích bình định mức tạo phản ứng màu ($v = 25$ mL)

C_x là nồng độ Cr trong mẫu nước đã cô cạn (mg/L)

C_x^o là nồng độ Cr trong mẫu nước ban đầu (mg/L).

Các mẫu đều được phân tích lặp lại 3 lần. Kết quả trung bình của hai đợt phân tích là kết quả hàm lượng Cr trong mẫu nước tại địa điểm đó trong một năm.

3.4.1. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu nước đoạn 1 (AB)

Đoạn 1 (AB) từ Cống Liên Mạc, sông Nhuệ bắt nguồn từ sông Hồng, cao trình tại khu vực này của hai con sông không khác nhau nhiều, những

ngày có mưa lớn, mực nước sông Nhuệ dâng cao có hiện tượng nước chảy ngược ra sông Hồng.

Kết quả phân tích các mẫu nước Sông Nhuệ đoạn 1 (AB) trong 2 năm 2015 - 2016 được trình bày trong các bảng 3.11 và 3.12

Bảng 3.11. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước ở đoạn 1 (AB) năm 2015

STT	Điểm lấy mẫu	Kí hiệu	Đợt	A_i	c_i (mg/L)	C_i^o (mg/L)	$C_x^o = \bar{C}_x^o \pm \varepsilon$ (mg/L)	TB của 2 đợt C_x^o (mg/L)
1	Cổng Liên Mạc	N_1	I	0,042	0,05	0,013	0,012 ± 0,003	0,011
				0,041	0,049	0,012		
				0,039	0,046	0,012		
			II	0,032	0,038	0,010	0,01 ± 0,003	
				0,031	0,037	0,009		
				0,032	0,038	0,010		
2	Cổng Chèm	N_2	I	0,041	0,049	0,012	0,013 ± 0,003	0,012
				0,042	0,050	0,013		
				0,043	0,051	0,013		
			II	0,032	0,038	0,010	0,010 ± 0,003	
				0,036	0,043	0,011		
				0,033	0,039	0,010		

Bảng 3.12. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước ở đoạn 1 (AB) năm 2016

STT	Điểm lấy mẫu	Kí hiệu	Đợt	A_i	c_i (mg/L)	C_i^o (mg/L)	$C_x^o = \bar{C}_x^o \pm \varepsilon$ (mg/L)	TB của 2 đợt C_x^o (mg/L)
1	Cổng Liên Mạc	N_1	I	0,039	0,046	0,012	0,011 ± 0,003	0,01
				0,038	0,045	0,011		
				0,037	0,044	0,011		
			II	0,029	0,035	0,009	0,009 ± 0,003	
				0,029	0,035	0,009		
				0,026	0,031	0,008		
2	Cổng Chèm	N_2	I	0,049	0,058	0,015	0,016 ± 0,003	0,015
				0,052	0,062	0,016		
				0,054	0,064	0,016		
			II	0,039	0,046	0,012	0,013 ± 0,003	
				0,042	0,050	0,013		
				0,043	0,051	0,013		

Kết quả trên các bảng 3.11 và 3.12 cho thấy: hàm lượng Cr trong nước ở đoạn 1 (AB) khá thấp, số liệu phân tích trong 2 năm (2015 và 2016) gần tương tự nhau, dao động từ 0,01 ÷ 0,015 mg/L. Ở đoạn này cũng có nhiều cơ sở sản xuất, nhất là các làng nghề ở phường Cổ Nhuế 1 và 2, chủ yếu là nghề dệt may, hơn nữa đây lại là đoạn đầu tiên của sông Nhuế nơi đón nước trực tiếp từ sông Hồng, vì thế nguồn nước được pha loãng mạnh, bởi vậy có hàm lượng Cr thấp hơn các đoạn khác.

3.4.2. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu nước đoạn 2 (BC)

Kết quả phân tích các mẫu nước Sông Nhuế đoạn 2 (BC) năm 2015 - 2016 được trình bày trong các bảng 3.13 và 3.14

Bảng 3.13. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước ở đoạn 2 (BC) năm 2015

STT	Điểm lấy mẫu	Kí hiệu	Đợt	A_i	c_i (mg/L)	C_i^o (mg/L)	$C_x^o = \bar{C}_x^o \pm \varepsilon$ (mg/L)	TB của 2 đợt C_x^o (mg/L)
1	Cầu Hà Đông	N_3	I	0,057	0,068	0,017	$0,017 \pm 0,004$	0,016
				0,055	0,065	0,016		
				0,059	0,070	0,018		
			II	0,052	0,062	0,016	$0,015 \pm 0,003$	
				0,050	0,060	0,015		
				0,051	0,061	0,015		
2	Cầu Trắng	N_4	I	0,067	0,080	0,020	$0,019 \pm 0,003$	0,016
				0,062	0,074	0,019		
				0,063	0,075	0,019		
			II	0,047	0,056	0,014	$0,013 \pm 0,003$	
				0,044	0,052	0,013		
				0,042	0,050	0,013		

Bảng 3.14. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước ở đoạn 2 (BC) năm 2016

STT	Điểm lấy mẫu	Kí hiệu	Đợt	A_i	c_i (mg/L)	C_i^o (mg/L)	$C_x^o = \bar{C}_x^o \pm \varepsilon$ (mg/L)	TB của 2 đợt C_x^o (mg/L)
1	Cầu Hà Đông	N_3	I	0,045	0,054	0,014	0,015 ± 0,003	0,013
				0,049	0,058	0,015		
				0,051	0,061	0,015		
			II	0,032	0,038	0,010	0,011 ± 0,003	
				0,035	0,042	0,011		
				0,036	0,043	0,011		
2	Cầu Trắng	N_4	I	0,041	0,049	0,012	0,012 ± 0,003	0,011
				0,042	0,050	0,013		
				0,040	0,048	0,012		
			II	0,031	0,037	0,009	0,010 ± 0,003	
				0,033	0,039	0,010		
				0,034	0,040	0,010		

Kết quả trên bảng 3.13 và 3.14 cho thấy: hàm lượng Cr trong nước ở đoạn 2 cũng khá thấp tuy có cao hơn chút ít so với đoạn 1 (AB), số liệu phân tích trong 2 năm (2015 và 2016) khá tương tự nhau, dao động từ: 0,011 ÷ 0,016 mg/L. Đoạn 2 chảy qua khu dân cư khá đông đúc và có nhiều cơ sở sản xuất, nhưng có lẽ nguồn xả thải Cr không nhiều, nên có hàm lượng Cr khá thấp.

3.4.3. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong mẫu nước đoạn 4 (DE)

Nước thuộc đoạn DE được sử dụng để canh tác cho đồng ruộng cả hai bên bờ với diện tích lớn thuộc các huyện Thường Tín, Ứng Hòa và Phú Xuyên. Màu của nước luôn có màu đen, độ nhớt cao, khi được hút qua các trạm bơm thường tạo bọt nhiều và dày, bọt bền khó vỡ (trình bày Phụ lục 12). Mùi của nước nặng, nhiều mùi pha lẫn và khó ngửi, gây khó chịu cho người. Đoạn 4 dài 31 km, tiến hành phân tích 10 mẫu nước (từ N_5 ÷ N_{14}). Kết quả phân tích các mẫu nước đoạn 4 (DE) năm 2015 - 2016 được trình bày trong các bảng 3.15, 3.16.

Bảng 3.15. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước $N_5 \div N_9$ ở đoạn 4 (DE) năm 2015

STT	Điểm lấy mẫu	Kí hiệu	Đợt	A_i	c_i (mg/L)	C_i^o (mg/L)	$C_x^o = \bar{C}_x^o \pm \varepsilon$ (mg/L)	TB của 2 đợt C_x^o (mg/L)
1	Trạm bơm Hung Hiền Tiêu	N_5	I	0,051	0,061	0,015	$0,015 \pm 0,003$	0,013
				0,049	0,058	0,015		
				0,047	0,056	0,014		
			II	0,034	0,040	0,010	$0,010 \pm 0,003$	
				0,035	0,042	0,011		
				0,034	0,040	0,010		
2	Chát Cầu	N_6	I	0,042	0,050	0,013	$0,012 \pm 0,004$	0,011
				0,038	0,045	0,011		
				0,041	0,049	0,012		
			II	0,031	0,037	0,009	$0,010 \pm 0,003$	
				0,032	0,038	0,010		
				0,034	0,040	0,010		
3	Vinh Bộ	N_7	I	0,046	0,055	0,014	$0,013 \pm 0,004$	0,012
				0,042	0,050	0,013		
				0,040	0,048	0,012		
			II	0,035	0,042	0,011	$0,010 \pm 0,003$	
				0,033	0,039	0,010		
				0,032	0,038	0,010		
4	Nghiêm Xuyên	N_8	I	0,041	0,049	0,012	$0,013 \pm 0,004$	0,012
				0,045	0,054	0,014		
				0,043	0,051	0,013		
			II	0,033	0,039	0,010	$0,011 \pm 0,003$	
				0,037	0,044	0,011		
				0,038	0,045	0,011		
5	Đồng Quan	N_9	I	0,067	0,008	0,020	$0,019 \pm 0,003$	0,018
				0,064	0,076	0,019		
				0,064	0,076	0,019		
			II	0,055	0,065	0,016	$0,016 \pm 0,004$	
				0,056	0,067	0,017		
				0,051	0,061	0,015		

Bảng 3.15. (Tiếp theo)

STT	Điểm lấy mẫu	Kí hiệu	Đợt	A_i	c_i (mg/L)	C_i^o (mg/L)	$C_x^o = \bar{C}_x^o \pm \varepsilon$ (mg/L)	TB của 2 đợt C_x^o (mg/L)
6	Đồng Vinh	N_{10}	I	0,068	0,081	0,020	$0,019 \pm 0,003$	0,016
				0,065	0,077	0,019		
				0,064	0,076	0,019		
			II	0,042	0,050	0,013	$0,012 \pm 0,003$	
				0,041	0,049	0,012		
				0,039	0,046	0,012		
7	Hợp Thành	N_{11}	I	0,081	0,096	0,024	$0,025 \pm 0,004$	0,019
				0,086	0,102	0,026		
				0,085	0,101	0,025		
			II	0,042	0,050	0,013	$0,013 \pm 0,004$	
				0,046	0,055	0,014		
				0,041	0,049	0,012		
8	Cầu Cống Thần	N_{12}	I	0,161	0,192	0,048	$0,048 \pm 0,003$	0,042
				0,158	0,188	0,047		
				0,160	0,190	0,048		
			II	0,121	0,144	0,036	$0,035 \pm 0,005$	
				0,115	0,137	0,034		
				0,122	0,145	0,036		
9	Đông Ngạc	N_{13}	I	0,101	0,120	0,030	$0,029 \pm 0,004$	0,026
				0,098	0,117	0,029		
				0,095	0,113	0,028		
			II	0,080	0,095	0,024	$0,023 \pm 0,004$	
				0,075	0,089	0,022		
				0,077	0,092	0,023		
10	Thống Nhất	N_{14}	I	0,073	0,087	0,022	$0,022 \pm 0,003$	0,018
				0,072	0,086	0,022		
				0,071	0,085	0,021		
			II	0,041	0,049	0,012	$0,013 \pm 0,003$	
				0,043	0,051	0,013		
				0,042	0,050	0,013		

Bảng 3.16. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước $N_5 \div N_9$ ở đoạn 4 (DE) năm 2016

STT	Điểm lấy mẫu	Kí hiệu	Đợt	A_i	c_i (mg/L)	C_i^o (mg/L)	$C_x^o = \bar{C}_x^o \pm \varepsilon$ (mg/L)	TB của 2 đợt C_x^o (mg/L)
1	Hung Hiền Tiêu	N_5	I	0,047	0,056	0,014	0,013 ± 0,003	0,012
				0,043	0,051	0,013		
				0,042	0,050	0,013		
			II	0,035	0,042	0,011	0,011 ± 0,003	
				0,036	0,043	0,011		
				0,032	0,038	0,010		
2	Chát Cầu	N_6	I	0,041	0,049	0,012	0,012 ± 0,003	0,012
				0,039	0,046	0,012		
				0,042	0,050	0,013		
			II	0,036	0,043	0,011	0,011 ± 0,003	
				0,036	0,043	0,011		
				0,033	0,039	0,010		
3	Vinh Bộ	N_7	I	0,051	0,061	0,015	0,016 ± 0,003	0,014
				0,055	0,065	0,016		
				0,055	0,065	0,016		
			II	0,041	0,049	0,012	0,012 ± 0,004	
				0,042	0,050	0,013		
				0,038	0,045	0,011		
4	Nghiêm Xuyên	N_8	I	0,059	0,070	0,018	0,017 ± 0,004	0,015
				0,056	0,067	0,017		
				0,055	0,065	0,016		
			II	0,040	0,048	0,012	0,012 ± 0,003	
				0,037	0,044	0,011		
				0,039	0,046	0,012		
5	Đồng Quan	N_9	I	0,069	0,082	0,021	0,020 ± 0,005	0,019
				0,071	0,085	0,021		
				0,065	0,077	0,019		
			II	0,058	0,069	0,017	0,017 ± 0,004	
				0,059	0,070	0,018		
				0,053	0,063	0,016		

Bảng 3.16. (Tiếp theo)

STT	Điểm lấy mẫu	Kí hiệu	Đợt	A_i	c_i (mg/L)	C_i^o (mg/L)	$C_x^o = \bar{C}_x^o \pm \varepsilon$ (mg/L)	TB của 2 đợt C_x^o (mg/L)
6	Đồng Vinh	N_{10}	I	0,052	0,062	0,016	$0,015 \pm 0,003$	0,013
				0,050	0,06	0,015		
				0,049	0,058	0,015		
			II	0,037	0,044	0,011	$0,011 \pm 0,003$	
				0,038	0,045	0,011		
				0,040	0,048	0,012		
7	Hợp Thành	N_{11}	I	0,083	0,099	0,025	$0,026 \pm 0,003$	0,02
				0,087	0,104	0,026		
				0,088	0,105	0,026		
			II	0,045	0,054	0,014	$0,014 \pm 0,003$	
				0,045	0,054	0,014		
				0,042	0,050	0,013		
8	Cầu Công Thần	N_{12}	I	0,179	0,213	0,053	$0,054 \pm 0,004$	0,044
				0,185	0,220	0,055		
				0,181	0,215	0,054		
			II	0,116	0,138	0,035	$0,034 \pm 0,004$	
				0,113	0,135	0,034		
				0,111	0,132	0,033		
9	Đông Ngạc	N_{13}	I	0,100	0,119	0,030	$0,029 \pm 0,004$	0,025
				0,095	0,113	0,028		
				0,096	0,114	0,029		
			II	0,065	0,077	0,019	$0,021 \pm 0,007$	
				0,071	0,085	0,021		
				0,072	0,086	0,022		
10	Thống Nhất	N_{14}	I	0,067	0,080	0,020	$0,019 \pm 0,005$	0,015
				0,061	0,073	0,018		
				0,060	0,071	0,018		
			II	0,037	0,044	0,011	$0,010 \pm 0,003$	
				0,033	0,039	0,010		
				0,034	0,040	0,010		

Kết quả trên các bảng 3.15, 3.16 cho thấy: hàm lượng Cr trong nước ở đoạn 4 khá cao, tăng dần theo dòng chảy về hướng Nam, cao hơn so với đoạn

1 và đoạn 2. Số liệu phân tích dao động bất thường, từ 0,011 ÷ 0,044 mg/L. Mẫu có nồng độ cao nhất là mẫu N₁₂ ở khu vực cầu Cổng Thần.

3.4.4. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong mẫu nước đoạn 5 (EG)

Đoạn 5 (EG) tiến hành phân tích các mẫu từ N₁₅ ÷ N₂₀. Kết quả phân tích các mẫu nước đoạn 5 (EG) năm 2015 - 2016 được trình bày trong các bảng 3.17 và 3.18.

Bảng 3.17. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước N₁₅ ÷ N₂₀ ở đoạn 5 (EG) năm 2015

STT	Điểm lấy mẫu	Kí hiệu	Đợt	A _i	c _i (mg/L)	C _i ^o (mg/L)	C _x ^o = $\bar{C}_x^o \pm \varepsilon$ (mg/L)	TB của 2 đợt C _x ^o (mg/L)
1	Cầu Nhật tỵ	N ₁₅	I	0,097	0,115	0,029	0,029 ± 0,003	0,023
				0,098	0,117	0,029		
				0,099	0,118	0,030		
			II	0,052	0,062	0,016	0,016 ± 0,003	
				0,051	0,061	0,015		
				0,055	0,065	0,016		
2	Thọ Lão	N ₁₆	I	0,106	0,126	0,032	0,032 ± 0,003	0,025
				0,108	0,129	0,032		
				0,109	0,130	0,033		
			II	0,052	0,062	0,016	0,017 ± 0,003	
				0,058	0,069	0,017		
				0,057	0,068	0,017		
3	Lão Cầu	N ₁₇	I	0,092	0,110	0,028	0,028 ± 0,003	0,022
				0,094	0,112	0,028		
				0,091	0,108	0,027		
			II	0,049	0,058	0,015	0,016 ± 0,003	
				0,055	0,065	0,016		
				0,052	0,062	0,016		
4	Cổng Lương CỎ	N ₁₈	I	0,112	0,133	0,033	0,033 ± 0,003	0,027
				0,115	0,137	0,034		
				0,109	0,130	0,033		
			II	0,073	0,087	0,022	0,021 ± 0,004	
				0,071	0,085	0,021		
				0,067	0,080	0,020		
5	Cầu Hồng Phú	N ₁₉	I	0,119	0,142	0,036	0,036±0,003	0,029
				0,125	0,149	0,037		
				0,122	0,145	0,036		
			II	0,075	0,089	0,022	0,022 ± 0,003	
				0,078	0,093	0,023		
				0,073	0,087	0,022		

Bảng 3.18. Hàm lượng Cr trong các mẫu nước $N_{15} \div N_{20}$ ở đoạn 5 (EG) năm 2016

STT	Điểm lấy mẫu	Kí hiệu	Đợt	A_i	c_i (mg/L)	C_i^o (mg/L)	$C_x^o = \bar{C}_x^o \pm \varepsilon$ (mg/L)	TB của 2 đợt C_x^o (mg/L)
1	Cầu Nhật tuyền	N_{15}	I	0,110	0,131	0,033	$0,032 \pm 0,004$	0,025
				0,107	0,127	0,032		
				0,103	0,123	0,031		
			II	0,061	0,073	0,018	$0,017 \pm 0,004$	
				0,057	0,068	0,017		
				0,055	0,065	0,016		
2	Thọ Lão	N_{16}	I	0,108	0,129	0,032	$0,033 \pm 0,003$	0,026
				0,111	0,132	0,033		
				0,109	0,130	0,033		
			II	0,058	0,069	0,017	$0,018 \pm 0,004$	
				0,061	0,073	0,019		
				0,063	0,075	0,019		
3	Lão Cầu	N_{17}	I	0,101	0,120	0,030	0,030	0,024
				0,101	0,120	0,030		
				0,102	0,121	0,030		
			II	0,062	0,070	0,019	$0,018 \pm 0,003$	
				0,061	0,073	0,018		
				0,059	0,070	0,018		
4	Cống Lương Cỏ	N_{18}	I	0,106	0,126	0,032	$0,033 \pm 0,004$	0,028
				0,111	0,132	0,033		
				0,113	0,135	0,034		
			II	0,077	0,092	0,023	$0,023 \pm 0,004$	
				0,079	0,094	0,024		
				0,073	0,087	0,022		
5	Cầu Hồng Phú	N_{19}	I	0,121	0,144	0,036	$0,037 \pm 0,004$	0,03
				0,123	0,146	0,037		
				0,127	0,151	0,038		
			II	0,074	0,088	0,022	$0,023 \pm 0,005$	
				0,075	0,089	0,022		
				0,079	0,094	0,024		

Đoạn 5 (EG) của Sông Nhuệ nằm chủ yếu ở tỉnh Hà Nam, đoạn này nhận nước từ sông Châu Giang, nước thải từ các khu công nghiệp Đồng Văn,

Phủ Lý và từ các làng nghề (dệt lụa Nha Xá, làng nghề thuộc da, làm trống Đọi Tam lân cận...), nước có màu đen, đục hơn. Đặc biệt vào mùa khô, nước sông bốc mùi khó chịu, đôi khi có hiện tượng cá chết. Khi quan sát dòng nước tại khu vực cầu Hồng Phú, nhận thấy nước sông Nhuệ hòa vào sông Đáy tạo thành hai vệt nước khó trộn lẫn.

Hàm lượng Cr trong đoạn 5 (EG) dao động trong khoảng 0,023 ÷ 0,030 mg/L cao hơn khoảng 2 lần so với đoạn 1 (AB), 2 (BC), nhưng thấp hơn đoạn 4 (DE); có lẽ theo dòng chảy Cr trong nước đã bị biến đổi và sa lắng tạo trầm tích. Thực tế tại khu vực này có nhiều trạm bơm hoạt động lấy nước tưới, phục vụ canh tác nông nghiệp.

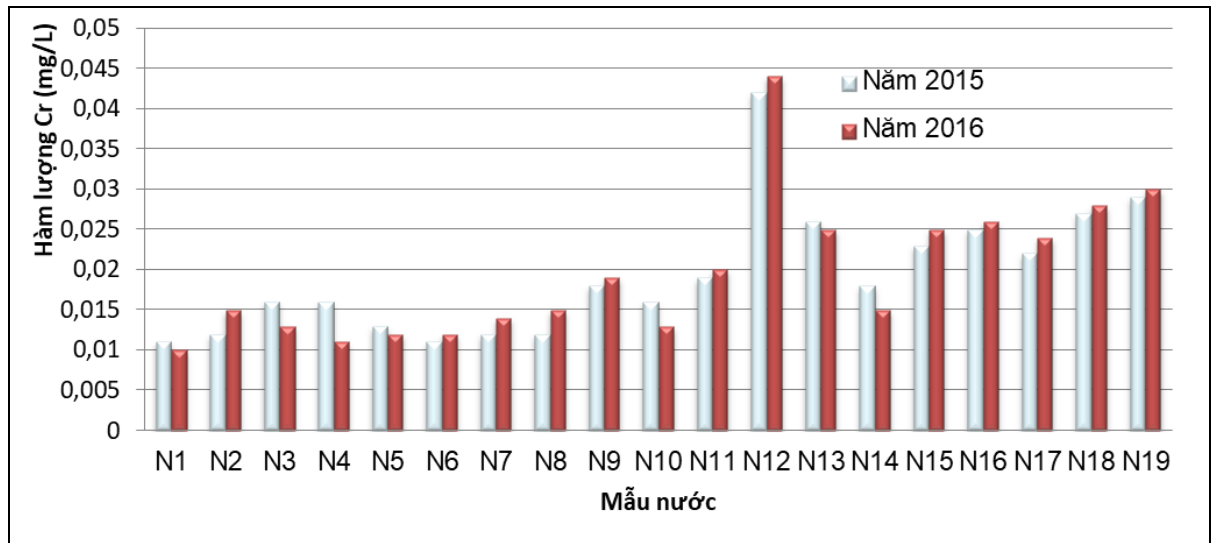
3.4.5. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng Cr trong nước sông Nhuệ

Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng Cr trong 02 năm 2015, 2016 được trình bày trong các bảng 3.19.

Bảng 3.19. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng tổng Cr trong các mẫu nước sông Nhuệ trong hai năm 2015 và 2016

Tên mẫu nước	Hàm lượng tổng C_{Cr} (mg/L)		Hàm lượng trung bình 2 năm \bar{C}_{Cr} (mg/L)
	Năm 2015	Năm 2016	
N ₁	0,011	0,010	0,011
N ₂	0,012	0,015	0,014
N ₃	0,016	0,013	0,015
N ₄	0,016	0,011	0,014
N ₅	0,013	0,012	0,013
N ₆	0,011	0,012	0,012
N ₇	0,012	0,014	0,013
N ₈	0,012	0,015	0,014
N ₉	0,018	0,019	0,019
N ₁₀	0,016	0,013	0,015
N ₁₁	0,019	0,020	0,020
N₁₂	0,042	0,044	0,043
N ₁₃	0,026	0,025	0,026
N ₁₄	0,018	0,015	0,017
N ₁₅	0,023	0,025	0,024
N ₁₆	0,025	0,026	0,026
N ₁₇	0,022	0,024	0,023
N ₁₈	0,027	0,028	0,028
N ₁₉	0,029	0,030	0,030

Diễn biến nồng độ Cr trong nước trong 02 năm 2015 và 2016 được biểu thị trên đồ thị hình 3.12:



Hình 3.12. Sự biến đổi hàm lượng tổng Cr trong nước sông Nhuệ

Đánh giá chung về hàm lượng tổng Cr trong nước sông Nhuệ trong 02 năm 2015 và 2016 cho thấy:

- Hàm lượng tổng Cr trong nước năm 2015 dao động từ: 0,011 ÷ 0,042 mg/L, năm 2016 dao động từ 0,010 ÷ 0,044 mg/L đều an toàn cho mục đích tưới tiêu theo QCVN 39:2011/BTNMT về chỉ số này. Kết quả hàm lượng tổng Cr cũng không có sự khác biệt đáng kể trong hai năm, có những yếu tố tương đồng theo mỗi đoạn.
- Điều kiện khảo sát khi thời tiết 02 năm cũng khá tương đồng, mực nước sông Nhuệ năm 2016 cao hơn 2015 nhưng không đáng kể.
- Nồng độ Cr tăng về hướng nam xuôi theo dòng chảy về phía cuối sông nhưng không tăng tuyến tính. Như vậy, có thể nhận định rằng: Cr trong nước tham gia vào nhiều quá trình biến đổi, chuyển hóa (bị sa lắng vào trầm tích và bị hấp thụ bởi hệ thực vật thủy sinh sống trên sông...).
- Đoạn 4 (DE), hàm lượng Cr trong nước tăng mạnh so với các đoạn trước, cao hơn hẳn đoạn 5 (EG); Đoạn này chảy qua khu dân cư đông đúc và có hơn 50 làng nghề, cơ sở sản xuất xả thải trực tiếp vào sông Nhuệ, như:
 - Các làng nghề Hiền Giang, dọc bờ sông Nhuệ hàng tấn vôi vụn được đốt hàng tháng.

- Các làng nghề giấy da: Thượng Yên, Giẽ Thượng, Giẽ Hạ (huyện Phú Xuyên), với khoảng gần 1000 lao động (*nguồn*: World Bank 2016).

Ngoài ra đoạn 4 (DE) không có sự giao lưu với nước từ sông Đáy và sông Hồng qua các con sông nhánh, nên nước sông hoàn toàn là nước thải từ nhà dân và từ các cơ sở sản xuất.

Như vậy, độ biến động hàm lượng Cr trong nước cũng không tuyến tính mà tăng giảm bất thường. Cần đánh giá tương quan các giá trị nồng độ, tần số xuất hiện, khoảng cách và phân bố nồng độ để nhận diện vị trí phát thải Cr trên dọc tuyến sông.

3.4.6. Nhận diện nguồn chính gây ô nhiễm Cr trên dòng chảy

Từ kết quả phân tích nước các năm 2015 và 2016 các bảng 3.9 ÷ 3.16, sử dụng thống kê mô tả trên phần mềm SPSS (*xem phụ lục 14, 16*) thu được kết quả trong bảng 3.20:

Bảng 3.20. Thống kê mô tả hàm lượng tổng Cr trong các mẫu nước sông Nhuệ trong hai năm 2015 và 2016 trên phần mềm SPSS

Ký hiệu mẫu	Số đợt quan sát	Giá trị nhỏ nhất	Giá trị lớn nhất	Trung vị	Độ lệch
N1	4	0,009	0,012	0,0105	0,00129
N2	4	0,010	0,016	0,0130	0,00245
N3	4	0,011	0,017	0,0145	0,00252
N4	4	0,010	0,019	0,0135	0,00387
N5	4	0,010	0,015	0,0122	0,00222
N6	4	0,010	0,012	0,0112	0,00096
N7	4	0,010	0,016	0,0127	0,00250
N8	4	0,011	0,017	0,0132	0,00263
N9	4	0,016	0,020	0,0180	0,00183
N10	4	0,011	0,019	0,0142	0,00359
N11	4	0,013	0,026	0,0195	0,00695
N12	4	0,034	0,054	0,0427	0,00984
N13	4	0,021	0,029	0,0255	0,00412
N14	4	0,010	0,022	0,0160	0,00548
N15	4	0,016	0,032	0,0235	0,00818
N16	4	0,017	0,033	0,0250	0,00868
N17	4	0,016	0,030	0,0230	0,00702
N18	4	0,021	0,033	0,0275	0,00640
N19	4	0,022	0,037	0,0295	0,00810

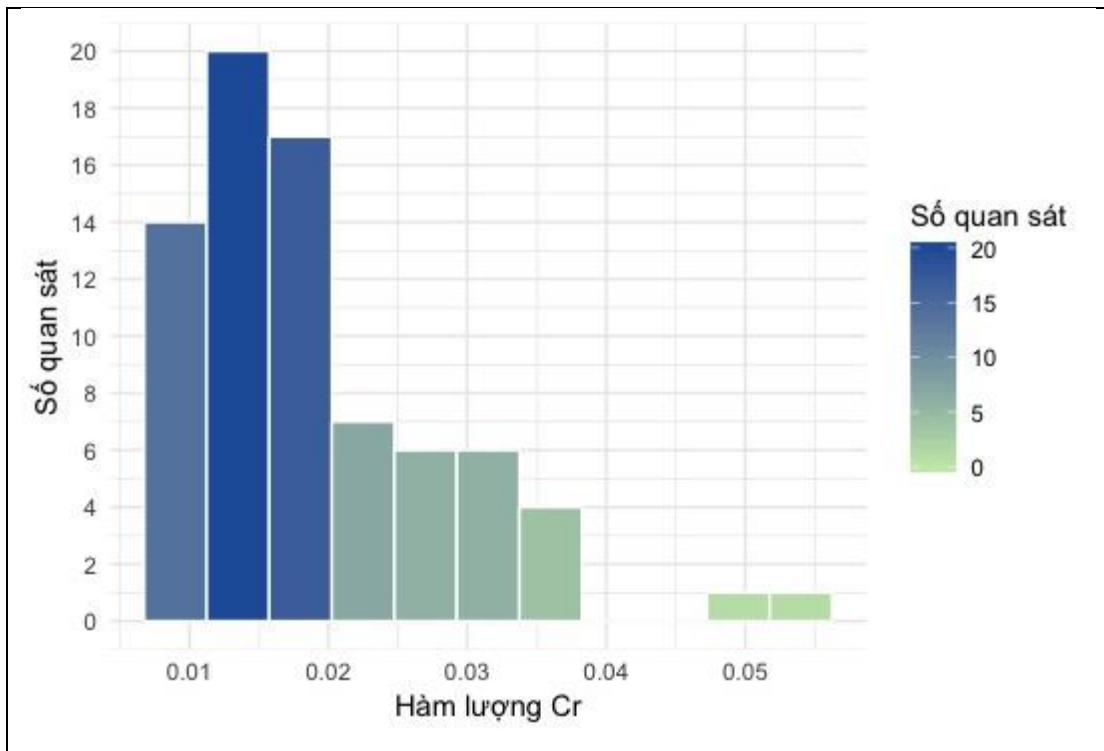
Bảng 3.21. Các đại lượng cực trị thống kê mô tả hàm lượng tổng Cr trong các mẫu nước sông Nhuệ hai năm 2015 và 2016 bằng phần mềm SPSS

Đợt	N	Nhỏ nhất	Lớn nhất	N_{12}	Trung vị	Độ lệch
Đợt 1.2015	19	0,012	0,048	0,048	0,0228	0,0099
Đợt 2.2015	19	0,010	0,035	0,035	0,0154	0,0063
Đợt 1.2016	19	0,011	0,054	0,054	0,0231	0,0113
Đợt 2.2016	19	0,009	0,034	0,034	0,0155	0,0063

Nhận thấy nồng độ Cr cao nhất cả 4 đợt quan sát đều ở mẫu N_{12} cả ở giá trị min và max. Giá trị min hàm lượng Cr tại N_{12} cũng lớn hơn hầu hết giá trị max tại các điểm còn lại. Tuy nhiên cần đánh giá tần suất quan sát và biên độ hàm lượng, sử dụng phần mềm thống kê đồ họa R với thu được các kết quả:

- Tần suất quan sát ở các hàm lượng Cr khác nhau

Từ kết quả thống kê mô tả trên hai bảng 3.20 và 3.21 với 19 điểm lấy mẫu nước qua 4 lần đo hàm lượng Cr, ta thu được 76 quan sát có phân phối hàm lượng Cr khác nhau (xem thêm Phụ lục 14), biểu thị trên đồ thị histogram bằng phần mềm thống kê đồ họa R thu được kết quả trên hình 3.13:



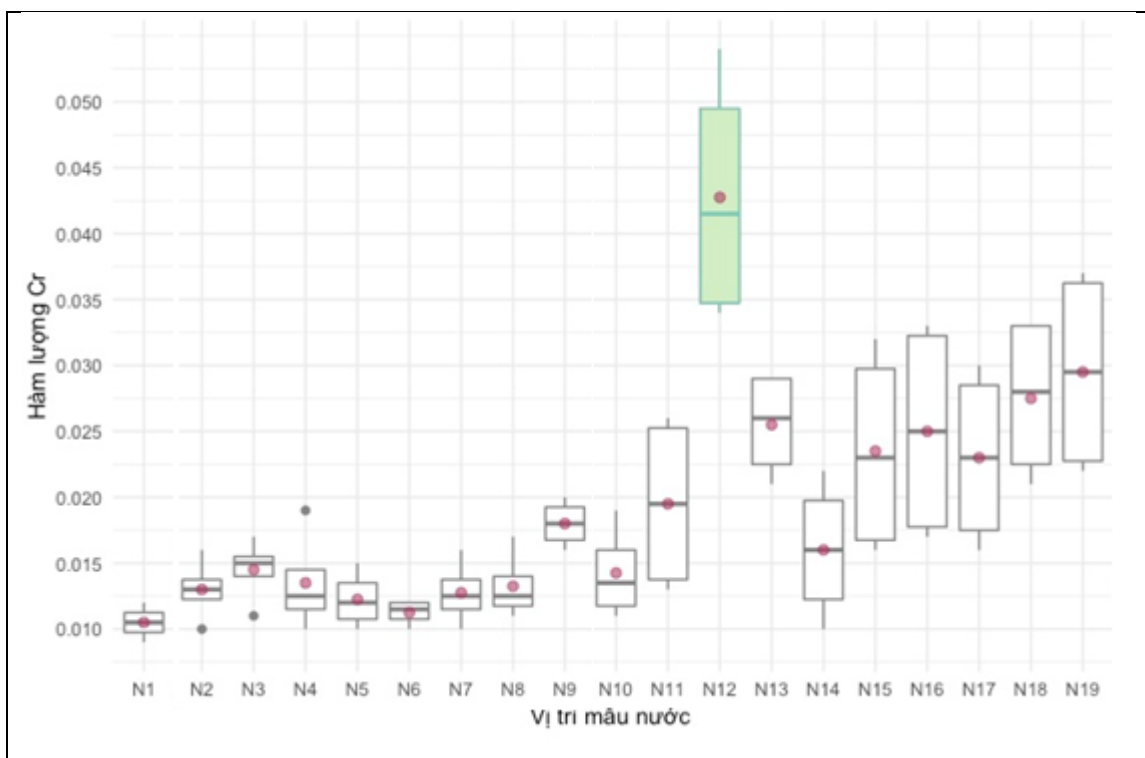
Hình 3.13. Đồ thị Histogram – Tần số quan sát hàm lượng Cr

Từ đồ thị hình 3.13, trong tổng số 76 quan sát cho thấy:

- Hàm lượng Cr đo được với giá trị thấp nhất là 0,009 mg/L, cao nhất là 0,054 mg/L.
- 85% số quan sát có hàm lượng Cr đo được trong khoảng: 0,009 ÷ 0,029 mg/L.
- Hàm lượng Cr cao đột biến ở mức > 0,04 mg/L chỉ xuất hiện ở hai lần đo (0,048 và 0,054 mg/L), đều ở một vị trí lấy mẫu nước là N₁₂.

- Mô tả khoảng hàm lượng Cr ở từng mẫu nước

Từ kết quả thống kê mô tả trên hai bảng 3.20 và 3.21, sử dụng đồ thị boxplot bằng phần mềm thống kê đồ họa R thu được kết quả trên hình 3.14:



Hình 3.14. Đồ thị Boxplot – Biên độ hàm lượng Cr ở từng mẫu nước

Giải thích: Điểm chấm tròn trong đồ thị là giá trị trung bình của 4 lần đo của các mẫu nước. Các ô (box) biểu thị khoảng nồng độ Cr đo được của từng mẫu.

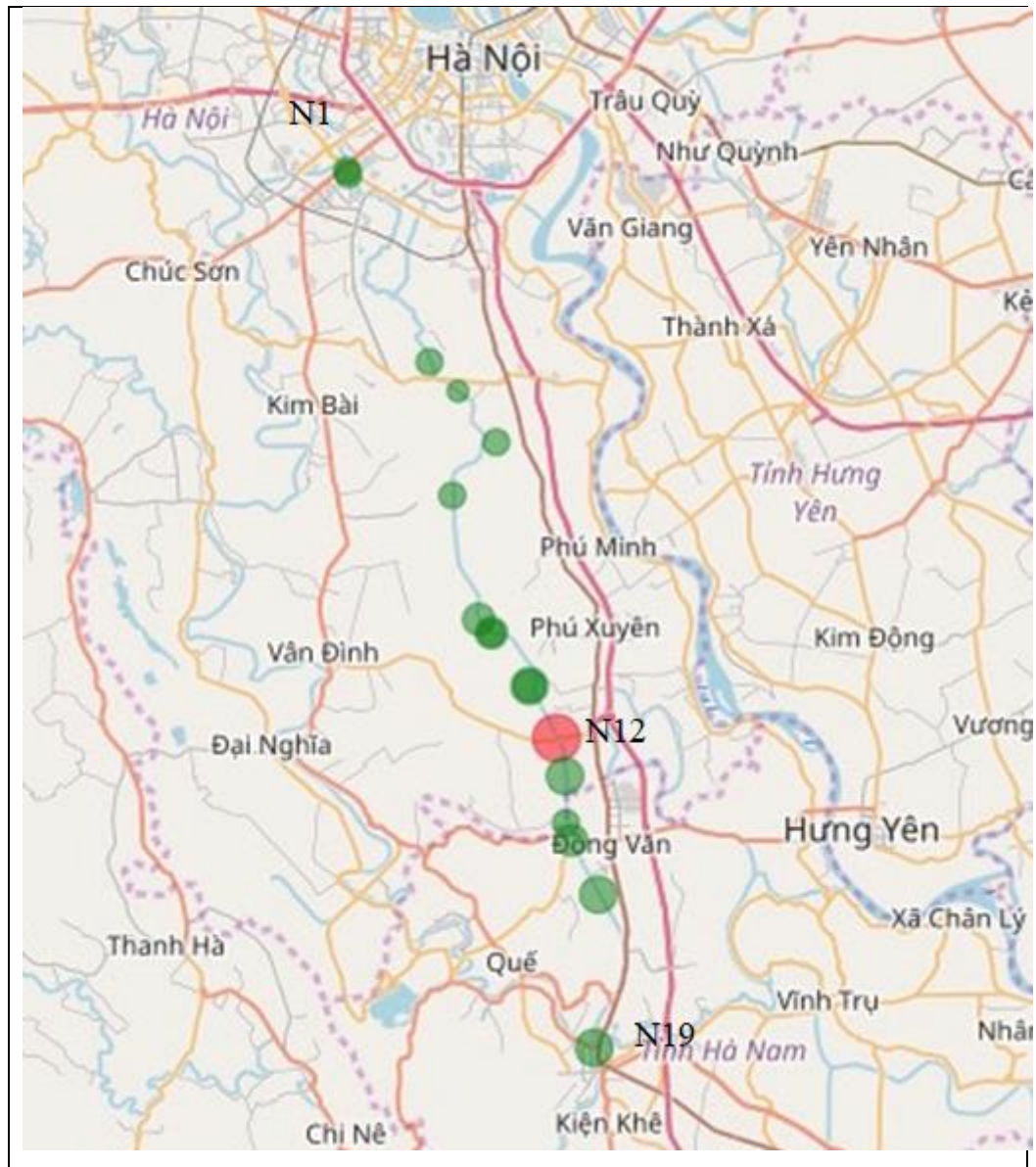
Từ đồ thị trên hình 3.14, nhận thấy:

- Các mẫu N₁ ÷ N₉ có hàm lượng Cr dao động khá nhỏ, chứng tỏ ở khu vực này hàm lượng Cr ít thay đổi.
- Các mẫu N₁₀ ÷ N₁₉ có hàm lượng Cr dao động khá lớn, hàm lượng Cr biến động mạnh.
- Riêng mẫu nước N₁₂ có các chỉ tiêu thống kê cao hơn hẳn so với các mẫu khác và có hàm lượng Cr trung bình cao nhất (khoảng 0,043 mg/L).

Từ những nhận xét trên, cho phép dự đoán có sự xả thải Cr của các cơ sở sản xuất xung quanh địa điểm lấy mẫu nước N₁₂.

- Mô tả trực quan giá trị hàm lượng Cr ở từng mẫu nước

Để quan sát rõ hơn hàm lượng Cr ở các mẫu nước, sử dụng công cụ mapping trên phần mềm đồ họa thống kê R trực quan hóa hình ảnh 19 điểm phân tích mẫu nước.



Hình 3.15. Đồ họa thống kê vị trí mẫu nước chứa Cr

Giải thích: Trên hình 3.15, mỗi vị trí lấy mẫu nước được biểu thị là một điểm chấm tròn, kích cỡ chấm tròn biểu thị hàm lượng Cr.

Từ đồ thị trên hình 3.15, nhận thấy: Kích cỡ các chấm tròn có xu hướng tăng (tương đối) từ đầu nguồn xuống cuối nguồn, riêng mẫu N_{12} (màu đỏ) có kích cỡ lớn nhất.

Tóm lại, từ các nhận xét trên cho thấy: Các mẫu nước ở đầu nguồn $N_1 \div N_9$ có hàm lượng Cr tương đối nhỏ, các mẫu phía cuối nguồn $N_{10} \div N_{19}$ có hàm lượng Cr lớn hơn. Riêng mẫu nước N_{12} có hàm lượng Cr trung bình cao nhất. Cùng với việc phân tích và đánh giá đã đưa đến nhận định:

Nguồn phát thải lớn nhất về Cr trên dòng chảy sông Nhuệ là các nguồn thải xung quanh khu vực cầu Cống Thàn (gần điểm N_{12} , tọa độ $20^{\circ}41'36''N$; $105^{\circ}53'27''E$).

3.5. HÀM LƯỢNG Cr TRONG CÁC MẪU RAU NGHIÊN CỨU

- Phần trăm chất khô ngọn rau và rễ rau được tính theo các công thức sau:

$$a_{NR} = \% \text{ chất khô ngọn rau} = \frac{m_{NR} \cdot 100}{m_{NR}^o} \quad (\%) \quad (\text{CT3.3})$$

- Sau khi vô cơ hóa mẫu rau khô và axit hóa, chuyển về dạng dung dịch, oxi hóa loại ino cản và đo độ hấp thụ quang A_i , dựa vào phương trình đường chuẩn tính được nồng độ c_i (mg/L), từ đó tính hàm lượng Cr (x_{NR}) trong 1 kg mẫu rau tươi ban đầu:

$$x_{NR} = \frac{v \cdot c_i \cdot V_R^o \cdot a_{NR}}{v^o \cdot m_{NR} \cdot 100} \quad (\text{mg Cr/kg ngọn rau tươi}) \quad (\text{CT3.4})$$

Trong đó: a_{NR} là phần trăm chất khô trong ngọn rau (%).

m_{NR}^o là khối lượng tươi của ngọn rau (g).

m_{NR} là khối lượng chất khô của ngọn rau (g).

v là thể tích bình tạo phản ứng màu ($v = 25$ mL).

c_i là nồng độ xác định được trong bình đo màu (mg/L)

v^o là thể tích tạo phản ứng màu hút từ bình định mức V^o (mL).

V_R^o là thể tích bình định mức ($V_R^o = 50$ mL).

- Tại mỗi địa điểm, các mẫu đều được phân tích lặp lại 3 lần. Kết quả trung bình của hai đợt phân tích là kết quả hàm lượng Cr của mẫu rau ở địa điểm đó trong một năm.

3.5.1. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong rau tại đoạn 1 (AB)

Kết quả phân tích hàm lượng tổng Cr trong rau trong năm 2015-2016 được trình bày trong các bảng 3.22 và 3.23

Bảng 3.22. Hàm lượng Cr trong rau muống đoạn 1 (AB), mẫu R₁ năm 2015

Vị trí, mẫu rau	Đợt	a _{NR} (%)	A _i	c _i (mg/L)	X _{NRi} (mg Cr/kg)	X _{NR} (mg Cr/kg)	(X _{NR}) _{TB} (mg Cr/kg)
Chè R ₁	1	8,69	0,063	0,075	0,081	0,082 ± 0,009	0,076
			0,065	0,077	0,084		
			0,062	0,074	0,080		
	2	8,65	0,056	0,067	0,072	0,070 ± 0,009	
			0,055	0,065	0,070		
			0,053	0,063	0,068		

Bảng 3.23. Hàm lượng Cr trong rau muống đoạn 1 (AB), mẫu R₁ năm 2016

Vị trí, mẫu rau	Đợt	a _{NR} (%)	A _i	c _i (mg/L)	X _{NRi} (mg Cr/kg)	X _{NR} (mg Cr/kg)	(X _{NR}) _{TB} (mg Cr/kg)
Chè R ₁	1	8,57	0,080	0,095	0,102	0,102 ± 0,003	0,095
			0,081	0,096	0,103		
			0,080	0,095	0,102		
	2	8,62	0,066	0,079	0,085	0,087 ± 0,009	
			0,068	0,081	0,087		
			0,070	0,083	0,089		

Kết quả trên bảng 3.22 và 3.23 cho thấy mẫu rau R₁ có nồng độ Cr (trong hai năm) dao động từ 0,076 ÷ 0,095 mg/kg. Mẫu rau được tưới nước đầu nguồn sông Nhuệ, do được pha loãng bởi nước sông Hồng chảy vào, nên chứa hàm lượng Cr thấp, do đó sự tích lũy Cr tương ứng cũng thấp.

3.5.2. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong rau tại đoạn 2 (BC)

Kết quả phân tích hai mẫu rau R₂ và R₃ thuộc đoạn 2 (BC) được trình

bày trong bảng 3.24 và 3.25:

Bảng 3.24. Hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống ở đoạn 2 (BC) năm 2015

Vị trí, mẫu rau	Đợt	a _{NR} (%)	A _i	c _i (mg/L)	X _{NRi} (mg Cr/kg)	X _{NR} (mg Cr/kg)	(X _{NR}) _{TB} (mg Cr/kg)
Cầu Hà Đông R ₂	1	8,62	0,082	0,098	0,106	0,105±0,010	0,101
			0,080	0,095	0,102		
			0,082	0,098	0,106		
	2	8,77	0,075	0,089	0,098	0,097±0,005	
			0,074	0,088	0,096		
			0,074	0,088	0,096		
Cầu Trắng R ₃	1	8,71	0,103	0,123	0,134	0,132±0,009	0,12
			0,100	0,119	0,130		
			0,102	0,121	0,132		
	2	8,66	0,082	0,098	0,106	0,107±0,005	
			0,082	0,098	0,106		
			0,084	0,100	0,108		

Bảng 3.25. Hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống ở đoạn 2 (BC) năm 2016

Vị trí, mẫu rau	Đợt	a _{NR} (%)	A _i	c _i (mg/L)	X _{NRi} (mg Cr/kg)	X _{NR} (mg Cr/kg)	(X _{NR}) _{TB} (mg Cr/kg)
Cầu HD R ₂	1	8,72	0,081	0,096	0,105	0,106 ± 0,005	0,097
			0,082	0,098	0,107		
			0,082	0,098	0,107		
	2	8,68	0,068	0,081	0,088	0,087 ± 0,005	
			0,068	0,081	0,088		
			0,066	0,079	0,086		
Cầu Trắng R ₃	3	8,67	0,092	0,110	0,119	0,120 ± 0,007	0,11
			0,092	0,110	0,119		
			0,095	0,113	0,122		
	4	8,65	0,077	0,092	0,099	0,100 ± 0,010	
			0,077	0,092	0,099		
			0,080	0,095	0,103		

Kết quả trên bảng 3.24 và 3.25 cho thấy: hai mẫu rau R₂ và R₃ có hàm lượng Cr (trong hai năm) khá thấp, dao động từ 0,097 ÷ 0,120 mg/kg ngọn rau

tươi. Điều này phù hợp với hàm lượng Cr tương ứng trong nước.

3.5.3. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong rau tại đoạn 4 (DE)

Kết quả phân tích hàm lượng tổng Cr trong rau tại đoạn 4 năm 2015 được trình bày trong bảng 3.26.

Bảng 3.26. Hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống ở đoạn 4 (DE) năm 2015

Vị trí, mẫu rau	Đợt	a_{NR} (%)	A_i	C_i (mg/L)	X_{NRi} (mg Cr/kg)	X_{NR} (mg Cr/kg)	$(X_{NR})_{TB}$ (mg Cr/kg)
Chát Cầu R ₄	1	8,73	0,115	0,137	0,150	0,151 ± 0,007	0,130
			0,118	0,140	0,153		
			0,116	0,138	0,151		
	2	8,52	0,086	0,102	0,109	0,109 ± 0	
			0,086	0,102	0,109		
			0,086	0,102	0,109		
Trạm bơm TP R ₅	1	8,68	0,108	0,129	0,140	0,138 ± 0,009	0,122
			0,105	0,125	0,136		
			0,106	0,126	0,137		
	2	8,63	0,083	0,099	0,107	0,105 ± 0,011	
			0,080	0,095	0,102		
			0,082	0,098	0,106		
Ng Xuyên R ₆	1	8,77	0,191	0,227	0,249	0,252 ± 0,011	0,222
			0,195	0,232	0,254		
			0,194	0,231	0,253		
	2	8,59	0,151	0,180	0,193	0,192 ± 0,011	
			0,148	0,176	0,189		
			0,152	0,181	0,194		
Đồng Quan R ₇	1	8,57	0,140	0,167	0,179	0,180 ± 0,004	0,160
			0,141	0,168	0,180		
			0,142	0,169	0,181		
	2	8,64	0,110	0,131	0,141	0,139 ± 0,013	
			0,110	0,131	0,141		
			0,106	0,126	0,136		
Đồng Vinh R ₈	1	8,51	0,152	0,181	0,193	0,192 ± 0,007	0,171
			0,150	0,179	0,190		
			0,152	0,181	0,193		
	2	8,62	0,118	0,14	0,151	0,150 ± 0,005	
			0,116	0,138	0,149		
			0,116	0,138	0,149		

Bảng 3.26. (tiếp theo)

Vị trí, mẫu rau	Đợt	a _{NR} (%)	A _i	c _i (mg/L)	X _{NRi} (mg Cr/kg)	X _{NR} (mg Cr/kg)	(X _{NR}) _{TB} (mg Cr/kg)
Hợp Thành R ₉	1	8,55	0,552	0,657	0,702	0,705 ± 0,010	0,594
			0,555	0,661	0,706		
			0,555	0,661	0,706		
	2	8,46	0,382	0,455	0,481	0,482 ± 0,007	
			0,385	0,458	0,484		
			0,382	0,455	0,481		
Cống Thần R ₁₀	1	8,47	0,570	0,679	0,719	0,716 ± 0,011	0,606
			0,568	0,676	0,716		
			0,566	0,674	0,714		
	2	8,53	0,391	0,465	0,496	0,496 ± 0,009	
			0,392	0,467	0,498		
			0,389	0,463	0,494		
Đông Ngạc R ₁₁	1	8,66	0,308	0,367	0,397	0,396 ± 0,010	0,364
			0,308	0,367	0,397		
			0,305	0,363	0,393		
	2	8,76	0,253	0,301	0,330	0,331 ± 0,011	
			0,252	0,300	0,329		
			0,256	0,305	0,334		
Thống Nhất R ₁₂	1	8,42	0,278	0,331	0,348	0,348 ± 0,007	0,300
			0,277	0,330	0,347		
			0,280	0,333	0,350		
	2	8,66	0,198	0,236	0,255	0,252 ± 0,011	
			0,194	0,231	0,250		
			0,196	0,233	0,252		

- Kết quả phân tích hàm lượng tổng Cr trong rau tại đoạn 4 năm 2016 được trình bày trong bảng 3.27.

Bảng 3.27. Hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống ở đoạn 4 (DE) năm 2016

Vị trí, mẫu rau	Đợt	a_{NR} (%)	A_i	c_i (mg/L)	x_{NRi} (mg Cr/kg)	x_{NR} (mg Cr/kg)	$(x_{NR})_{TB}$ (mg Cr/kg)
Chát Cầu R ₄	1	8,55	0,156	0,186	0,199	0,201 ± 0,007	0,201
			0,159	0,189	0,202		
			0,158	0,188	0,202		
	2	Đường đề đang thi công nên không lấy được mẫu rau					
Trạm bơm TP R ₅	1	8,64	0,228	0,271	0,293	0,293 ± 0,009	0,293
			0,226	0,269	0,291		
			0,229	0,273	0,295		
	2	Đường đề đang thi công nên không lấy được mẫu rau					
Nghiem Xuyên R ₆	1	8,74	0,256	0,305	0,333	0,333 ± 0,003	0,281
			0,256	0,305	0,333		
			0,257	0,306	0,334		
	2	8,58	0,179	0,213	0,228	0,229 ± 0,009	
			0,181	0,215	0,231		
			0,178	0,212	0,227		
Đồng Quan R ₇	1	8,67	0,150	0,179	0,194	0,191 ± 0,011	0,155
			0,146	0,174	0,189		
			0,147	0,175	0,190		
	2	8,62	0,094	0,112	0,121	0,119 ± 0,011	
			0,092	0,110	0,119		
			0,091	0,108	0,116		
Đồng Vinh R ₈	1	8,76	0,148	0,176	0,193	0,190 ± 0,010	0,156
			0,145	0,173	0,189		
			0,145	0,173	0,189		
	2	8,64	0,094	0,112	0,121	0,121 ± 0,007	
			0,095	0,113	0,122		
			0,092	0,110	0,119		

Bảng 3.27. (tiếp theo)

Vị trí, mẫu rau	Đợt	a _{NR} (%)	A _i	c _i (mg/L)	x _{NRi} (mg Cr/kg)	x _{NR} (mg Cr/kg)	(x _{NR}) _{TB} (mg Cr/kg)
Hợp Thành R ₉	1	8,63	0,326	0,388	0,419	0,418 ± 0,005	0,370
			0,326	0,388	0,419		
			0,325	0,387	0,417		
	2	8,65	0,249	0,296	0,320	0,321 ± 0,005	
			0,250	0,298	0,322		
			0,250	0,298	0,322		
Cống Thần R ₁₀	1	8,75	0,437	0,520	0,569	0,571 ± 0,009	0,472
			0,438	0,521	0,570		
			0,440	0,524	0,573		
	2	8,69	0,288	0,343	0,373	0,372 ± 0,013	
			0,286	0,340	0,369		
			0,290	0,345	0,375		
Đông Ngạc R ₁₁	1	8,65	0,332	0,395	0,427	0,429 ± 0,009	0,377
			0,334	0,398	0,430		
			0,335	0,399	0,431		
	2	8,58	0,256	0,305	0,327	0,324 ± 0,013	
			0,252	0,300	0,322		
			0,252	0,300	0,322		
Thông Nhất R ₁₂	1	8,61	0,272	0,324	0,349	0,351 ± 0,007	0,295
			0,275	0,327	0,352		
			0,274	0,326	0,351		
	2	8,54	0,190	0,226	0,241	0,238 ± 0,013	
			0,186	0,221	0,236		
			0,186	0,221	0,236		

Đoạn 3 (CD) nằm trên vùng đô thị, khó thực hiện việc lấy mẫu nước và hoàn toàn không có điểm lấy mẫu rau. Vùng ven đô thị, đoạn 4 (DE), số cơ sở sản xuất, làng nghề san sát, xen kẽ các vùng nông nghiệp. Rau muống được trồng ven bờ và các ruộng rau hai bên bờ đê sông Nhuệ, sử dụng nước sông làm nguồn nước tưới trực tiếp. Các trạm bơm như Tiền Phong, Nguyễn Trãi, Cao Xá ... có công suất lớn, lấy nước sông Nhuệ tưới cho các vùng canh tác.

Theo Quyết định số: 5168/QĐ-UBND TP Hà Nội (08/10/2014) thực hiện Quyết định của Chính phủ số: 1435/QĐ-TTg (18/08/2014), Ban hành kế hoạch thực hiện đề án tổng thể bảo vệ môi trường lưu vực sông Nhuệ - sông Đáy đến năm 2020; lòng sông Nhuệ được nạo vét, đê sông Nhuệ được chỉnh trang, bồi đắp theo từng đoạn, quá trình cải tạo này cũng làm quá trình lấy mẫu môi trường bị gián đoạn (các mẫu R₄ và R₅). Vị trí gần trạm bơm Hưng Hiền Tiêu, thuộc xã Hiền Giang, Thường Tín (khu vực có nghề tự phát làm gói, đệm nút từ vải vụn, thường xuyên đốt vụn vải thải dọc hai bên bờ sông) chỉ lấy được 1 lượt mẫu năm 2015, sau đó phải dừng lại và quyết định ngừng nghiên cứu vị trí này. Mặt khác, cũng vì lý do thi công bồi đắp đê điều, sang 2016 vị trí mẫu rau R₄ và R₅ huyện Thường Tín cũng không lấy được mẫu nữa, nhưng đã xác định được 3 mùa, do vậy quyết định vẫn công bố kết quả.

Kết quả hàm lượng Cr trong rau muống ở đoạn DE ở $0,122 \div 0,606$; vị trí mẫu rau muống có hàm lượng Cr cao bất thường ở vị trí R₁₀ gần cầu Công Thần, một bên cầu thuộc Làng Thần, Minh Đức, huyện Ứng Hòa một bên cầu thuộc Xã Phú Yên, huyện Phú Xuyên cũng phù hợp với nồng độ Cr cao bất thường trong nước ở mẫu N₁₂; có lẽ nguyên nhân do sự tồn tại đa dạng về số lượng và loại hình làng nghề ở khu vực này, đặc biệt là các làng nghề vải vụn và giày da.

Các mẫu R₉, R₁₀ và R₁₁ đều có hàm lượng Cr cao hơn vào mùa khô và vượt ngưỡng cho phép nếu áp Tiêu chuẩn thực phẩm của Trung Quốc, nhưng vẫn nằm trong tiêu chuẩn nếu áp Tiêu chuẩn thực phẩm của Mỹ.

Dù rau muống được sử dụng làm rau ăn hàng ngày, có vùng dùng tới 6 ÷ 9 tháng 1 năm, nhưng không phải ngày nào cũng dùng, nhất là lượng dùng rau tươi, tra cứu các Niên giám thống kê cũng thấy không chỉ rõ lượng rau ăn hàng ngày, nhất là rau muống, bởi vậy chưa có đủ cơ sở để đánh giá các chỉ số HQ và CR trên đối tượng thực phẩm này khi đánh giá, ước lượng rủi ro gây bệnh.

3.5.4. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong rau tại đoạn 5 (EG)

Đoạn 5 (EG) có điểm E là điểm nối giữa TP. Hà Nội và tỉnh Hà Nam, cũng là điểm giao giữa các huyện Duy Tiên, Ứng Hòa và Phú Xuyên. Bên hữu có chi lưu là sông Kẹo đổ vào sông Nhuệ đem theo các chất thải từ các làng nghề Khảm trai ở xã Chuyên Mỹ, các làng nghề dệt lụa ở Nha Xá ... còn bên tả hứng toàn bộ nước thải từ các khu công nghiệp Phủ Lý Hà Nam. Đoạn 5 (EG) quá trình lấy mẫu thuận tiện hơn, số lượng ruộng rau canh tác hai bên sông dày đặc, lựa chọn 3 điểm lấy điển hình ký hiệu R₁₃, R₁₄ và R₁₅. Kết quả phân tích hàm lượng tổng Cr trong rau muống đoạn 5 năm 2015 và 2016 được trình bày trong các bảng 3.28, 3.29.

Bảng 3.28. Hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống ở đoạn 5 (EG) năm 2015

Vị trí, mẫu rau	Đợt	a _{NR} (%)	A _i	c _i (mg/L)	x _{NRi} (mg Cr/kg)	x _{NR} (mg Cr/kg)	(x _{NR}) _{TB} (mg Cr/kg)
Nhật Tựu R ₁₃	1	8,77	0,334	0,398	0,436	0,434 ± 0,009	0,394
			0,331	0,394	0,432		
			0,332	0,395	0,433		
	2	8,64	0,273	0,325	0,351	0,354 ± 0,010	
			0,276	0,329	0,355		
			0,276	0,329	0,355		
Thọ Lão R ₁₄	1	8,63	0,232	0,276	0,298	0,300 ± 0,007	0,258
			0,234	0,279	0,301		
			0,234	0,279	0,301		
	2	8,6	0,169	0,201	0,216	0,215 ± 0,009	
			0,170	0,202	0,217		
			0,166	0,198	0,213		
Lão Cầu R ₁₅	1	8,65	0,451	0,537	0,581	0,581 ± 0,004	0,458
			0,450	0,536	0,580		
			0,452	0,538	0,582		
	2	8,65	0,259	0,308	0,333	0,335 ± 0,009	
			0,262	0,312	0,337		
			0,260	0,310	0,335		

Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống đoạn 5 (EG) năm 2016 được trình bày ở bảng 3.29:

Bảng 3.29. Hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống ở đoạn 5 (EG) năm 2016

Vị trí, mẫu rau	Đợt	a _{NR} (%)	A _i	c _i (mg/L)	x _{NRi} (mg Cr/kg)	x _{NR} (mg Cr/kg)	(x _{NR}) _{TB} (mg Cr/kg)
Nhật Tựu R ₁₃	1	8,63	0,280	0,333	0,359	0,362 ± 0,013	0,311
			0,284	0,338	0,365		
			0,281	0,335	0,361		
	2	8,62	0,202	0,240	0,259	0,260 ± 0,009	
			0,204	0,243	0,262		
			0,201	0,239	0,258		
Thọ Lão R ₁₄	1	8,56	0,286	0,340	0,364	0,366 ± 0,011	0,306
			0,287	0,342	0,366		
			0,290	0,345	0,369		
	2	8,5	0,195	0,232	0,247	0,245 ± 0,007	
			0,193	0,230	0,244		
			0,194	0,231	0,245		
Lão Cầu R ₁₅	1	8,56	0,330	0,393	0,421	0,422 ± 0,004	0,372
			0,331	0,394	0,422		
			0,332	0,395	0,423		
	2	8,53	0,251	0,299	0,319	0,321 ± 0,007	
			0,254	0,302	0,322		
			0,253	0,301	0,321		

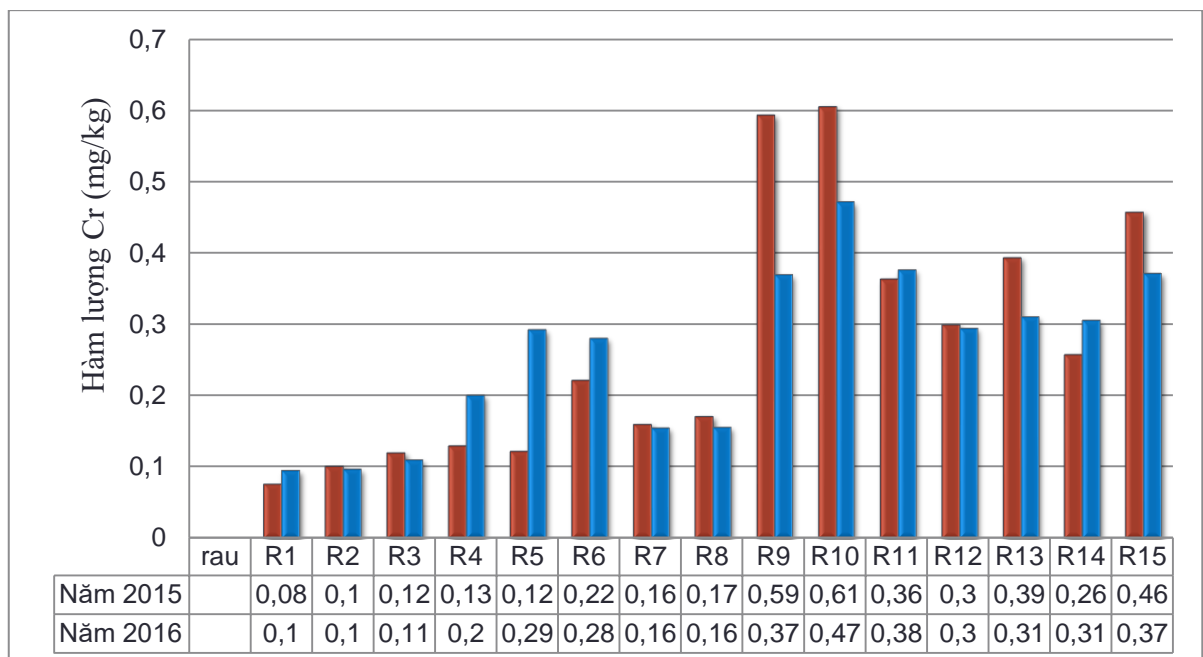
Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong rau ở đoạn 5 (EG) dao động trong khoảng 0,258 ÷ 0,458 mgCr/kg rau tươi, đều nằm trong giới hạn cho phép của các tiêu chuẩn Quốc Tế, trong đó nói chung, mùa khô có kết quả phân tích cao hơn mùa mưa. Mùa mưa lưu lượng dòng chảy tăng, đồng thời rau sử dụng nước tưới sông Nhuệ ít hơn.

3.5.5. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng Cr trong rau muống trên bờ sông Nhuệ hai năm 2015 và 2016

Bảng 3.30. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống ($R_1 - R_{15}$) trên bờ sông Nhuệ trong hai năm 2015 và 2016

Đoạn sông	Tên mẫu Rau	Hàm lượng tổng Cr (mg Cr/kg rau tươi)		Hàm lượng trung bình 2 năm (mg/L)
		Năm 2015	Năm 2016	
AB	R ₁	0,076	0,095	0,086
BC	R ₂	0,101	0,097	0,099
	R ₃	0,120	0,110	0,115
	R ₄	0,130	0,201	0,166
DE	R ₅	0,122	0,293	0,208
	R ₆	0,222	0,281	0,252
	R ₇	0,160	0,155	0,158
	R ₈	0,171	0,156	0,164
	R ₉	0,594	0,370	0,482
	R ₁₀	0,606	0,472	0,539
	R ₁₁	0,364	0,377	0,371
	R ₁₂	0,300	0,295	0,298
EG	R ₁₃	0,394	0,311	0,353
	R ₁₄	0,258	0,306	0,282
	R ₁₅	0,458	0,372	0,415

Diễn biến nồng độ Cr trong rau trong 02 năm 2015 và 2016 được biểu thị trên đồ thị hình 3.16:



Hình 3.16. Sơ đồ biến đổi hàm lượng Cr trong rau muống trên bờ sông Nhuệ năm 2015 và 2016

Kết quả phân tích hàm lượng tổng Cr trong ngọn rau muống (năm 2015 và 2016) đều dao động ở mức $0,076 \div 0,606$ mgCr/kg, trung bình trong 2 năm: dao động ở mức $0,086 \div 0,539$ mgCr/kg rau tươi. Nghĩa là hàm lượng Cr trong rau muống ở các đoạn khác nhau là rất khác nhau, tăng cao nhất ở khu vực huyện Phú Xuyên, Ứng Hòa. Nhiều mẫu phân tích năm 2015 có hàm lượng Cr cao hơn năm 2016, có lẽ do lưu lượng dòng chảy năm 2016 lớn hơn 2015. Hàm lượng Cr tích lũy trong rau tăng cao hơn liệu có tương ứng với nồng độ Cr tăng trong nước? Điều này sẽ được lí giải ở phần phân tích tương quan.

Bảng 3.31. So sánh hàm lượng Cr trong rau muống với các loại rau quả khác

<p>Kết quả phân tích Cr trong rau muống sông Nhuệ, Hà Nội, Việt Nam năm 2015 - 2016</p>	<p>Hàm lượng Cr trong một số loại rau quả của các tác giả khác</p>
<p>Trung bình trong 2 năm: dao động ở mức $0,086 \div 0,539$ mgCr/kg rau tươi.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Ở Việt Nam, tác giả Đoàn Chí Cường đã đưa ra kết quả phân tích hàm lượng Cr trong rau muống ở Hòa Vang Đà Nẵng là Cr (1.484mg/kg) – tạp chí Khoa học và Công nghệ ĐH Đà Nẵng Số 9(82).2014; Trang: 38-42. - Tác giả [27] công bố năm 2013 về hàm lượng Cr trong Chè ở Tân Cương Thái Nguyên là $0,209 \div 0,221$ mg/kg. - Theo [121] tổng hàm lượng Cr trong hầu hết các loại thực phẩm thường từ $10 \div 1.300$ µg/kg; hàm lượng Cr trong rau là $30 \div 230$ µg/kg, trong quả làm thực phẩm là $20 \div 510$ µg/kg. - Theo [136] kết quả phân tích các loại trái cây và rau ở Ba Lan năm 2001, hàm lượng Cr dao động từ $< 1 \div 183$ µg/kg. - Kết quả phân tích một số loại rau quả tại các chợ của thành phố Karachi: Cr trong quả bí ngô (0,45 µg/g), cà chua (0,70 µg/g), củ cải đường (0,71 µg/g), cà rốt (0,95 µg/g), bắp cải (1,01 µg/g), rau bina (1,08 µg/g), mù tạt (1,05 µg/g) ... [89]. - Wiestawa và cộng sự đã đưa ra kết quả phân tích Cr trong một số thực vật: dâu tây (32 µg/kg) và dưa chuột (19 µg/kg) [136].

3.5.6. Phân tích tương quan, xác định hệ số tích tụ sinh học của Cr trong rau muống và đánh giá rủi ro sức khỏe

Từ kết quả tổng hợp hàm lượng Cr trung bình trong nước tại bảng 3.19 và hàm lượng Cr trung bình trong rau tại bảng 3.30, cho phép phân tích tương quan (R), chỉ số tích tụ sinh học (BAF) của Cr trong rau muống và đánh giá rủi ro sức khỏe (RQ). Để có sự tương quan giữa các hàm x và y, các chỉ số: R, BAF, RQ chỉ được tính ở các địa điểm có phân tích đồng thời hàm lượng Cr trong nước và rau. Kết quả đánh giá các chỉ số trên bảng 3.32:

Bảng 3.32. Hàm lượng Cr trung bình trong nước, rau và đánh giá RQ

TT	Địa điểm	Kí hiệu mẫu	$C_{Cr - \text{nước}}$ (mg/L)	$C_{Cr - \text{ngrau}}$ (mg/kg)	RQ
1	Cống Liên Mạc	N_1, R_1	0,011	0,086	0,172
2	Cầu Hà Đông	N_3, R_2	0,015	0,099	0,198
3	Cầu Trắng	N_4, R_3	0,014	0,115	0,230
4	Thôn Chát Cầu	N_6, R_4	0,012	0,166	0,332
5	Xã Nghiêm Xuyên	N_8, R_6	0,014	0,251	0,502
6	Cầu Đồng Quan	N_9, R_7	0,019	0,158	0,316
7	Làng Đồng Vinh	N_{10}, R_8	0,015	0,163	0,326
8	Thôn Hợp Thành	N_{11}, R_9	0,019	0,482	0,964
9	Cầu Cống Thần	N_{12}, R_{10}	0,043	0,539	1,078
10	Làng Đông Ngạc	N_{13}, R_{11}	0,026	0,371	0,742
11	Làng Thống Nhất	N_{14}, R_{12}	0,017	0,297	0,594
12	Cầu Nhật Tựu	N_{15}, R_{13}	0,024	0,352	0,704
13	Xóm Đông	N_{16}, R_{14}	0,026	0,282	0,564
14	Thôn Lão Cầu	N_{17}, R_{15}	0,023	0,415	0,830
Trung bình			0,020	0,270	0,539

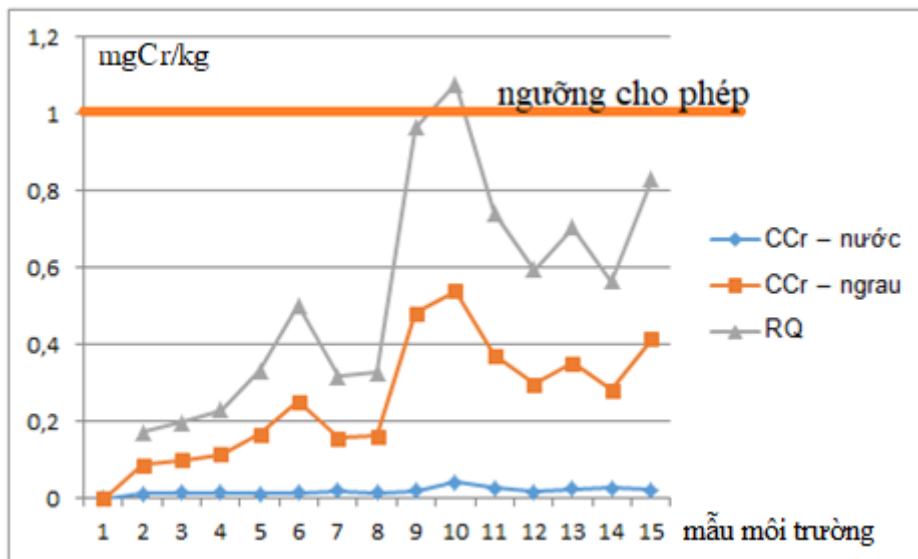
Từ bảng 3.32 xác định được:

- Hệ số tương quan theo công thức CT1.14 tính được $R = 0,779$. Từ đó tính giá trị kiểm định tương quan: theo CT1.15 ta có $t_{kd} = 12,295 > t_{12; 95\%} = 2,179$.

- Tính được hệ số tích tụ sinh học BAF theo CT1.16 là $BAF = 13,5$.

Giá trị $R = 0,779$ cho thấy rõ ràng có mối tương quan giữa hàm lượng Cr trong nước và trong rau. Giá trị $BAF = 13,5 > 1$ chứng tỏ rằng rau muống có khả năng tích lũy sinh học với Cr hay rau muống thuộc loại “thực vật tích tụ” Cr.

Để thấy rõ hơn mối những liên hệ này, biểu diễn trên hình 3.17:



Hình 3.17. Sơ đồ chỉ số rủi ro gây bệnh RQ ứng với các mẫu rau

- Đánh giá rủi ro sức khỏe (RQ) cho người dân sử dụng rau muống nhiễm Cr do tích tụ sinh học:

Từ bảng 3.31 và hình 3.17 cho thấy chỉ có mẫu rau R_{10} có $RQ = 1,078 > 1$ thuộc loại có khả năng gây rủi ro sức khỏe cao, các mẫu còn lại đều có: $0,1 \leq RQ < 1,0$ thuộc loại có khả năng gây rủi ro sức khỏe ở mức trung bình.

3.6. HÀM LƯỢNG Cr TRONG CÁC MẪU GẠO NGHIÊN CỨU

- Phần trăm chất khô trong gạo được tính theo công thức 3.5:

$$b_G = \% \text{ chất khô gạo} = \frac{m_G \cdot 100}{m_G^o} \quad (\%) \quad (\text{CT3.5})$$

- Hàm lượng Cr trong 1 kg gạo thương phẩm (Y_G) được tính theo công thức CT 3.6:

$$y_G = \frac{v \cdot c_i \cdot V_G^0 \cdot b_G}{v^0 \cdot m_G \cdot 100} \quad (\text{mg Cr/kg gạo thương phẩm}) \quad (\text{CT3.6})$$

Trong đó:

b_G là phần trăm chất khô trong gạo (%).

m_G^0 là khối lượng gạo thương phẩm (g).

m_G là khối lượng chất khô của gạo (g); lấy $m_G = 10$ g.

v là thể tích bình đo màu (= 25 mL).

c_i là nồng độ xác định được trong bình đo màu (mg/L)

v^0 là thể tích tạo phản ứng màu hút từ bình định mức V^0 (mL).

V_G^0 là thể tích bình định mức ($V_G^0 = 50$ mL).

Các mẫu đều được phân tích lặp lại 3 lần. Kết quả trung bình của hai đợt phân tích là kết quả hàm lượng Cr của mẫu gạo ở địa điểm đó trong một năm.

3.6.1. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu gạo tại đoạn 4 (DE)

Các ruộng lúa canh tác tại đoạn 4 (DE) lấy nước sông Nhuệ từ các trạm bơm như Gia Khánh, Xém, Hậu Bành, Vĩnh Mộ 2 ở huyện Thường Tín và các trạm bơm Đồng Tiến, Đồng Sâu, Tri Trung, Đào Xá, Nội Còi, Hoàng Đông, Đồng Vinh, Gia Phú, Trung Thượng, Lễ Nhuế 1 & 2, Ngọ Hạ, Bối Khê, Vân Từ, Cự, Phú Yên, Trung Nghĩa thuộc huyện Phú Xuyên và hai trạm bơm Thần và Mạnh Tân thuộc huyện Ứng Hòa. Trong đó ba trạm bơm Lễ Nhuế 2, Thần và Mạnh Tân đều có 14 máy loại 4000 m³/h còn trạm lớn nhất được trang bị 12 máy bơm loại 8000 m³/h. Diện tích trồng lúa ở các huyện Thường Tín, Phú Xuyên và Ứng Hòa lần lượt là 6.601; 9.646 và 11.729 ha cung cấp thực phẩm cho hơn nửa triệu dân.

Kết quả phân tích hàm lượng tổng Cr trong gạo tại đoạn 4 năm 2015 - 2016 được trình bày trong các bảng 3.33 và 3.34:

Bảng 3.33. Hàm lượng Cr trong các mẫu gạo tại đoạn 4 (DE) năm 2015

Tên mẫu	Đợt	b_G (%)	A_i	c_i (mg/L)	y_{Gi} (mgCr/kg gạo)	y_G (mgCr/kg gạo)	$(Y_G)_{TB}$ (mgCr/kg gạo)
Chát Cầu G_1	1	85,96	0,074	0,088	0,473	$0,467 \pm 0,024$	0,458
			0,072	0,086	0,462		
			0,073	0,087	0,467		
	2	85,82	0,070	0,083	0,445	$0,449 \pm 0,047$	
			0,069	0,082	0,440		
			0,072	0,086	0,461		
Vĩnh Bộ G_2	1	85,88	0,108	0,129	0,692	$0,701 \pm 0,037$	0,683
			0,110	0,131	0,703		
			0,111	0,132	0,709		
	2	85,80	0,103	0,123	0,660	$0,665 \pm 0,022$	
			0,104	0,124	0,665		
			0,105	0,125	0,670		
Nghiêm Xuyên G_3	1	85,85	0,084	0,100	0,537	$0,538 \pm 0,035$	0,510
			0,086	0,102	0,547		
			0,083	0,099	0,531		
	2	85,78	0,075	0,089	0,477	$0,481 \pm 0,015$	
			0,076	0,090	0,483		
			0,076	0,090	0,483		
Hợp Thành G_4	1	85,87	0,115	0,137	0,735	$0,749 \pm 0,058$	0,720
			0,119	0,142	0,762		
			0,118	0,140	0,751		
	2	85,75	0,107	0,127	0,681	$0,069 \pm 0,035$	
			0,108	0,129	0,691		
			0,109	0,130	0,697		
Cống Thân G_5	1	85,82	0,235	0,280	1,502	$1,491 \pm 0,061$	1,446
			0,234	0,279	1,496		
			0,231	0,275	1,475		
	2	85,65	0,220	0,262	1,403	$1,401 \pm 0,015$	
			0,219	0,261	1,397		
			0,220	0,262	1,403		
Đông Ngạc G_6	1	85,76	0,196	0,233	1,249	$1,256 \pm 0,052$	1,215
			0,199	0,237	1,270		
			0,196	0,233	1,249		
	2	85,65	0,183	0,218	1,167	$1,174 \pm 0,027$	
			0,185	0,220	1,178		
			0,185	0,220	1,178		
Thống Nhất G_7	1	85,92	0,204	0,243	1,305	$1,316 \pm 0,062$	1,276
			0,208	0,248	1,332		
			0,205	0,244	1,310		
	2	85,68	0,194	0,231	1,237	$1,235 \pm 0,035$	
			0,195	0,232	1,242		
			0,192	0,229	1,226		

Bảng 3.34. Hàm lượng Cr trong các mẫu gạo tại đoạn 4 (DE) năm 2016

Tên mẫu	Đợt	b_G (%)	A_i	c_i (mg/L)	y_{Gi} (mgCr/kg gạo)	y_G (mgCr/kg gạo)	$(Y_G)_{TB}$ (mgCr/kg gạo)
Chát Cầu G_1	1	85,82	0,071	0,085	0,456	0,458 ± 0,013	0,442
			0,072	0,086	0,461		
			0,071	0,085	0,456		
	2	85,62	0,066	0,079	0,423	0,425 ± 0,013	
			0,066	0,079	0,423		
			0,067	0,080	0,428		
Vĩnh Bộ G_2	1	85,85	0,096	0,114	0,612	0,619 ± 0,035	0,597
			0,097	0,115	0,617		
			0,098	0,117	0,628		
	2	85,65	0,090	0,107	0,573	0,575 ± 0,013	
			0,091	0,108	0,578		
			0,090	0,107	0,573		
Nghiêm Xuyên G_3	1	85,93	0,083	0,099	0,532	0,521 ± 0,04	0,498
			0,081	0,096	0,516		
			0,081	0,096	0,516		
	2	85,8	0,073	0,087	0,467	0,474 ± 0,025	
			0,075	0,089	0,477		
			0,075	0,089	0,477		
Hợp Thành G_4	1	85,82	0,139	0,165	0,885	0,885 ± 0,047	0,860
			0,140	0,167	0,896		
			0,137	0,163	0,874		
	2	85,72	0,130	0,155	0,83	0,835 ± 0,04	
			0,130	0,155	0,83		
			0,133	0,158	0,846		
Cống Thân G_5	1	85,88	0,239	0,285	1,53	1,541 ± 0,04	1,527
			0,242	0,288	1,546		
			0,242	0,288	1,546		
	2	85,77	0,236	0,281	1,506	1,513 ± 0,055	
			0,236	0,281	1,506		
			0,239	0,285	1,528		
Đông Ngạc G_6	1	85,83	0,204	0,243	1,304	1,300 ± 0,015	1,280
			0,203	0,242	1,298		
			0,203	0,242	1,298		
	2	85,75	0,196	0,233	1,249	1,260 ± 0,040	
			0,198	0,236	1,265		
			0,198	0,236	1,265		
Thống Nhất G_7	1	85,93	0,181	0,215	1,155	1,160 ± 0,040	1,131
			0,183	0,218	1,171		
			0,181	0,215	1,155		
	2	85,78	0,172	0,205	1,099	1,101 ± 0,013	
			0,173	0,206	1,104		
			0,172	0,205	1,099		

Kết quả phân tích hàm lượng Cr của 7 mẫu gạo ($G_1 \div G_7$) thuộc đoạn 4(DE) trong 2 năm đều dao động ở mức $0,442 \div 1,527$ mg/kg gạo. Hàm lượng Cr thấp nhất là mẫu G_1 (Trát Cầu, Tiền Phong Thường Tín), cao nhất là mẫu G_5 (thuộc khu vực cầu Cống Thần). Giá trị này cũng cao tương tự với kết quả phân tích hàm lượng Cr trong rau (mẫu R_{10} – cao nhất) và hàm lượng Cr trong nước (mẫu N_{12} cao nhất) đều ở khu vực cầu Cống Thần. Trong số 7 mẫu gạo phân tích ở đoạn này thì có tới 3 mẫu (G_5 , G_6 và G_7) vượt tiêu chuẩn cho phép về tiêu chí Cr trong ngũ cốc của cả Mỹ và Trung Quốc.

3.6.2. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu gạo đoạn 5 (EG)

Kết quả phân tích hàm lượng tổng Cr trong gạo tại đoạn 5 năm 2015 - 2016 được trình bày trong các bảng 3.35 và 3.36

Bảng 3.35. Hàm lượng Cr trong các mẫu gạo tại đoạn 5 (EG) năm 2015

Tên mẫu	Đợt	b_G (%)	A_i	c_i (mg/L)	Y_{Gi} (mgCr/kg gạo)	y_G (mgCr/kg gạo)	$(Y_G)_{TB}$ (mgCr/kg gạo)
Nhật Tựu G_8	1	85,93	0,152	0,181	0,972	$0,961 \pm 0,045$	0,923
			0,150	0,179	0,961		
			0,149	0,177	0,951		
	2	85,7	0,140	0,167	0,894	$0,885 \pm 0,035$	
			0,138	0,164	0,878		
			0,139	0,165	0,884		
Thọ Lão G_9	1	85,81	0,137	0,163	0,874	$0,860 \pm 0,058$	0,827
			0,133	0,158	0,847		
			0,134	0,160	0,858		
	2	85,68	0,126	0,150	0,803	$0,793 \pm 0,045$	
			0,123	0,146	0,782		
			0,124	0,148	0,793		
Lão Cầu G_{10}	1	85,81	0,138	0,164	0,880	$0,874 \pm 0,024$	0,874
			0,137	0,163	0,874		
			0,136	0,162	0,869		
	2	0	Vụ mùa nước ngập không canh tác				

Bảng 3.36. Hàm lượng Cr trong các mẫu gạo tại đoạn 5 (EG) năm 2016

Tên mẫu	Đợt	b_G (%)	A_i	c_i (mg/L)	y_{Gi} (mgCr/kg gạo)	y_G (mgCr/kg gạo)	$(Y_G)_{TB}$ (mgCr/kg gạo)
Nhật Tụ G ₈	1	85,97	0,117	0,139	0,747	0,745 ± 0,015	0,722
			0,116	0,138	0,741		
			0,117	0,139	0,747		
	2	85,73	0,109	0,130	0,697	0,699 ± 0,013	
			0,109	0,130	0,697		
			0,110	0,131	0,702		
Thọ Lão G ₉	1	85,95	0,126	0,150	0,806	0,817 ± 0,045	0,782
			0,129	0,154	0,827		
			0,128	0,152	0,817		
	2	85,82	0,118	0,140	0,751	0,746 ± 0,040	
			0,118	0,140	0,751		
			0,115	0,137	0,735		
Lão Cầu G ₁₀	1	85,95	0,121	0,144	0,774	0,765 ± 0,049	0,765
			0,120	0,143	0,768		
			0,118	0,140	0,752		
	2		Vụ mùa nước ngập không canh tác				

Đoạn 5(EG) nằm trọn trong các huyện Duy Tiên, Kim Bảng và một phần của TP. Phủ Lý thuộc tỉnh Hà Nam, đoạn này tiến hành phân tích 3 mẫu gạo (G₈ ÷ G₁₀). Nước sông Nhuệ được tưới tiêu nhờ các trạm bơm Hoàng Long, Giáp Tây, Hoàng Đông, Hoàng Tây, Kim Bình, Duy Hải, công suất trạm bơm lớn nhất là trạm bơm Hoàng Tây với 14 máy công suất 1000 m³/h. Diện tích canh tác lúa trên 12.123 ha và có trên 300.000 người.

Mẫu G₁₀ được trồng sát mép sông, dọc theo bờ sông từ cầu Nhật Tụ đến cống Lương Cổ, vào mùa mưa nước dâng ngập nên không canh tác được, lúa chỉ trồng được 1 mùa (xem ảnh Phụ lục 12).

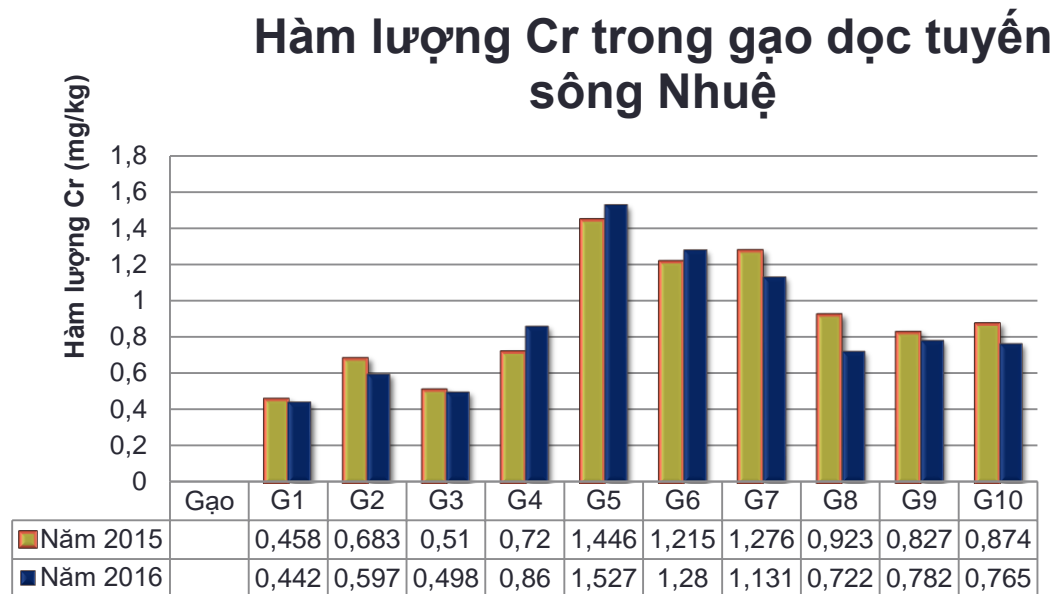
Kết quả phân tích hàm lượng Cr của 3 mẫu gạo (G₈ ÷ G₁₀) thuộc đoạn 5(EG) trong 2 năm đều dao động ở mức 0,722 ÷ 0,782 mg/kg gạo. Các mẫu gạo G₈ ÷ G₁₀ đều có hàm lượng Cr dưới mức quy định của tiêu chuẩn quốc tế.

3.6.3. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng Cr trong gạo dọc sông Nhuệ hai năm 2015 và 2016

Bảng 3.37. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu gạo ($G_1 - G_{10}$) dọc sông Nhuệ trong hai năm 2015 và 2016

Tên mẫu gạo	Hàm lượng Cr (mg Cr/kg gạo)		Hàm lượng trung bình 2 năm $\bar{C}_{Cr-gạo}$ (mg Cr/kg gạo)
	Năm 2015	Năm 2016	
G_1	0,458	0,442	0,450
G_2	0,683	0,597	0,640
G_3	0,510	0,498	0,504
G_4	0,720	0,860	0,790
G_5	1,446	1,527	1,487
G_6	1,215	1,280	1,248
G_7	1,276	1,131	1,204
G_8	0,923	0,722	0,823
G_9	0,827	0,782	0,805
G_{10}	0,874	0,765	0,820

Diễn biến nồng độ Cr trong nước trong 02 năm 2015 và 2016 được biểu thị trên đồ thị hình 3.18.



Hình 3.18. Hàm lượng Cr trong các gạo dọc sông Nhuệ năm 2015 và 2016

Các mẫu gạo $G_1 \div G_4$ thuộc địa phân huyện Thường Tín Thành phố Hà Nội, đều có hàm lượng Cr nằm trong tiêu chuẩn cho phép.

Tại các điểm lấy mẫu ở huyện Phú Xuyên, Ứng Hòa, hàm lượng Cr trong gạo ở các vị trí G_5, G_6, G_7 , cả 02 năm 2015 và 2016 đều cao hơn các quy chuẩn quốc tế đã biết; tương đồng với nồng độ Cr trong nước ở các vị trí tương ứng (trình bày bảng 3.37).

Để đánh giá mức độ ô nhiễm Cr trong gạo trồng tại lưu vực sông Nhuệ so với các công bố khác:

Bảng 3.38. So sánh hàm lượng Cr trong gạo lưu vực sông Nhuệ với các tác giả khác

Kết quả phân tích Cr trong gạo lưu vực sông Nhuệ, Hà Nội, Việt Nam năm 2015 – 2016	Hàm lượng Cr trong một số loại rau quả của các tác giả khác
Trung bình trong 2 năm: dao động ở mức 0,450 ÷ 1,487 mgCr/kg rau tươi.	<ul style="list-style-type: none"> - Theo tác giả Đoàn Chí Cường công bố năm 2014 [23], hàm lượng Cr tích tụ sinh học trong gạo ở tỉnh Quảng Nam trung bình là 0,790 mg/kg còn ở Đà Nẵng hàm lượng này là 0,321 mg/kg [23]. - Theo [121] tổng hàm lượng Cr trong ngũ cốc từ 40 ÷ 220 µg/kg. - Kết quả phân tích kết quả phân tích Cr trong gạo Philipin cho thấy: hàm lượng Cr dao động từ 0,6 ÷ 0,7 mg/kg [99], [104]. - Wiestawa và cộng sự đã đưa ra kết quả phân tích Cr trong các hạt lúa mì (39 µg/kg) [136].

Theo tác giả Đoàn Chí Cường công bố năm 2014 [23], hàm lượng Cr tích tụ sinh học trong gạo (giống lúa thơm thuộc loài *Oryza sativa* L.) ở Điện Phương, huyện Điện Bàn, tỉnh Quảng Nam trung bình là 0,790 mg/kg còn ở xã Hòa Châu, huyện Hòa Vang, thành phố Đà Nẵng hàm lượng này là 0,321

mg/kg. Các kết quả này thấp hơn hàm lượng Cr trung bình 0,877 mg/kg trong gạo (giống lúa Bắc thơm 7) tại lưu vực sông Nhuệ, nhưng hàm lượng Cr ở Điện Bàn cũng được đánh giá là tương đối cao.

So với hàm lượng Cr trong rau cao nhất ở mức 0,606 mg/kg còn trong gạo là 1,527 mg/kg thì trong gạo cao hơn 2 lần; điều này có lẽ do gạo tích lũy từ cây lúa có thời gian sống khoảng 3 tháng, còn từ lúc lúa trổ bông đến lúc thu hoạch khoảng 5 tuần tức là khoảng 30 đến 36 ngày. Thời gian tích lũy dài hơn nên hàm lượng Cr trong gạo cao hơn trong rau. Tuy nhiên hàm lượng Cr trong cả rau và gạo đều chịu ảnh hưởng của Cr trong nguồn nước tưới từ sông Nhuệ nên nhận định Cr không cần cho cây trồng là hoàn toàn tin cậy. Tuy nhiên, nghiên cứu cần phải trả lời câu hỏi, nếu sử dụng loại gạo trên làm thực phẩm ăn hàng ngày thì nguy cơ rủi ro sức khỏe như thế nào?

Các tác giả Judilynn Solium và cộng sự của trường đại học Manila Philippines đã xác định hàm lượng Cr trong gạo bằng phương pháp F–AAS ở các chợ của Philippines, kết quả phân tích 10 mẫu gạo cho thấy: hàm lượng Cr dao động từ $0,6 \div 0,7$ mg/kg so với giới hạn an toàn là $0,05 \div 0,2$ mgCr/ngày, điều này có thể là nguy cơ tiềm ẩn đối với sức khỏe con người [99], [104].

Khi phân tích số liệu thu được, nhận thấy hàm lượng Cr trong nước tưới tăng thì hàm lượng Cr trong rau và gạo cũng tăng, hàm lượng Cr trong nước tưới và trong rau muống có mối tương quan đã được chứng minh, còn trong gạo liệu chúng có mối tương quan hay không?

3.6.4. Phân tích tương quan và hệ số tích tụ sinh học Cr trong gạo

Từ các bảng kết quả 3.20 và 3.37 xác định được các giá trị trung bình hàm lượng Cr trong nước và trong gạo, từ đó làm cơ sở xác định được độ tương quan R – đánh giá sự phụ thuộc hàm lượng Cr trong gạo với hàm lượng Cr trong nước tưới. Mặt khác xác định BAF trình bày gạo có phải dòng “thực vật tích tụ” Cr hay không. Hàm lượng Cr trung bình trong nước và trong gạo được tính qua bảng số liệu sau:

Bảng 3.39. Hàm lượng trung bình Cr trong nước và gạo

TT	Địa điểm	Kí hiệu mẫu	$\bar{C}_{Cr-nước}$ (mg/L)	$\bar{C}_{Cr-gạo}$ (mg/kg)
1	Thôn Chát Cầu	N ₆ , G ₁	0,012	0,450
2	Thôn Vĩnh Bộ	N ₇ , G ₂	0,013	0,640
3	Xã Nghiêm Xuyên	N ₈ , G ₃	0,014	0,504
4	Thôn Hợp Thành	N ₁₁ , G ₄	0,019	0,790
5	Cầu Cống Thần	N ₁₂ , G ₅	0,043	1,487
6	Làng Đông Ngạc	N ₁₃ , G ₆	0,026	1,248
7	Làng Thống Nhất	N ₁₄ , G ₇	0,017	1,204
8	Cầu Nhật Tựu	N ₁₅ , G ₈	0,024	0,823
9	Xóm Đông	N ₁₆ , G ₉	0,026	0,805
10	Thôn Lão Cầu	N ₁₇ , G ₁₀	0,023	0,820
Hàm lượng trung bình			0,022	0,877

(thực nghiệm trên giống lúa Bắc thơm 7)

Xác định được giá trị tương quan theo công thức CT1.14 tính được $R = 0,789$. Kiểm định tương quan: theo CT1.15 ta có $t_{kd} = 64,891 > t_{8; 95\%} = 2,306$ khẳng định về mặt thống kê có mối tương quan rõ rệt giữa hàm lượng Cr trong nước tưới và trong gạo.

Mặt khác theo CT1.16 tính được hệ số tích tụ sinh học $BAF = 39,86$ chỉ ra rằng lúa có khả năng tích lũy sinh học với Cr khá cao, hay giống lúa BT7 thuộc loại “thực vật tích tụ” Cr.

3.6.5. Đánh giá nguy cơ rủi ro gây bệnh từ gạo nhiễm Cr

Kết quả đánh giá các vị trí phân tích mẫu gạo trong 02 năm 2015 và 2016 với X_{tb} là hàm lượng Cr trung bình trong hai năm. Để đánh giá rủi ro sức khỏe, chỉ số RQ được xác định theo CT1.17; EDI được tính theo CT1.18 và HQ theo CT1.20. Các chỉ số EDI và HQ nhằm đánh giá rủi ro gây bệnh cho người lớn và trẻ em khi dùng gạo nhiễm Cr, kết quả tính được trình bày trong bảng 3.40:

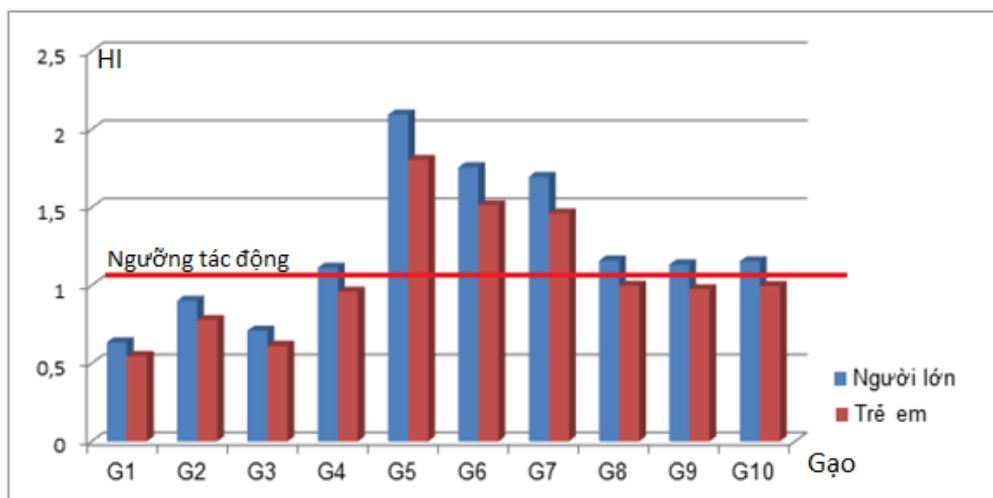
Bảng 3.40. Chỉ số RQ, HQ của các mẫu gạo $G_1 \div G_{10}$ trong hai năm 2015 và 2016

Vị trí	Chỉ số RQ	Người lớn		Trẻ em	
		EDI ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{ngày}$)	HQ	EDI ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{ngày}$)	HQ
G1	0,450	3,169	0,634	2,730	0,546
G2	0,640	4,507	0,901	3,883	0,777
G3	0,504	3,549	0,710	3,058	0,612
G4	0,790	5,564	1,113	4,79	0,959
G5	1,487	10,469	2,094	9,019	1,804
G6	1,248	8,786	1,757	7,569	1,514
G7	1,204	8,476	1,695	7,302	1,460
G8	0,823	5,793	1,158	4,990	0,998
G9	0,805	5,666	1,133	4,881	0,976
G10	0,820	5,771	1,154	4,972	0,994
Trung bình	0,877	6,175	1,235	5,320	1,064
Rủi ro	3/10		7/10		3/10

Càng về xuôi về hướng Nam sông Nhuệ tỉ lệ mẫu có RQ, HQ càng cao nhưng không tuyến tính. Hàm lượng Cr trong gạo ở những khu vực sử dụng nước tưới sông Nhuệ đang ở mức cảnh báo không chỉ đối với người lớn. Tại Thường Tín, Phú Xuyên, Ứng Hòa có hàng trăm làng nghề, cơ sở sản xuất phát thải các chất ô nhiễm trong đó có Cr.

Xét về tiêu chí kim loại nặng, có 7/10 mẫu mà $RQ = 0,450 \div 0,823$ có rủi ro sức khỏe trung bình, còn 3/10 mẫu có $RQ = 1,204 \div 1,487$ có rủi ro sức khỏe cao.

Xét về tiêu chí kim loại nặng có khả năng gây rủi ro bệnh tật, có nguy cơ tiến triển thành bệnh ung thư, ta biểu diễn chỉ số HQ qua biểu đồ hình 3.19:



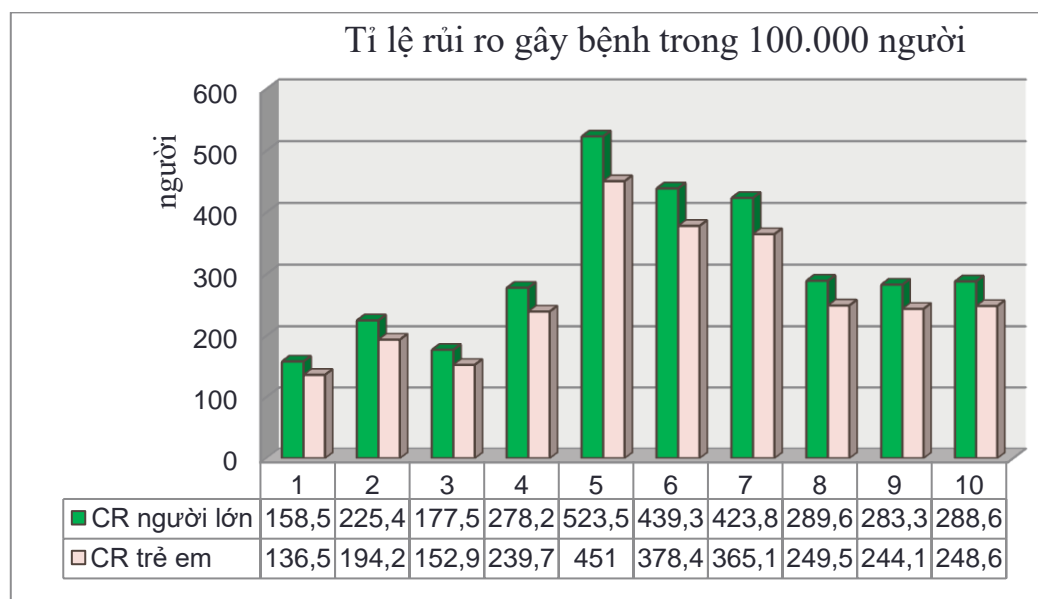
Hình 3.19. Biểu đồ chỉ số rủi ro sức khỏe do sử dụng gạo theo chỉ số HQ

Do Cr là một nguyên tố được tổ chức IARC xếp vào nhân tố gây ung thư, vì vậy cần đánh giá ước lượng số người sử dụng gạo nhiễm Cr trong cộng đồng. Theo chỉ số này cũng có 3/10 mẫu có rủi ro sức khỏe ở mọi lứa tuổi còn 7/10 gây rủi ro đối với người lớn, do người lớn có thời gian tích tụ sinh học lâu hơn. Thông qua chỉ số rủi ro HQ và chỉ số ước lượng số người có nguy cơ tiến triển bệnh ung thư CR ở bảng 3.40 và hình 3.21 - ước lượng số người có rủi ro phát triển thành bệnh ung thư trong 100.000 người dân.

Bảng 3.41. Chỉ số CR của các mẫu $G_1 - G_{10}$ trong hai năm 2015 và 2016

Vị trí	HQ _{Cr}		CR _{Cr}	
	Người lớn	trẻ em	Người lớn	trẻ em
G1	0,634	0,546	158,466	136,514
G2	0,901	0,777	225,374	194,153
G3	0,710	0,612	177,482	152,895
G4	1,113	0,959	278,196	239,658
G5	2,094	1,804	523,466	450,951
G6	1,757	1,514	439,303	378,447
G7	1,695	1,460	423,809	365,099
G8	1,158	0,998	289,641	249,517
G9	1,133	0,976	283,302	244,056
G10	1,154	0,994	288,584	248,607

Biểu diễn trên biểu đồ hình 3.20 chỉ số CR:



Hình 3.20. Ước lượng số người có nguy cơ phát triển bệnh ung thư

Các thực nghiệm khoa học để đưa ra các yếu tố ảnh hưởng sức khỏe của thực phẩm hay môi trường theo các tiêu chuẩn được xác định theo các khoảng thời gian 28 ngày hoặc 90 ngày hoặc 1 năm. Nhưng thông thường nhiều người sử dụng cùng một loại thực phẩm được nuôi trồng cùng một vùng địa lí hẹp trong **nhiều năm** lại phổ biến, nhất là ở nông thôn, bởi vậy các chất ô nhiễm tích tụ sinh học trong cơ thể là không thể tránh khỏi. Bởi vậy, việc ước lượng rủi ro gây bệnh cho người dân do sử dụng lâu dài các loại thực phẩm nhiễm kim loại nặng hết sức ý nghĩa.

Từ bảng 3.39 và hình 3.20, kết quả cho thấy; ước lượng số người lớn có nguy cơ ung thư trong 100.000 dân khi suốt đời sử dụng gạo trên là từ $136 \div 523$. Trong khi tỉ lệ này năm 2000 ở Hà Nội 149,8; năm 2015 là 158; trung bình hiện nay trên TG là 182, ở Việt Nam là 181 (Nguồn: Bệnh Viện K 3/2018).

Theo các tác giả Fanfu Zeng, Wei Wei, Mansha Li, Ruixue Huang, Fei Yang and Yanying Duan [83], hàm lượng Cr tích tụ sinh học trong gạo (không chỉ rõ loại gạo nào) tại Hồ Nam Trung Quốc là $0,029 \div 0,508$ mg/kg, hàm lượng trung bình là 0,106 mg/kg và các giá trị bình quân $HQ_{Cr} = 0,258$; CR ước lượng là 38,8 nhỏ hơn nhiều so với các giá trị trung bình tương ứng của gạo thuộc giống lúa BT7 trồng tại lưu vực sông Nhuệ, tuy nhiên đây là kết quả phân tích với các mẫu thuộc vùng địa lí rộng lớn, không tập trung trên một mẫu gạo. (Xem thêm: Giá trị HI = ΣHQ của tổng các kim loại nặng ở gạo tại Hồ Nam Trung Quốc theo công bố trên là 14,601, các tác giả này cũng đã công bố và cảnh báo cộng đồng. Còn tác giả Đoàn Chí Cường [23] công bố HI của gạo tại Hòa Châu huyện Hòa Vang, thành phố Đà Nẵng là 5,55 còn ở Điện Phương huyện Điện Bàn, tỉnh Quảng Nam là 13,76, cũng rất có ý nghĩa cảnh báo cộng đồng, cần thay đổi nguồn thực phẩm thường xuyên).

Bảng 3.39 cho thấy đối với trẻ em có 3/10 mẫu gạo gây rủi ro, trùng lặp với 3 mẫu vi phạm tiêu chuẩn an toàn thực phẩm quốc tế.

Trong khi nguyên nhân gây ung thư thì nguyên nhân từ thực phẩm chiếm $35 \div 40$ % (nguồn: BV K 2016). Như vậy, các vị trí mẫu $G_4 \div G_{10}$ có ước lượng số người có nguy cơ tiến triển bệnh ung thư cao; có ý nghĩa cảnh báo cộng đồng. Cũng cần nghiên cứu và tính đến tác động của As, Cd, Ni để có cái nhìn toàn diện hơn.

Mối liên hệ giữa liều lượng và các hiệu ứng sinh học là một trong những nguyên tắc cơ bản đánh giá chất nguy hại đến sức khỏe con người [44]. Với 10 điểm lấy mẫu, trong 02 năm, mỗi năm 02 đợt, số lượng mẫu gạo nghiên cứu tập

trung vào giống lúa bắc thơm 7 (BT7). Như vậy, các kết luận đến sự tích lũy Cr trong gạo cũng như đánh giá rủi ro sức khỏe của người dân do tiêu thụ gạo trong bữa ăn hằng ngày trồng tại dọc tuyến sông Nhuệ **chỉ có ý nghĩa trên số lượng mẫu đố**. Theo thời gian, người dân có thể thay đổi các giống lúa khác nhau, đồng thời sử dụng các thực phẩm khác nhau, thể trạng và cơ địa cũng khác nhau nên ước lượng trên có ý nghĩa tham khảo, thường có sai số đáng kể [6], [44] so với tiếp xúc thực tế. Song đây là một thông tin phân tích thống kê cảnh báo đến các cơ quan hữu trách và đáng tham khảo cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.7. SỰ TÍCH TỤ Cr TRONG RAU MUỐNG

- Phần trăm chất khô ngọn rau được tính theo công thức CT3.3, và tương tự phần trăm chất khô trong rễ rau được tính theo CT3.7:

$$a_{RR} = \% \text{ chất khô re rau} = \frac{m_{RR} \cdot 100}{m_{RR}^o} \quad (\%) \quad (\text{CT3.7})$$

- Sau khi vô cơ hóa mẫu rau khô và chuyển về dạng dung dịch, đo độ hấp thụ quang A_i , dựa vào phương trình đường chuẩn tính được nồng độ c_i (mg/L), từ đó tính hàm lượng Cr trong ngọn rau và rễ rau (X_{NR} và X_{RR}) trong 1 kg mẫu rau tươi ban đầu: X_{NR} tính theo CT3.4 còn X_{RR} tính theo CT3.8:

$$X_{RR} = \frac{v \cdot c_i \cdot V_R^o \cdot a_{RR}}{v^o \cdot m_{RR} \cdot 100} \quad (\text{mg Cr/kg rễ rau tươi}) \quad (\text{CT3.8})$$

Trong đó: a_{NR} và a_{RR} là phần trăm chất khô trong ngọn rau và rễ rau (%).

m_{NR}^o và m_{RR}^o là khối lượng tươi của ngọn rau và rễ rau (g).

m_{NR} và m_{RR} là khối lượng chất khô của ngọn rau và rễ rau (g).

v là thể tích bình tạo phản ứng màu ($v = 25$ mL).

c_i là nồng độ xác định được trong bình đo màu (mg/L)

v^o là thể tích tạo phản ứng màu hút từ bình định mức V^o (mL).

V_R^o là thể tích bình định mức ($V_R^o = 50$ mL).

- Các mẫu đều được phân tích lặp lại 3 lần.

3.7.1. Ảnh hưởng của Cr(III) và Cr(VI) đến sự tích tụ Cr trong rau

3.7.1.1. Hàm lượng Cr trong nước chuẩn bị để nuôi rau

- Nước lấy từ sông Nhuệ để nuôi rau muống được xác định hàm lượng Cr ban đầu (Bảng 3.42), từ đó bổ sung đến hàm lượng định trước (Bảng 3.43):

Bảng 3.42. Kết quả phân tích hàm lượng tổng Cr trong nước nuôi ban đầu

Đợt	A _i	c _i (mg/L)	C _i ^o (mg/L)	C _{Cr} ^o = $\bar{C}_{Cr} \pm \varepsilon$ (mg/L)
1	0,108	0,129	0,032	0,032 ± 0,003
	0,109	0,130	0,033	
	0,108	0,129	0,032	
2	0,132	0,157	0,039	0,040 ± 0,004
	0,136	0,162	0,041	
	0,135	0,161	0,040	
3	0,118	0,140	0,035	0,035 ± 0,003
	0,116	0,138	0,035	
	0,119	0,142	0,036	

- Nước nuôi rau được bổ sung Cr(III) hoặc Cr(VI) và hàm lượng Cr sau bổ sung đến các giá trị nồng độ đã định trước:

Bảng 3.43. Chuẩn bị nước nuôi rau có bổ sung Cr cho 3 đợt

Đợt	Kí hiệu thùng	Thể tích bể nuôi (L)	C _{Cr} ^o (mg/L)	Bổ sung Cr vào 150 lít		C _{Cr} sau khi bổ sung (mg/L)
				Muối sử dụng	khối lượng (mg)	
1	1	150	0,032	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	20,8	0,050
	2	150	0,032	K ₂ Cr ₂ O ₇	7,60	0,050
2	1	150	0,040	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	40,4	0,075
	2	150	0,040	K ₂ Cr ₂ O ₇	14,9	0,075
3	1	150	0,035	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	75,0	0,100
	2	150	0,035	K ₂ Cr ₂ O ₇	75,0	0,100

3.7.1.2. Kết quả xác định hàm lượng Cr trong rau nuôi theo đợt

Kết quả lượng rau thu hoạch được trình bày trong bảng 3.44 và hàm lượng Cr trong rau nuôi trình bày trong bảng 3.45.

Bảng 3.44. Chuẩn bị nuôi rau và lượng rau thu hoạch

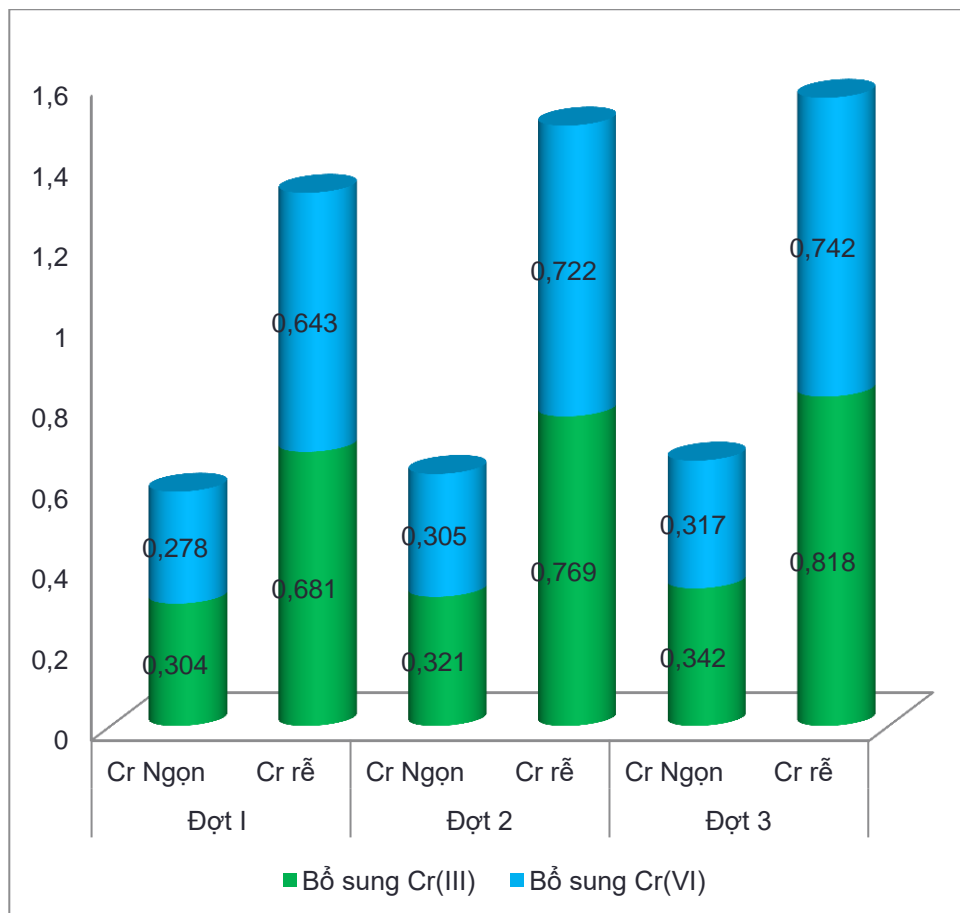
Đợt	Hai thùng Số	Khối lượng rau nuôi ban đầu (g)	Thu hoạch sau 15 ngày	
			Khối lượng ngọn tươi (g)	Khối lượng rễ tươi (g)
1	1	820,0	311,8	906,5
	2		309,4	901,2
2	1	805,6	308,7	900,6
	2		295,4	888,3
3	1	830,2	322,8	918,9
	2		298,4	903,8

Bảng 3.45. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong ngọn rau và rễ rau nuôi

Đợt	Hai thùng	Rau	a _{NR} (%)	A _i	c _i (mg/L)	X _{Rau} (mg Cr/kg)	X _{Rau-TB} (mg Cr/kg)
1	1 Cr(III)	Ngọn rau	8,69	0,116	0,138	0,300	0,304 ± 0,017
				0,119	0,142	0,308	
				0,118	0,140	0,304	
		Rễ rau	9,85	0,231	0,275	0,677	0,681 ± 0,022
				0,234	0,279	0,687	
				0,232	0,276	0,680	
	2 Cr(VI)	Ngọn rau	8,66	0,106	0,126	0,273	0,278 ± 0,018
				0,109	0,130	0,281	
				0,108	0,129	0,279	
		Rễ rau	9,87	0,222	0,264	0,643	0,643 ± 0,011
				0,223	0,265	0,645	
				0,221	0,263	0,640	
2	1	Ngọn rau	8,71	0,122	0,145	0,316	0,321 ± 0,018
				0,124	0,148	0,322	
				0,125	0,149	0,324	
		Rễ rau	9,87	0,261	0,311	0,767	0,769 ± 0,023
				0,264	0,314	0,775	
				0,260	0,31	0,765	
	2	Ngọn rau	8,67	0,120	0,143	0,310	0,305 ± 0,020
				0,117	0,139	0,301	
				0,118	0,14	0,303	
		Rễ rau	9,76	0,250	0,298	0,727	0,722 ± 0,022
				0,247	0,294	0,717	
				0,249	0,296	0,722	
3	1	Ngọn rau	8,61	0,135	0,161	0,347	0,342 ± 0,020
				0,133	0,158	0,340	
				0,132	0,157	0,338	
		Rễ rau	9,78	0,281	0,335	0,819	0,818 ± 0,022
				0,282	0,336	0,822	
				0,279	0,332	0,812	
	2	Ngọn rau	8,65	0,125	0,149	0,322	0,317 ± 0,020
				0,122	0,145	0,314	
				0,122	0,145	0,314	
		Rễ rau	9,75	0,254	0,302	0,736	0,742 ± 0,026
				0,258	0,307	0,748	
				0,255	0,304	0,741	

- Từ kết quả thu được nhận thấy tỉ lệ khô đối với ngọn rau ở khoảng $8,61 \div 8,71\%$ không khác nhiều so với % khô rau ở hai bên bờ sông Nhuệ. Tỉ lệ % khô trong rễ rau ở khoảng $9,75 \div 9,87$ cao hơn đối với ngọn rau. Ngọn rau được thu hoạch sau mỗi 15 ngày do vậy hàm lượng khô thấp hơn trong rễ. Hàm lượng Cr trong rễ rau cao hơn trong ngọn rau khoảng $2,24 \div 2,39$ lần và tăng khi nồng độ Cr trong nước nuôi tăng lên.

Từ kết quả phân tích sự tích lũy Cr(III) và Cr(VI) từ trong môi trường nước nuôi trồng có nồng độ Cr khác nhau tại PTN lên ngọn và rễ rau muống được trình bày trong hình 3.21 sau:



Hình 3.21. Hàm lượng Cr trong ngọn và rễ rau khi bổ sung Cr(III) hoặc Cr(VI)

Ở cả 3 thí nghiệm nghiên cứu đối chứng bổ sung nồng độ bằng nhau của Cr(III) và Cr(VI) ở 0,05; 0,075 và 0,1 mgCr/L thì khả năng hấp thu Cr của vào rau ở trường hợp nước bổ sung Cr(III) đều cao hơn nước nuôi bổ sung Cr(VI). Điều này có lẽ do Cr(VI) gây tổn thương rễ rau và làm ảnh

hưởng đến quá trình hấp thu dẫn đến việc tích tụ sinh học Cr ít hơn. Ngoài ra còn nhận thấy sự tích lũy Cr lên rau có tương quan với nồng độ Cr trong nước. Phần gốc rễ tích tụ Cr cao hơn phần ngọn trong cả 3 trường hợp.

3.7.2. Sự tích tụ Cr trong rau theo thời gian

Bảng 3.46. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong mẫu nước khu vực Cầu Nhật Tựu trong quá trình nuôi rau (tháng 4 ÷ 6 năm 2017)

Đợt	A_i	c_i (mg/L)	C_i^o (mg/L)	$C_x^o = \bar{C}_x^o \pm \varepsilon$ (mg/L)
1	0,092	0,110	0,028	0,027 ± 0,003
	0,090	0,107	0,027	
	0,089	0,106	0,027	
2	0,099	0,118	0,030	0,030 ± 0,003
	0,100	0,119	0,030	
	0,098	0,117	0,029	
3	0,085	0,101	0,025	0,025 ± 0,003
	0,085	0,101	0,025	
	0,088	0,105	0,026	
4	0,088	0,105	0,026	0,026 ± 0,003
	0,089	0,106	0,027	
	0,086	0,102	0,026	
5	0,076	0,090	0,023	0,023 ± 0,003
	0,078	0,093	0,023	
	0,075	0,089	0,022	

Hàm lượng Cr trong nước tại khu vực cầu Nhật Tựu trong giai đoạn nghiên cứu không thay đổi nhiều, nằm trong khoảng 0,023 ÷ 0,030 mg/L, hàm lượng trung bình này không khác nhiều so với năm trước. Nhưng rau nghiên cứu là một vùng rau nuôi rộng lớn, thuận lợi cho quá trình lấy mẫu.

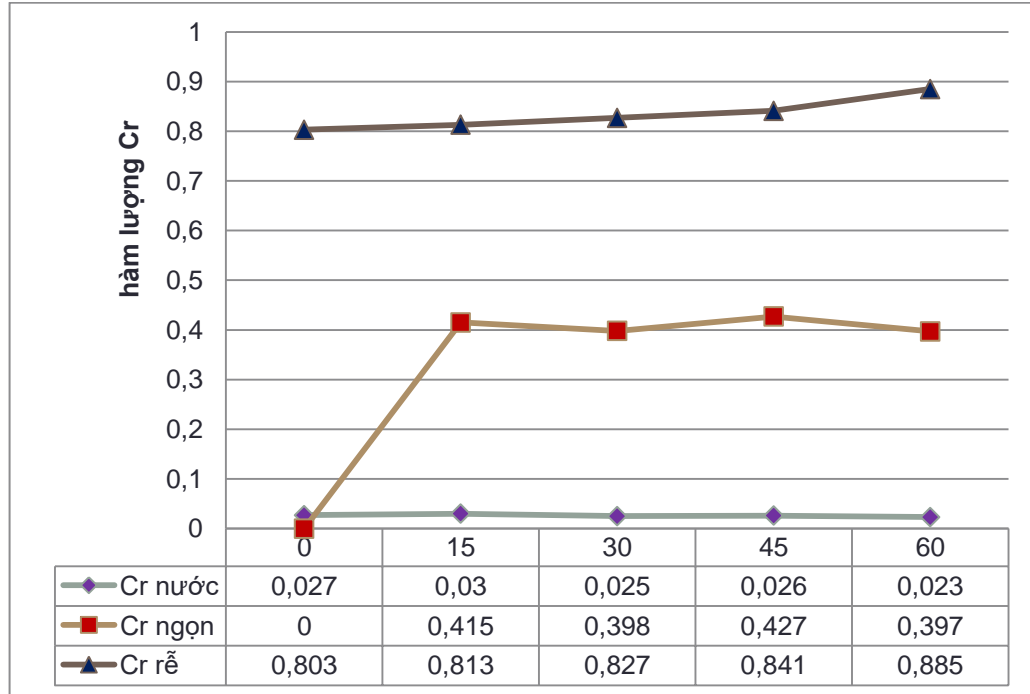
Bảng 3.47. Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong mẫu rau khu vực Cầu Nhật Tựu (tháng 4 ÷ 6 năm 2017)

Đợt	Đợt	a_{NR} (%)	A_i	c_i (mg/L)	X_{Rau} (mg Cr/kg)	X_{Rau-TB} (mg Cr/kg)
1	Ngọn rau	/	/	/	/	
	Rễ rau	9,84	0,274	0,326	0,802	0,803 ± 0,005
			0,275	0,327	0,804	
			0,275	0,327	0,804	
2	Ngọn rau	8,70	0,160	0,190	0,413	0,415 ± 0,020
			0,159	0,189	0,411	
			0,162	0,193	0,420	
	Rễ rau	9,71	0,279	0,332	0,806	0,813 ± 0,028
			0,282	0,336	0,816	
			0,283	0,337	0,818	
3	Ngọn rau	8,53	0,155	0,185	0,395	0,398 ± 0,020
			0,155	0,185	0,395	
			0,159	0,189	0,403	
	Rễ rau	9,92	0,281	0,335	0,831	0,827 ± 0,035
			0,277	0,33	0,818	
			0,282	0,336	0,833	
4	Ngọn rau	8,78	0,161	0,192	0,421	0,427 ± 0,031
			0,163	0,194	0,426	
			0,166	0,198	0,435	
	Rễ rau	9,71	0,293	0,349	0,847	0,841 ± 0,026
			0,289	0,344	0,835	
			0,291	0,346	0,840	
5	Ngọn rau	8,6	0,156	0,186	0,400	0,397 ± 0,030
			0,157	0,187	0,402	
			0,152	0,181	0,389	
	Rễ rau	9,95	0,301	0,358	0,891	0,885 ± 0,034
			0,300	0,357	0,888	
			0,296	0,352	0,876	

Bảng 3.48. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng Cr trong ngọn rau và rễ rau tại vị trí nuôi (cầu Nhật Tựu) tháng 4 ÷ 6 năm 2017

STT	Thời gian (ngày)	Chiều dài ngọn rau (cm)	Nước (mgCr/L)	X_{NR} (mg Cr/kg ngọn rau tươi)	X_{RR} (mg Cr/kg rễ rau tươi)
1	0	Mầm nhú	0,027	/	0,803
2	15	20 ÷ 25	0,030	0,415	0,813
3	30	20 ÷ 25	0,025	0,398	0,827
4	45	20 ÷ 25	0,026	0,427	0,841
5	60	20 ÷ 25	0,023	0,397	0,885
Hàm lượng trung bình			0,026	0,409	0,834

Từ kết quả phân tích xác định hàm lượng Cr trong nước, trong ngọn rau và rễ rau, vẽ biểu đồ qua hình 3.23.



Hình 3.22. Hàm lượng Cr trong nước, ngọn và rễ rau sau mỗi đợt khảo sát

Nhận xét:

- Cả 4 đợt phân tích (sau 15 ngày), hàm lượng Cr trong nước không có nhiều biến động, hàm lượng Cr tích tụ sinh học trong ngọn rau muống tại sát cầu Nhật Trụ khoảng $0,398 \div 0,427$ mg Cr/kg, nhỏ hơn giới hạn cho phép theo tiêu chuẩn Quốc tế. Với hệ số tích tụ sinh học Cr trong ngọn rau $BAF_{ngon\ rau} = 15,731$ không khác nhiều so với các kết quả phân tích trước.
- Hàm lượng Cr tích tụ sinh học trong gốc rau, sau mỗi 15 ngày đều có sự tăng lên; sau 60 ngày tăng từ $0,803 \div 0,885$ luôn cao hơn hàm lượng Cr trong ngọn do thời gian tích lũy lâu hơn. Với hệ số tích tụ sinh học $BAF_{rễ\ rau} = 32,077$.
- Hàm lượng Cr trong rễ tích lũy tăng dần theo thời gian và do đó có hàm lượng cao hơn trong ngọn.

KẾT LUẬN

1. Trên cơ sở khảo sát các điều kiện tối ưu đã xây dựng được đường chuẩn xác định hàm lượng Cr(VI) bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis, có phương trình đường chuẩn $A = (0,84 \pm 0,02).C_{Cr}$, tuyến tính trong khoảng $0,018 \div 1,0$ mg/L. Đường chuẩn đã được thẩm định độ tin cậy.

2. Trên cơ sở phương pháp tiêu chuẩn xác định hàm lượng Cr(VI), đã nghiên cứu thành công quá trình oxi hóa Cr(III) lên Cr(VI) theo phương pháp hai giai đoạn để xác định hàm lượng **tổng** Cr bằng thuốc thử DPCI. Xây dựng được quy trình thực nghiệm phân tích hàm lượng **tổng** Cr trong các mẫu môi trường. Quy trình thực nghiệm đã được thẩm định với độ thu hồi thỏa mãn yêu cầu của AOAC.

3. Đã phân tích hàm lượng tổng Cr trong 19 mẫu nước sông Nhuệ trong 2 năm 2015 và 2016. Từ số liệu thu được cho phép đánh giá:

- Tất cả các mẫu nước sông Nhuệ đã phân tích đều có hàm lượng Cr thấp hơn so với QCVN 39:2011/BTNMT về chất lượng nước dùng cho tưới tiêu. Do đó, xét riêng về tiêu chí Cr, nước sông Nhuệ hoàn toàn đáp ứng làm nước tưới cho nông nghiệp.

- Nhận diện được nguồn phát thải Cr vào nước sông Nhuệ chủ yếu ở khu vực cầu Cống thần.

4. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của Cr(III) và Cr(VI) trong nước đến sự hấp thụ và tích lũy Cr trong rau muống (trong ngọn và rễ rau) và rút ra một số vấn đề có tính quy luật:

- Rau muống hấp thụ Cr(III) tốt hơn Cr(VI) và sự tích lũy Cr ở gốc rễ nhiều hơn ở phần ngọn non.

- Với cùng loại nước tưới có hàm lượng Cr như nhau thì: cây trồng có thời gian sống dài hơn sẽ tích lũy lượng Cr cao hơn. Điều này đã lí giải các mẫu gạo đều có hàm lượng Cr cao hơn các mẫu rau muống.

5. Trên cơ sở phân tích hàm lượng Cr trong các mẫu rau muống và gạo đã khẳng định:

- Tất cả các mẫu rau đều có hàm lượng Cr dưới mức qui định của tiêu chuẩn Hoa Kỳ. Nếu xét theo tiêu chuẩn Trung Quốc chỉ có 01 mẫu R₁₀ (có hàm lượng 0,539 mg/kg) cao hơn chút ít. Xét về mức độ rủi ro gây bệnh (RQ) thì cũng chỉ

có mẫu rau R_{10} (có chỉ số $RQ = 1,078 > 1$) thuộc loại có nguy cơ cao, các mẫu còn lại đều đảm bảo: $0,1 \leq RQ < 1,0$ thuộc loại có nguy cơ trung bình.

- Đối với mẫu gạo, kết quả phân tích lặp trong 2 năm cho thấy: có 7/10 mẫu gạo có hàm lượng Cr đạt dưới mức tiêu chuẩn cho phép của Hoa Kỳ và Trung Quốc. Nhưng có 3/10 mẫu (có hàm lượng từ $1,131 \div 1,527$ mgCr/kg gạo) cao hơn các tiêu chuẩn quốc tế. Xét về mức độ rủi ro gây bệnh chỉ 3/10 mẫu phân tích có $RQ = 1,204 \div 1,487 > 1$ thuộc loại có nguy cơ cao, các mẫu còn lại đều có: $0,1 \leq RQ = 0,450 \div 0,823 < 1,0$ thuộc loại có nguy cơ trung bình.

- Có mối tương quan rõ rệt ($0,7 < |R| < 0,9$) giữa hàm lượng Cr trong nước với hàm lượng Cr trong rau muống và gạo. Chỉ số tích tụ sinh học trong rau muống và gạo đều có $BAF > 1$, chứng tỏ cả rau muống và gạo đều thuộc loại thực vật tích tụ Cr.

KIẾN NGHỊ

- Cần có các nghiên cứu thêm về các nguyên tố kim loại nặng khác: Ni, Cd, As, Pb... để đánh giá toàn diện mức độ ô nhiễm trong nước, rau và gạo.

- Các giống lúa khác nhau có khả năng hấp thụ kim loại nặng khác nhau. Bởi vậy nếu hướng nghiên cứu tiếp theo: đánh giá khả năng hấp thụ kim loại nặng (Cr hoặc As, Cd, Ni, Pb, Hg...) của các giống lúa khác nhau cũng sẽ là một hướng nghiên cứu ý nghĩa nhằm cung cấp nguồn thông tin tham khảo rất tốt cho người trồng lúa và cho cộng đồng.

- Rau muống thuộc loại “thực vật tích tụ” Cr, một nghiên cứu theo hướng xử lý môi trường được đặt ra: liệu rau muống có thể được chọn làm cây hấp thụ Cr để xử lý môi trường ô nhiễm kim loại này.

- Quá trình nghiên cứu, xây dựng Quy trình phân tích nhận thấy lượng Mn trong gạo trồng dọc sông Nhuệ rất đáng kể, bởi cần có những nghiên cứu đầy đủ hơn.

**DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ
LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN**

1. Khuat Quang Son, Dao Van Bay and Tran Van Chung (2015), *Colormetric determination of total chromium content in water, rice and vegetable samples by 1,5-Diphenylcarbazide*, Journal of science of h Hue, DOI: 10.18173/2354-1059.2015-00080, Chemical and Biological Sci. 2015, Vol. 60, No. 9, pp. 69-76.
2. Dao Van Bay and Khuat Quang Son (2015), *Spectrophotometric determination of chromium in water, rice and vegetable samples*, International Journal of Development Research (IJDR), ISSN: 2230-9926; Vol. 05, Issue, 12, pp. 6190-6194, December.
3. Khuat Quang Son, Dao Thi Phuong Diep and Dao van Bay (2016), *Quantitative determination of Cr(VI) by diphenylcarbazide reagent*, International Journal of Development Research (IJDR), ISSN: 2230-9926; Vol. 06, Issue, 04, pp. 7370-7374, April.
4. Khuất Quang Sơn, Đào Văn Bẩy, Đào Thị phương Diệp (2017), *Nghiên cứu xác định tổng hàm lượng Cr trong nước Sông Nhuệ, đánh giá tác động đến chất lượng rau muống và gạo*, Tạp chí Hóa học, ISSN 0866 – 7144, T.55(2e), Tr.99- 104.
5. Dao Van Bay, Khuat Quang Son (2018), *A study of Cr(III) oxidation into Cr(VI) and an experimental processfor determining the total Cr in environmental samples by UV-Vis absorption method*, Journal of science of h Hue, DOI: 10.18173/2354-1059.2018-0036, Natural Sciences 2018, Volume 63, Issue 6, pp. 119-126.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

1. Lê Lan Anh, Nguyễn Bích Diệp, Vũ Đức Lợi và cộng sự (2007), Phân tích dạng Cr (VI) trong đất và trầm tích bằng phương pháp HTNT, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học.
2. Dương Thị Tú Anh (2012), Nghiên cứu xác định một số dạng tồn tại chủ yếu vết chì (Pb), Crom (Cr) trong nước và trầm tích tự nhiên bằng phương pháp Von - Ampe hoà tan, Luận án tiến sĩ – Viện Hóa học – Viện Hàn Lâm Khoa học Việt Nam.
3. Dương Thị Tú Anh, Cao Văn Hoàng, Lê Thu May (2012), Nghiên cứu xác định dạng tồn tại của Cr trong một số nguồn nước khu vực Thái Nguyên, Tạp chí Khoa học và công nghệ. 86(10): 101 – 106.
4. Lê Huy Bá (2007), Phương pháp luận nghiên cứu khoa học, NXB Giáo dục.
5. Lê Huy Bá (2008), Độc học môi trường cơ bản, NXBĐHQG TP Hồ Chí Minh.
6. Lê Huy Bá, Nguyễn Văn Đệ (1998), Ảnh hưởng của các độc tố kim loại nặng lên thực vật (lúa, rau muống), động vật (giun, trai, tôm) và sự tích lũy trong cơ thể chúng. Hội thảo Khoa học Trung tâm Công nghệ Quốc gia.
7. Lê Huy Bá, Thái Văn Nam (2017), Độc học môi trường (Phần chuyên đề), NXBĐHQG TP Hồ Chí Minh.
8. Bản đồ hành chính TP Hà Nội (2015), Nhà xuất bản TNMT và bản đồ VN.
9. Bộ Tài nguyên và môi trường (2018), Báo cáo tình hình thực hiện nhiệm vụ, ngân sách năm 2018 và giai đoạn 2016 – 2018, dự kiến kế hoạch 2019 và giai đoạn 2019 – 2021 trong lĩnh vực bảo vệ môi trường.
10. Bộ Tài nguyên và môi trường, QCVN 39: 2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước dùng cho tưới tiêu.
11. Bộ Tài nguyên và môi trường, QCVN 07: 2009/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về ngưỡng chất thải nguy hại.
12. Bộ Tài nguyên và môi trường, QCVN 40: 2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp.
13. Bộ Tài nguyên và môi trường, QCVN 08:2008/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt.
14. Bộ Tài nguyên và môi trường (2016). Báo cáo hiện trạng môi trường Quốc gia 2016.
15. Bộ Tài nguyên và môi trường, số 2436/BTNMT-TCMT (2013), triển khai thực hiện Đề án tổng thể bảo vệ môi trường làng nghề, Hà nội, ngày 26 tháng 06 năm 2013.

16. Bộ tài nguyên và môi trường, viện Khoa Học và Công Nghệ Việt Nam (2006), Xây dựng chương trình và tiến hành quan trắc môi trường nước mặt lưu vực sông Nhuệ và sông Đáy, Hà Nội.
17. Bộ Y tế (2011), QCVN 8-2:2011/BYT - Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia đối với giới hạn ô nhiễm kim loại nặng trong thực phẩm.
18. Bộ Y tế (2014), Thông tư số 43/2014/TT-BYT, ngày 24 tháng 11 năm 2014 của Bộ trưởng Bộ Y tế.
19. Bộ Y tế, Viện Dinh dưỡng Quốc gia (2006). Nhu cầu dinh dưỡng khuyến nghị cho người Việt Nam, NXB Y học, phụ lục 2 trang 109.
20. Hoàng Minh Châu (1977), Hóa học phân tích định tính, NXB Giáo dục, Hà Nội.
21. Võ Văn Chi (2005), Cây rau, trái đậu dùng để ăn và trị bệnh, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật.
22. Trương Kim Cương (2016), Hiện trạng và diễn biến chất lượng nước sông Nhuệ, Báo cáo khoa học 55 năm Viện quy hoạch thủy lợi 1961 – 2016, tr 204-207.
23. Đoàn Chí Cường (2014), Đánh giá rủi ro kim loại nặng trong gạo ở một số vùng sản xuất nông nghiệp tại Quảng Nam và Đà Nẵng, Đề tài KH&CN, mã số Đ2014-03-60, Đại học Đà Nẵng.
24. Nguyễn Tinh Dung (2001), Hóa Học phân tích, Phần 2, Các phản ứng ion trong dung dịch nước, NXB Giáo dục, Hà Nội.
25. Nguyễn Tinh Dung (2000), Hóa học phân tích, phần 3 – các phương pháp phân tích định lượng hóa học, NXB Giáo dục, Hà Nội
26. Đặng Ngọc Định, Trương Thị Hương, Phạm Thị Ngọc Mai, Nguyễn Xuân Trung (2015), Nghiên cứu sử dụng vật liệu vỏ trấu biến tính làm vật liệu chiết pha rắn kết hợp với phương pháp F-AAS để xác định lượng vết crôm, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học - Tập 20, số 3, tr 48 ÷ 56.
27. Nguyễn Đăng Đức, Lê Thị Vân, Nguyễn Tô Giang, Đỗ Thị Nga (2013), Xác định hàm lượng đồng và crôm trong chè xanh ở thái nguyên bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử, Tạp chí khoa học & công nghệ ĐH Thái Nguyên 104 (04): Tr 101 – 107.
28. Glinka N.L. (1988), Hóa học đại cương, tập 2, NXB Đại học và trung học chuyên nghiệp và NXB Mir Matxcova.
29. Trần Tứ Hiếu (2003), Phân tích trắc quang phổ hấp thụ UV-Vis, NXB Đại học quốc gia Hà Nội.

30. Nguyễn Phước Hòa (2012), Kết quả nghiên cứu về hàm lượng và khả năng xử lý kim loại nặng nước thải công nghiệp chế biến thủy sản trên aerotank, Tạp chí Khoa học và Công nghệ biển T12. Số 2. Tr 11 – 18.
31. Nguyễn Thị Huệ (2017), Nghiên cứu xác định lượng vết Crom bằng phương pháp Von-ampe hòa tan hấp phụ, Luận án tiến sĩ hóa phân tích – Đại học Khoa học, Đại học Huế.
32. Nguyễn Quang Hùng (2015), Nghiên cứu hoàn thiện pháp luật bảo vệ môi trường nước lưu vực sông Nhuệ - sông Đáy, Luận án Tiến sĩ, Khoa Môi trường của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.
33. Kreskov A. P. (1989), Cơ sở Hóa học phân tích, Tập 1, NXB Đại học và giáo dục chuyên nghiệp Hà nội và NXB Mir, Matxcova.
34. Kreskov A. P. (1990), Cơ sở lý thuyết phân tích định lượng, NXB Đại học và giáo dục chuyên nghiệp Hà nội và NXB Mir, Matxcova.
35. LIDIN R.A., MOLOSCO V.A., ANDREEVA L.L. (2001), Tính chất Lý Hóa học các chất vô cơ, Người dịch: Lê Kim Long, Hoàng Nhuận. NXB Khoa học kỹ thuật.
36. Đỗ Tất Lợi (2006), Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam, Nhà xuất bản Y học.
37. Vũ Đức Lợi, Trịnh Anh Đức, Nguyễn Hưng Dũng, Dương Thị Tú Anh (2010), Phân tích dạng crom trong trầm tích lưu vực sông Nhuệ và Đáy, Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học T 15, số 4, tr. 34 -40.
38. Phạm Luận (2006), Phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử, NXB ĐHQG Hà Nội.
39. Hoàng Nhâm (2006), Hoá học vô cơ, tập 2, NXB Giáo Dục.
40. Hoàng Nhâm (1999), Hóa học vô cơ, tập 3, NXB Giáo dục.
41. Từ Vọng Nghi, Huỳnh Văn Trung, Trần Tứ Hiếu (1986), Phân tích nước, Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật.
42. Trần Cao Sơn (2010), Thẩm định phương pháp trong phân tích hóa học và vi sinh vật, NXB khoa học và kỹ thuật Hà Nội.
43. Nguyễn Thanh Sơn, Nguyễn Ý Như, Trần Ngọc Ánh, Lê Thị Hường (2011), Khảo sát hiện trạng tài nguyên nước lưu vực sông Nhuệ - Đáy, tạp chí khoa học đại học quốc gia Hà Nội, Khoa học tự nhiên và công nghệ, Hà Nội.
44. Trịnh Thị Thanh (2000), Độc học môi trường và sức khỏe con người, NXB ĐHQG Hà Nội.
45. Tạ Thị Thảo (2008), Sai số trong hóa học phân tích, NXB – Đại học Quốc gia HN.

46. Tạ Thị Thảo (2010), Thống kê trong Hóa Phân tích, giáo trình, ĐHKHTN – ĐH QGHN.
47. Thủ tướng Chính phủ (2014), Quyết định số: 1435/QĐ-TTg, Ban hành kế hoạch thực hiện đề án tổng thể bảo vệ môi trường lưu vực sông Nhuệ - sông Đáy đến năm 2020, ngày 18/08/2014.
48. Thủ tướng chính phủ, số 1788/QĐ-TTg (2013), Phê duyệt kế hoạch xử lý triệt để các cơ sở gây ô nhiễm môi trường đến năm 2020, Hà Nội, ngày 01 tháng 10 năm 2013.
49. Thủ tướng chính phủ, số 937/QĐ-TTg (2009), Phê duyệt quy hoạch tiêu nước hệ thống sông Nhuệ, Hà Nội, ngày 01 tháng 07 năm 2009.
50. Thủ tướng chính phủ, số 1206/QĐ-TTg (2012), Chương trình mục tiêu quốc gia khắc phục ô nhiễm và cải thiện môi trường giai đoạn 2012 – 2015, Hà Nội, ngày 02 tháng 9 năm 2012.
51. Tổng cục thống kê (2016), Niên giám thống kê, Nhà xuất bản thống kê.
52. Lê Thị Hồng Trân (2008), Đánh giá rủi ro môi trường, NXB Khoa học và kỹ thuật – Tp. Hồ Chí Minh.
53. Lê Thị Hồng Trân (2008), Đánh giá rủi ro sức khỏe và đánh giá rủi ro sinh thái, NXB Khoa học và kỹ thuật – Tp. Hồ Chí Minh.
54. Mai Văn Trinh, Bùi Thị Phương Loan, Đỗ Thanh Định (2011), Thực trạng sử dụng nước sông Nhuệ cho sản xuất nông nghiệp, Tạp chí Khoa học và Công nghệ Nông nghiệp Việt Nam (ISSN 1859-1558) số 3(24) 2011.
55. Huỳnh Văn Trung, Đỗ Quý Sơn (2006), Xử lý thống kê các số liệu thực nghiệm trong Hóa học, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
56. UBND TP Hà Nội (2014), Quyết định số: 5168/QĐ-UBND TP Hà Nội, Phê duyệt chỉ giới hành lang bảo vệ công trình thủy lợi sông Nhuệ trên địa bàn TP Hà Nội, ngày 08/10/2014.
57. Ủy ban nhân dân thành phố Hà Nội số 1569/QĐ-UBND (2010), Phê duyệt đề án bảo vệ môi trường, quản lý sử dụng đất đai lưu vực sông Nhuệ, Hà Nội, ngày 06 tháng 04 năm 2010.
58. Viện Dinh dưỡng Quốc gia (2010), Bảng thành phần các chất dinh dưỡng chính trong thực phẩm (VDD-2000).

Tiếng Anh

59. Adel Zayed, C. Mel Lytle, Jin-Hong Qian, Norman Terry (1998), Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops, *Planta* 206: 293-299. University of California, Berkeley, CA 94720-3102, USA.

60. Aklilu Asfaw, Mengistu Sime, Fisseha Itanna (2013), Determining the Extent of Contamination of Vegetables Affected by Tannery Effluent in Ejersa Area of East Shoa, Ethiopia, *International Journal of Scientific and Research Publications*, Volume 3, Issue 5, May 2013, ISSN 2250-3153.
61. Al-Saleh, I.; Nester, M.; DeVol, E.; Shinwari, N.; Al-Shahria, S. (1999), Determinants of blood lead levels in Saudi Arabian schoolgirls, *Int. J. Occup. Environ. Health*, 5, 107–114.
62. Aniruddha Pisal, Determination of Hexavalent Chromium in Toys by using UV/Vis Spectrometry, PerkinElmer, Inc. Shelton, CT 06484 USA.
63. APHA-AWWA-WEF (1999), *Standard Methods for Examination of water and Wastewater*, 20th Edition 1999, Washington DC 20005.
64. Arnold E. Greenberg, et al (1985), *Standard method for the examination of water and wastewater*, USA, 16th Ed, pp. 201 – 203.
65. Arnot, J. A., and Gobas, F. A., (2006), A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms, *Environmental Reviews*, 14(4): 257-297.
66. Austin, J. (1978), Cereal Fortification Reconsidered, *Cereal Foods World* 23: 233.
67. Barceloux, Donald G.; Barceloux, Donald (1999). Chromium". *Clinical Toxicology*. 37 (2): 173–194. doi:10.1081/CLT-100102418. PMID 10382554.
68. Baurenfiend, J.C., E. DeRitter (1991), *Foods Considered for Nutrient Addition: Cereal Grain Products*. In: *Nutrient Additions to Food*, ed. J.C. Baurenfiend and P.A. LaChance, Food and Nutrition Press, Connecticut.
69. Benzhi Liu, Liyuan Lu, Min Wang, Yanqin Zi (2008), A study of nanostructured gold modified glassy carbon electrode for the determination of trace Cr(VI), *J. Chem. Sci.*, Vol. 120, No. 5, September 2008, pp. 493–498.
70. Campos E, Barrera-Díaz C, Ureña-Núñez F. & Palomar-Pardavé M. (2007), Cr(VI) and Cr(VI) – Diphenylcarbazide Removal from Aqueous Solutions Using an Iron Rotating Disc Electrode, *Environmental Technology*, Vol. 28. pp 1-9.
71. Choi YY (2011), *International/ National standards for heavy metal in food*, Government laboratory.
72. Codex Alimentarius Commission (2015), *General standard for contaminants and toxins in food and feed (codex stan 193-1995)*, Ủy ban Tiêu chuẩn Codex (CAC).

73. Daniel C. Harris (2007), Quantitative chemical analysis, Seventh Edition by W. H. Freeman and Company, New York- USA. ISBN: 0-7167-7041-5. Printed in the United States of America.
74. David Harvey (2000), Modern analytical chemistry, DePauw University, The McGraw-Hill Companies, Inc.
75. David John Chesbro (1997), Development of methods for field determination of chromium (VI) in water and groundwater, Department of Chemical Engineering, Chemistry, and Environmental Science New Jersey Institute of Technology.
76. Dayan, A. D.; Paine, AJ (2001), Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000, *Human & Experimental Toxicology*. 20 (9): 439–451.
77. De Flora, S., Bagnasco, M., Serra, D. and Zancchi, P. (1990) Genotoxicity of chromium compounds, A review. *Mutat. Res.*, 238, 99–172.
78. De Flora, S., Camoirano, A., Bagnasco, M. and Zancchi, P. (1995) Chromium and carcinogenesis, In Berthon, G. (ed.) *Handbook on Metal Ligand Interactions in Biological Fluids, Bioinorganic Medicine*, Vol. 2. New York, Marcel Dekker, pp. 1020–1036.
79. De Flora, S. and Wetterhahn, K.E. (1989), Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity, *Life Chem. Rep.*, 7, 169–244.
80. Despina -Maria Bordean (2012), Chromium levels in soils and vegetables from Timis County Romania, *Journal of Horticulture, Forestry and Biotechnology*. Volume 16(2), 106-111.
81. Duffy G., Maguire I., Brendan Heery, Pauline Gers, Ducrée J., Regan F. (2018), ChromiSense: A colourimetric lab-on-a-disc sensor for chromium speciation in water, *Talanta* 178 (2018) 392–399.
82. Eastmond, David A.; MacGregor, JT; Slesinski, RS (2008), Trivalent Chromium: Assessing the Genotoxic Risk of an Essential Trace Element and Widely Used Human and Animal Nutritional Supplement, *Critical Reviews in Toxicology*. 38(3): 173–190.
83. Fanfu Zeng et al (2015), Heavy Metal Contamination in Rice-Producing Soils of Hunan Province, China and Potential Health Risks. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2015, 12, 15584–15593; doi:10.3390/ijerph121215005.
84. FAO/WHO (2015), Summary and Conclusions of the 61st Meeting of the Joint FAO/WHO, Expert Committee on Food Additives. (accessed on 4 December 2015).

85. FAO/WHO (2016), Joint FAO/WHO food Standards Programme Codex Alimentarius Commission, Thirty-ninth Session, Rome, Italy.
86. Fifield F. W and Kesley D. (1995), Principles and Practice of Analytical Chemistry, Fourth Edition, Kingston University. Published by Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow C64 2NZ.
87. Food safety Authority of Ireland (2009), Mercury, Lead, Cadmium, Tin and Arsenic in Food, Oxidology factsheet series, Issue No. 1, may 2009.
88. Hao Zhu, Jiangli Fan, Benhua Wang and Xiaojun Peng (2015), Fluorescent, MRI, and colorimetric chemical sensors for the first-row d-block metal ions. DOI: 10.1039/C4CS00285G, Chem. Soc. Rev.,44, 4337-4366.
89. Hashmi D.R, Khan F. A, Shaikh G. H and Usmani T. H (2005), Determination of trace metals in the vegetables procured from local markets of Karachi city by atomic absorption spectrophotometry, Jour Chem Soc Pak, Vol 27, No.4, p. 353-357.
90. Helena Oliveira (2012), Chromium as an Environmental Pollutant: Insights on Induced Plant Toxicity, Journal of Botany, Volume 2012, Article ID 375843, 8 pages, doi:10.1155/2012/375843, Department of Biology, CESAM, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal.
91. Huy Du Nguyen, T. Thuy Luyen Nguyen, Khac Manh Nguyen, T. Anh Tuyet Tran, Anh Mai Nguyen, Quoc Hien Nguyen (2015), Determination of ppt Level Chromium(VI) Using the Gold Nano -Flakes Electrodeposited on Platinum Rotating Disk Electrode and Modified with 4-Thiopyridinium, American Journal of Analytical Chemistry, 2015, 6, 457-467.
92. Gandhi J., Mathew J., Prince E., and Ruth K.M. (2010), Determination of hexavalent chromium in drinking water according to a U.S. EPA Method, Ω Metrohm.
93. International Agency for Research on Cancer (1990), Chromium, nickel and welding, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 49. Lyon, France, IARC.
94. International Agency for Research on Cancer – IARC (2011), Agents classified by the IARC monographs, In Oxford Hand book of Occupational Health; OUP Oxford: Oxford, UK.
95. Jeffrey Ripp (1996), Analytical Detection Limit guidance & Laboratory Guide for Determining Method Detection Limits, Wisconsin Department of Natural Resources, Laboratory Certification Program, April 1996, PUBL-TS-056-96.

96. John B. Vincent (2004). Recent Developments in the Biochemistry of Chromium(III), Department of Chemistry and Coalition for Biomolecular Products, The University of Alabama, Tuscaloosa, AL 35487-0336. Biological Trace Element Research. Vol 99, 2004.
97. John B. Vincent (2007), The Nutritional Biochemistry of Chromium(III), eBook ISBN: 9780080475394, Hardcover ISBN: 9780444530714. Copyright:© Elsevier B.V. Science 2007, <https://doi.org/10.1016/B978-044453071-4/50010-2>.
98. John F. Papp (2007), Chromium – A national mineral commodity perspective: Reston, VA, U.S. Geological Survey Open-File Report 2007-1167, 49p.
99. Judilynn Solium, Evandykimching, Cristan Agaceta, Agnes Cayco (2012), Assessment and Identification of Heavy Metals in Different Types of Cooked Rice Available in the Philippine Market, 2nd International Conference on Environmental and Agriculture Engineering IPCBEE vol.37, IACSIT Press, Singapore. p. 35-39.
100. Katz, Sidney A.; Salem, H (1992), The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review, Journal of Applied Toxicology. 13 (3): 217–224. doi:10.1002/jat.2550130314. PMID 8326093.
101. Kevin Ashley et al (2003), Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air, J. Environ. Monit. (JEM), 5, 707–716, This journal is © The Royal Society of Chemistry 2003.
102. Krasimira A. Stancheva et al (2013), Spectrophotometric Determination of Hexavalent Chromium Content in Commercial Cement – an Assessment of the Optimal Conditions for the Analysis of Chromium (VI), Eurasian J Anal Chem 8(1): 10-16.
103. Lilik Suryati, Hermin Sulistyarti, Atikah (2015), Development of Spectrophotometric Method for the Determination of Chromium Species With Hypochlorite Agent Based on Complex Formation of Cr(VI)-Diphenylcarbazine, J. Pure App. Chem. Res., 2015, 4 (1), 34-41. ISSN : 2302 – 4690.
104. Machiwa J.F. (2010), Heavy Metal Levels in Paddy Soils and Rice (*Oryza sativa* (L.) from Wetlands of Lake Victoria Basin, Tanzania Ajol. Tanz. J. Sci. Vol 36 2010 pp 59-72.
105. Mary S. Herrmann (1994), Chromium in water – Theory, University of Cincinnati - Raymond Walters College.

106. Mary S. Herrmann (1994), Testing the waters for chromium, *Journal of chemical Education*, Volume 71, number 4, pages 323-324.
107. Medicines and Healthcare products Regulatory Agency, Expert Group on Vitamins and Minerals (2003), *Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals*, Published by Food Standards Agency May 2003 ISBN 1-904026-11-7, Tr 172 - 179.
108. Ministry of Health of the People's Republic of China (2012), *National Food Safety Standard Maximum Levels of Contaminants in Food- GB 2762-2012*, National Standard of the People's Republic of China.
109. Monisha Bose (1952), Mechanism of the Reaction between Dichromate and Diphenylcarbazide. Department of Physical Chemistry, University College of Science and Technology, Calcutta 9. Jan.21. August 2 -1952 *Nature Publishing Group*, No 4318, pp 213.
110. Nagarajan M., Sankar Ganesh K. (2015), Toxic effects of chromium on growth of some paddy varieties, *International Letters of Natural Sciences Vol. 35* (2015) pp 36-44. doi:10.18052/www.scipress.com/ILNS.35.36. SciPress Ltd., Switzerland.
111. Ouyang R., Zhang W., Zhou S., Xue Z.L., Xu L., Gu Y. and Miao Y. (2013), Improved Bi Film Wrapped Single Walled Carbon Nanotubes for Ultrasensitive Electrochemical Detection of Trace Cr(VI), *Electrochimica Acta*, 113, 686-693.
112. Perkin Elmer (1995), *Water and Environmental Analysis, According to US EPA Regulations*.
113. Perkin Elmer (1995), *Water and Environmental Analysis with the Lambda UV/Vis Spectrometer, According to US EPA Regulations*.
114. Perkin Elmer (2013), *Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System*, world leader in AA, ICP-OES AND ICP-MS.
115. Pranvera Lazo (2009), Determination of Cr(VI) in Environmental Samples Evaluating Cr(VI) Impact in a Contaminated Area, *J. Int. Environmental Application & Science*, Vol. 4 (2): 207-213. University of Tirana, Faculty of Natural Sciences, Department of Chemistry, Tirana, Albania.
116. Prince Ezebuio, Jay Gandhi, Chunlong Zhang, Johnson Mathew, Melvin Ritter, Marvelyn Humphrey (2012), Optimal Sample Preservation and Analysis of Cr(VI) in Drinking Water Samples by High Resolution Ion Chromatography Followed by Post Column Reaction and UV/Vis Detection, *Journal of Analytical Sciences*, 2, 74-80.

117. Rekha Sharma and Devesh K. Sharma (2015), Use of Variamine Blue Dye in Spectrophotometric Determination of Water Soluble Cr(VI) in Portland Cement, *Oriental Journal of Chemistry*, ISSN: 0970-020 X. Vol. 31, No. (4): Pg. 2231-2237.
118. Ronald T. Pflaum and Lester C. Howick (1956), The Chromium - Diphenylcarbazine Reaction, Contribution from the department of chemistry, state university of Iowa.
119. Roskill (2018), *Chromium, Global Industry, Markets & Outlook*.
120. Santhy Wyantuti, Yeni Wahyuni Hartati, Camellia Panatarani, Roekmiati Tjokronegoro (2015), Cyclic Voltammetric Study of Chromium(VI) and Chromium(III) on The Gold Nanoparticles -Modified Glassy Carbon Electrode, *Procedia Chemistry* 17 page 170 – 176, doi: 10.1016/j.proche.2015.12.109.
121. Sharon Wilbur, MA et al (2012), Toxicological Profile for Chromium - potential for human exposure, National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine 8600 Rockville Pike, Bethesda MD, 20894 USA. Bookshelf ID: NBK158855 PMID: 24049864
122. Silvio De Flora et al (1997), Estimates of the chromium(VI) reducing capacity in human body compartments as a mechanism for attenuating its potential toxicity and carcinogenicity, *Carcinogenesis* vol.18 no.3 pp.531–537.
123. Song, D.; Zhuang, D.; Jiang, D.; Fu, J.; Wang, Q. (2015,) Integrated health risk assessment of heavy metals in Suxian county, south China, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2015, 12, 7100–7117.
124. Songül Karaaslan AKSU, Güler ÇELİK, Şeref GÜÇER (2004), Investigation of Trace Element Contents of Rice By ETAAS and ICP-MS, Adnan Menderes University, 4th AACD Congress, 29 Sept-3 Oct.2004, Kuşadası-AYDIN, TURKEY Proceedings Book 284.
125. Takashi Sumida, Akhmad Sabarudin, Mitsuko Oshima, Shoji Motomizu (2006), Speciation of Chromium in Seawater by ICP – AES with Dual Mini – columns Containing Chelating Resin, *Analytical Sciences*, Vol. 22, pp. 161 – 164.
126. Tayone J. C. (2015), Spectrophotometric Determination of Chromium (VI) in Canned Fruit Juices, *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)*, ISSN 2307-4531. Volume 19, No 1, pp 426-432.
127. Temidayo O.A. (2011), Cadmium and Chromium Determination in Food Boiled in Steel and Stainless Steel Pots, *Learning Publics Journal of Agriculture and Environmental Studies* ISSN-L: 2026-5654. Vol 2 (2).45- 50.

128. US EPA (1986), Guidelines for the health risk assessment of chemical mixtures, Fed. Regist, 51, 34014–34025.
129. US EPA (1989), Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume I. Human Health Evaluation Manual (Part A). U.S.; EPA: Washington, DC, USA.
130. US EPA (1992), Groundwater Issue Behavior of Metals in Soils, (EPA/540/S92/018), United States Environmental Protection Agency-Office of Water, Washington DC, USA.
131. US EPA (1994), Groundwater Issue; Natural attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater & Soils; by Robert Puls, (EPA/540/S94/505), United States Environmental Protection Agency-Office of Water, Washington DC, USA.
132. US EPA (2000), Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories. Volume 2: Risk assessment and Fish consumption limits, third edition, Washington DC.
133. US EPA (2002), A review of the reference dose and reference concentration processes, Reference Dose/Reference Concentration (RfD/RfC) Technical Panel, EPA/630/P-02/002F Final Report, U.S.; EPA: Washington, DC, USA.
134. US EPA (2011), Risk Assessment Guidance for Superfund (Part E, Part F); EPA: Washington, DC, USA.
135. Vetha varsihimi PA, Azhagu sundharam K, Vijay Praveen P (2013), Brown Rice – Hidden Nutrients, Journal of Bioscience And Technology, Vol 4(1), 503-507 ISSN: 0976 - 0172.
136. Wiestawa Rêczajska, Renata Jêdrzejczak, Barbara Szteke (2005), Determination of Chromium content of food and beverages of plant origin, Polish Journal of food nutrition sciences, Vol. 14/55, No 2, pp. 183–188.
137. William E. Motzer and Todd Engineers (2004), Chromium(VI) Handbook, Chemistry, Geochemistry, and Geology of Chromium and Chromium Compounds.
138. Willems G. J., Blaton N. M., Peeters O. M. and Deranter C. J. (1977), The interaction of chromium(VI), chromium(III) and chromium(II) with diphenylcarbazine, diphenylcarbazone and diphenylcarbazone, Analytica Chimica Acta, 88, 345-352.
139. World Health Organization, Geneva (1996), Chromium in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality

Tiếng Nga

140. А. П. Крешков , А. А.Ярославцев (1968), Курс аналитической химии, том I, Изд. Химия, Москва.
141. Г. Реми (1974), Курс неорганической химии, Изд. “Мир”, Москва.
142. И. Л. Кнунянц (1983), Химический энциклопедический словарь, Изд. “Советская энциклопедия”, Москва.
143. И. М. Коренман (1980), Ограниченный реагенты в неорганическом анализа, Справочник, Изд. “Химия”, Москва.
144. И. П. Алимарин, Н.Н. Ушакова (1977), Справочное пособие по аналитической химии, Изд, Московского университета.
145. Э. Т. Оганесян (1984), Неорганическая химия, Изд, “Высшая школа”.
146. И. Л. Кнунянц (1990), Химическая энциклопедия, том 2, Изд. “Советская энциклопедия”, Москва. 671 стр.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Đo phổ ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo phức màu

Method

Application: Wavelength Scan

Location: Built-in

Originator: Biochrom

Created: 21-02-2011

Settings

Low Wavelength	400 nm
High Wavelength	600 nm
Interval	1 nm
Speed	Medium
Mode	Absorbance
Integration Time	1000 ms
Bandwidth	2 nm
Cycles	Single cycle
Sample Replicates	1
Check Reference	False
Background Correction	False

Accessories

Cell Changer

Samples

khao sat pH lan 300001
khao sat pH lan 300002
khao sat pH lan 300003
khao sat pH lan 300004
khao sat pH lan 300005
khao sat pH lan 300006
khao sat pH lan 300007
khao sat pH lan 300008

Results

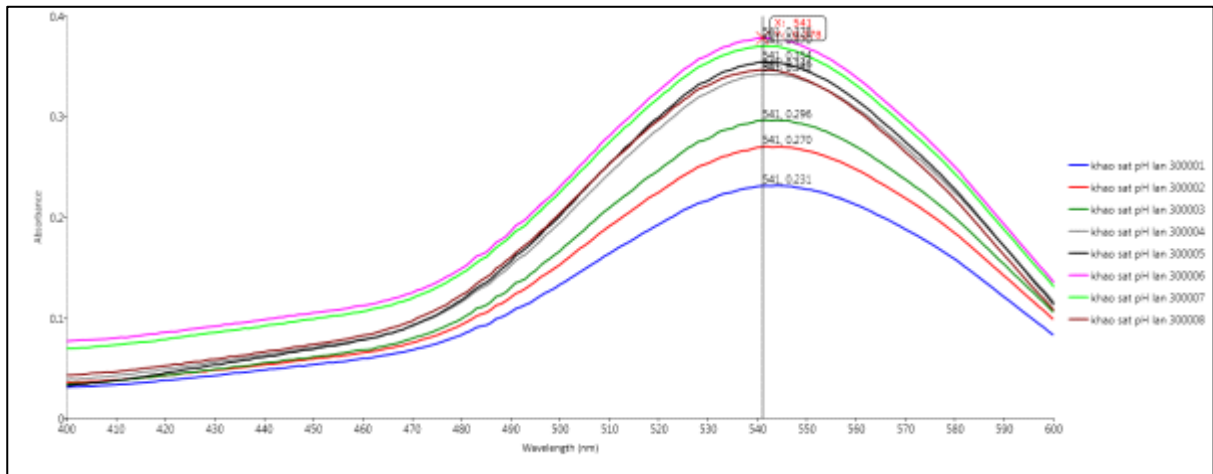
Date and Time	17-07-2015 11:00:33
Operator	0983785323-PC\0983.785.323
Location	C:\Users\Public\Documents\Biochrom\Resolution\0983.785.323\Ket qua do NCS\pho khao sat pH lan 3.xml
Data Validity	Verified
Optical Bench	LIBRA S60
Optical Bench SN	118935

Firmware Version V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
 Last Calibration 17-07-2015 11:01:38
 Last Baseline 11-09-2014 13:55:13

Label	Position	Absolute	Height	Width	Area	Type
khao sat pH lan 300001	541	0.2312	0.2312	0	0	User
khao sat pH lan 300002	541	0.2701	0.2701	0	0	User
khao sat pH lan 300003	541	0.2963	0.2963	0	0	User
khao sat pH lan 300004	541	0.3423	0.3423	0	0	User
khao sat pH lan 300008	541	0.3465	0.3465	0	0	User
khao sat pH lan 300005	541	0.3544	0.3544	0	0	User
khao sat pH lan 300007	541	0.3698	0.3698	0	0	User
khao sat pH lan 300006	541	0.3783	0.3783	0	0	User

Spectrum Times

khao sat pH lan 300001	17-07-2015 11:00:33
khao sat pH lan 300002	17-07-2015 11:00:48
khao sat pH lan 300003	17-07-2015 11:01:04
khao sat pH lan 300004	17-07-2015 11:01:19
khao sat pH lan 300005	17-07-2015 11:01:35
khao sat pH lan 300006	17-07-2015 11:01:50
khao sat pH lan 300007	17-07-2015 11:02:05
khao sat pH lan 300008	17-07-2015 11:02:21



Phụ lục 2. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ thể tích VTT/VCr

Method

Application: Fixed Wavelength
 Location: Built-in
 Originator: Biochrom
 Created: 21-02-2011

Settings

Wavelengths	511 nm
Mode	Absorbance
Integration Time	10 ms
Bandwidth	2 nm
Replicates	1
Path Length	10 mm
Normalise Absorbance	False
Check Reference	False
Background Correction	False

Accessories

Cell Changer

Samples

khao sat ti le thuoc thu00001
 khao sat ti le thuoc thu00002
 khao sat ti le thuoc thu00003
 khao sat ti le thuoc thu00004
 khao sat ti le thuoc thu00005
 khao sat ti le thuoc thu00006
 khao sat ti le thuoc thu00007

Results

Date and Time	20-07-2015 13:18:50
Operator	0983785323-PC\0983.785.323
Location	C:\Users\Public\Documents\Biochrom\Resolution\0983.785.323\ Ket qua do NCS \khao sat ti le thuoc thu20 - 07.xml
Data Validity	Verified
Optical Bench	LIBRA S60
Optical Bench SN	118935
Firmware Version	V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
Last Calibration	20-07-2015 11:10:07
Last Baseline	11-09-2014 13:55:13

Time	Sample	A51
		1
13:18:50	khao sat ti le thuoc thu00001	0.318
13:18:52	khao sat ti le thuoc thu00002	0.370
13:18:53	khao sat ti le thuoc thu00003	0.469
13:18:53	khao sat ti le thuoc thu00004	0.504
13:18:53	khao sat ti le thuoc thu00005	0.444
13:18:54	khao sat ti le thuoc thu00006	0.441

13:18:54 khao sat ti le thuoc thu00007 0.432

Phụ lục 3. Khảo sát độ bền của phức màu vào thời gian

Method

Application: Kinetics
 Location: Built-in
 Originator: Biochrom
 Created: 21-02-2011

Settings

Wavelengths	541 nm
Parallel Samples	1
Delay	6 s (00:00:00:06)
Interval	20 s (00:00:00:20)
Rate	0.05 s ⁻¹
Duration	60 min (00:01:00:00)
Mode	Absorbance
Bandwidth	2 nm
Show Change	False
Concentration Factors	1
Units	mmol / l

Results

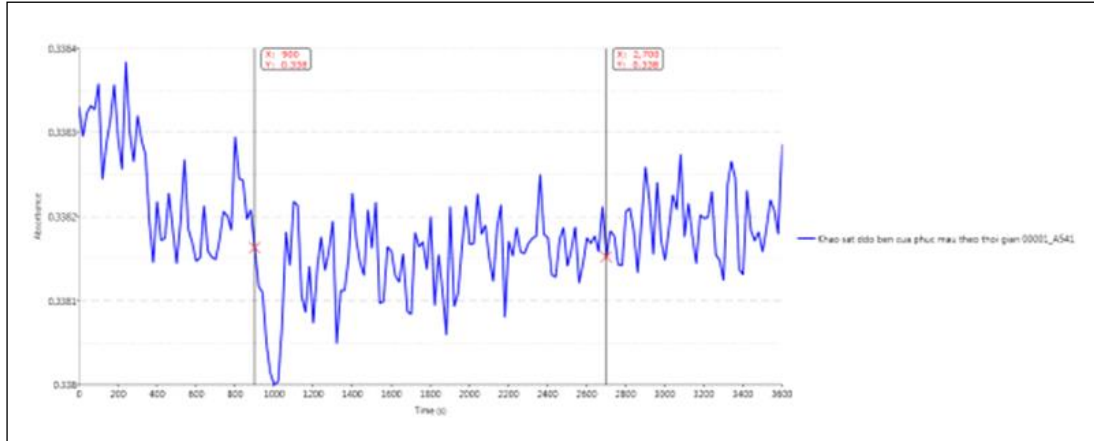
Date and Time	15-06-2015 11:16:57
Operator	0983785323-PC\0983.785.323
Location	C:\Users\Public\Documents\Biochrom\Resolution\0983.785.323\ Ket qua do NCS \ks dong hoc theo thoi gian.xml
Data Validity	Verified
Optical Bench	LIBRA S60
Optical Bench SN	118935
Firmware Version	V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
Last Calibration	15-06-2015 09:57:39
Last Baseline	11-09-2014 13:55:13

References

Time Sample

Traces

Name	Start Time
Khao sat ddo ben cua phuc mau theo thoi gian 00001_A541	15-06-2015 11:16:57



Phụ lục 4a. Phổ hấp thụ của 01 dung dịch phức màu

Method

Application: Wavelength Scan
 Location: Built-in
 Originator: Biochrom
 Created: 21-02-2011

Settings

Low Wavelength	400 nm
High Wavelength	620 nm
Interval	1 nm
Speed	Medium
Mode	Absorbance
Integration Time	1000 ms
Bandwidth	2 nm
Cycles	Single cycle
Sample Replicates	1
Check Reference	False
Background Correction	True
Background Wavelength	620 nm

Accessories

Cell Changer

Samples

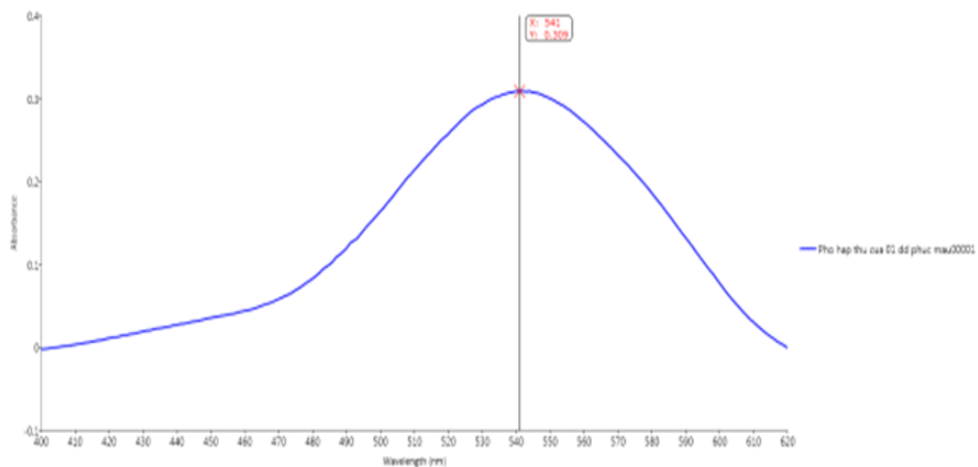
Pho hap thu cua 01 dd phuc mau00001

Results

Date and Time	15-06-2015 10:30:31
Operator	0983785323-PC\0983.785.323
Location	C:\Users\Public\Documents\Biochrom\Resolution\0983.785.323\ Ket qua do NCS \pho hap thu cua 1 dd mau.xml
Data Validity	Verified
Optical Bench	LIBRA S60
Optical Bench SN	118935
Firmware Version	V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
Last Calibration	15-06-2015 09:57:39
Last Baseline	11-09-2014 13:55:13

Spectrum Times

Pho hap thu cua 01 dd phuc mau00001 15-06-2015 10:30:31



Phụ lục 4b. Phổ hấp thụ của 03 dung dịch phức màu

Method

Application: Wavelength Scan
 Location: Built-in
 Originator: Biochrom
 Created: 21-02-2011

Settings

Low Wavelength 400 nm
 High Wavelength 620 nm
 Interval 1 nm
 Speed Medium
 Mode Absorbance
 Integration Time 1000 ms
 Bandwidth 2 nm
 Cycles Single cycle
 Sample Replicates 1
 Check Reference False
 Background Correction True
 Background Wavelength 620 nm

Accessories

Cell Changer

Samples

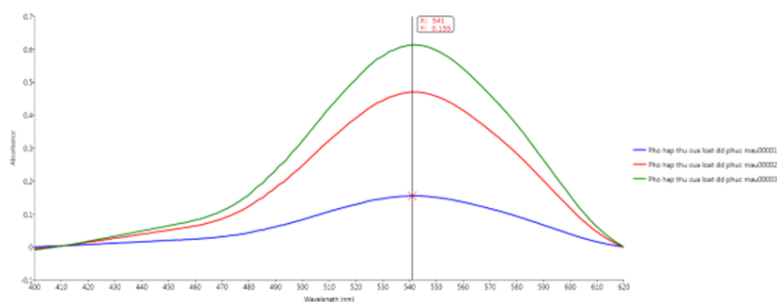
Pho hap thu cua loat dd phuc mau00001
 Pho hap thu cua loat dd phuc mau00002
 Pho hap thu cua loat dd phuc mau00003

Results

Date and Time 15-06-2015 10:43:38
 Operator 0983785323-PC\0983.785.323
 Location C:\Users\Public\Documents\Biochrom\Resolution\0983.785.323\ Ket qua do NCS\pho hap thu cua loat dd mau.xml
 Data Validity Verified
 Optical Bench LIBRA S60
 Optical Bench SN 118935
 Firmware Version V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
 Last Calibration 15-06-2015 09:57:39
 Last Baseline 11-09-2014 13:55:13

Spectrum Times

Pho hap thu cua loat dd phuc mau00001 15-06-2015 10:43:38
 Pho hap thu cua loat dd phuc mau00002 15-06-2015 10:43:54
 Pho hap thu cua loat dd phuc mau00003 15-06-2015 10:44:11



Phụ lục 5a. Đường chuẩn gốc xác định hàm lượng Cr

Method

Application: Quantitative Analysis

Location: Built-in

Originator: Biochrom

Created: 21-02-2011

Settings

Wavelengths	541 nm
Units	mg/L
Integration Time	100 ms
Bandwidth	2 nm
Replicates	1
Check Reference	False
Background Correction	False

Standards

Concentrations	0.01, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 mg/L
Replicates	1
Fit Type	Polynomial Fit
Order	1
Force Through Zero	True
a	0
b	1.184
Chi2	0.0001018
R2	0.9991
Standards Origin	Measured

Accessories

Cell Changer

Standard Data

Concentration (mg/L)	Absorbance	Use
0.01	0.015	Yes
0.1	0.091	Yes
0.2	0.174	Yes
0.4	0.339	Yes
0.6	0.515	Yes
0.8	0.686	Yes
1	0.829	Yes

Samples

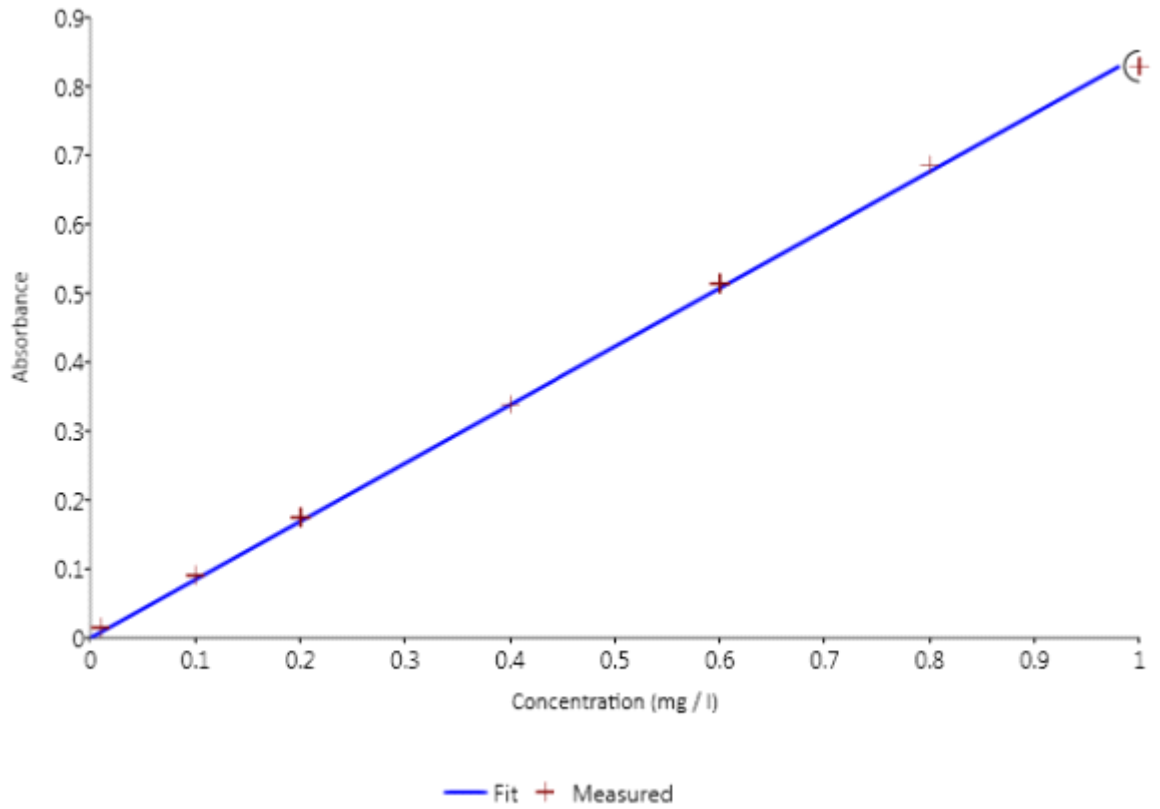
Blank00001

Results

Date and Time 06-07-2015 11:01:37

Operator 0983785323-PC\0983.785.323

Location C:\Users\Public\Documents\Biochrom\Resolution\0983.785.323\ Ket qua do cua NCS\Son\kết

**Time Sample A541 C541 (mg/L)**

11:01:37 Blank00001 0.000

Phụ lục 5b. Xử lý thống kê đường chuẩn khuyết

SUMMARY OUTPUT

Regression Statistics	
Multiple R	0.999832
R Square	0.999663
Adjusted R Square	0.832997
Standard Error	0.009404
Observations	7

ANOVA

	df	SS	MS	F	Significance F
Regression	1	1.576234	1.576234	17823.3	4.47E-10
Residual	6	0.000531	8.84E-05		
Total	7	1.576765			

	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	0	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A
X Variable 1	0.844509	0.006326	133.5039	1.19E-11	0.829031	0.859988	0.829031	0.859988

RESIDUAL OUTPUT

Observation	Predicted Y	Residuals
1	0.008445	0.006555
2	0.084451	0.006549
3	0.168902	0.005098
4	0.337804	0.001196
5	0.506706	0.008294
6	0.675607	0.010393
7	0.844509	-0.01551

Phụ lục 6. Kết quả đo lặp xác định C_{Cr} để tính LOD

Method

Application: Fixed Wavelength
 Location: Built-in
 Originator: Biochrom
 Created: 21/02/2011

Settings

Wavelengths 541 nm
 Mode Absorbance
 Integration Time 10 ms
 Bandwidth 2 nm
 Replicates 1
 Path Length 10 mm
 Normalise Absorbance False
 Lamp Mode Pulse

Samples

tin lap00001
 tin lap00002
 tin lap00003
 tin lap00004
 tin lap00005
 tin lap00006
 tin lap00007
 tin lap00008
 tin lap00009
 tin lap00010

Results

Date and Time 06-07-2015 11:08:43
 Operator 0983785323-PC\0983.785.323
 Location C:\Users\Public\Documents\Biochrom\Resolution\0983.785.323\Ket qua do cua NCS\kết quả đo lặp Cr.xml
 Data Validity Verified
 Optical Bench LIBRA S60
 Optical Bench SN 118935
 Firmware Version V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
 Last Calibration 06-07-2015 10:32:26
 Last Baseline 11-09-2014 13:55:13

Time	Sample	A541
13:35:03	tin lap00001	0,033
13:35:03	tin lap00002	0,033
13:35:03	tin lap00003	0,035
13:35:04	tin lap00004	0,033
13:35:04	tin lap00005	0,034
13:35:05	tin lap00006	0,036
13:35:05	tin lap00007	0,033
13:35:05	tin lap00008	0,036
13:35:06	tin lap00009	0,033
13:35:06	tin lap00010	0,035

Phụ lục 7a. Kết quả đo lặp xác định C_{Cr} để tính độ đúng ($C_{thấp}$)

Method

Application: Fixed Wavelength
 Location: Built-in
 Originator: Biochrom
 Created: 21/02/2011

Settings

Wavelengths	541 nm
Mode	Absorbance
Integration Time	10 ms
Bandwidth	2 nm
Replicates	1
Path Length	10 mm
Normalise Absorbance	False
Lamp Mode	Pulse
Check Reference	False
Background Correction	False

Accessories

Cell Changer

Samples

tinh lap00001
 tinh lap00002
 tinh lap00003
 tinh lap00004

Results

Date and Time	09-07-2015 10:11:21
Operator	0983785323-PC\0983.785.323
Location	C:\Users\Public\Documents\Biochrom\Resolution\0983.785.323\Ket qua do cua NCS\kết quả đo tính độ đúng.xml
Data Validity	Verified
Optical Bench	LIBRA S60
Optical Bench SN	118935
Firmware Version	V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
Last Calibration	09-07-2015 9:45:52
Last Baseline	11-09-2014 13:55:13

Time	Sample	A541
10:11:21	mau 00001	0,079
10:11:21	mau 00002	0,081
10:11:21	mau 00003	0,086
10:11:21	mau 00004	0,082

Phụ lục 7b. Kết quả đo lặp xác định C_{Cr} để tính độ đúng ($C_{\text{trung bình}}$)

Method

Application: Fixed Wavelength
 Location: Built-in
 Originator: Biochrom
 Created: 21/02/2011

Settings

Wavelengths	541 nm
Mode	Absorbance
Integration Time	10 ms
Bandwidth	2 nm
Replicates	1
Path Length	10 mm
Normalise Absorbance	False
Lamp Mode	Pulse
Check Reference	False
Background Correction	False

Accessories

Cell Changer

Samples

tin lap00001
 tin lap00002
 tin lap00003
 tin lap00004

Results

Date and Time	09-07-2015 10:51:35
Operator	0983785323-PC\0983.785.323
Location	C:\Users\Public\Documents\Biochrom\Resolution\0983.785.323\Ket qua do cua NCS\kết quả đo tính độ đúng.xml
Data Validity	Verified
Optical Bench	LIBRA S60
Optical Bench SN	118935
Firmware Version	V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
Last Calibration	09-07-2015 9:45:52
Last Baseline	11-09-2014 13:55:13

Time	Sample	A541
10:51:35	mau 00001	0,338
10:51:35	mau 00002	0,337
10:51:35	mau 00003	0,340
10:51:35	mau 00004	0,339

Phụ lục 7c. Kết quả đo lặp xác định C_{Cr} để tính độ đúng (C_{cao})

Method

Application: Fixed Wavelength
 Location: Built-in
 Originator: Biochrom
 Created: 21/02/2011

Settings

Wavelengths	541 nm
Mode	Absorbance
Integration Time	10 ms
Bandwidth	2 nm
Replicates	1
Path Length	10 mm
Normalise Absorbance	False
Lamp Mode	Pulse
Check Reference	False
Background Correction	False

Accessories

Cell Changer

Samples

tinh lap00001
 tinh lap00002
 tinh lap00003
 tinh lap00004

Results

Date and Time	09-07-2015 11:31:29
Operator	0983785323-PC\0983.785.323
Location	C:\Users\Public\Documents\Biochrom\Resolution\0983.785.323\Ket qua do cua NCS\kết quả đo tính độ đúng.xml
Data Validity	Verified
Optical Bench	LIBRA S60
Optical Bench SN	118935
Firmware Version	V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
Last Calibration	09-07-2015 9:45:52
Last Baseline	11-09-2014 13:55:13

Time	Sample	A541
11:31:29	mau 00001	0,679
11:31:29	mau 00002	0,681
11:31:29	mau 00003	0,680
11:31:29	mau 00004	0,676

Phụ lục 8. Kết quả xác định A, C_{Cr} của quá trình oxi hóa Cr(III) lên Cr(VI)

Method

Application: Fixed Wavelength
 Location: Built-in
 Originator: Biochrom
 Created: 21-02-2011

Settings

Wavelengths 541 nm
 Mode Absorbance
 Integration Time 10 ms
 Bandwidth 2 nm
 Replicates 1
 Path Length 10 mm
 Normalise Absorbance False
 Check Reference False
 Background Correction False

Accessories

Cell Changer

Samples

xd muc do chuyen hoa Cr III lên Cr VI00001
 xd muc do chuyen hoa Cr III lên Cr VI00002
 xd muc do chuyen hoa Cr III lên Cr VI00003

Results

Date and Time 27-07-2015 10:56:19
 Operator 0983785323-PC\0983.785.323
 Location C:\Users\Public\Documents\Biochrom\Resolution\0983.785.323\Ket qua do NCS\xd do chuyen hoa CrIII 0707.xml
 Data Validity Verified
 Optical Bench LIBRA S60
 Optical Bench SN 118935
 Firmware Version V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
 Last Calibration 27-07-2015 10:44:14
 Last Baseline 11-09-2014 13:55:13

Time	Sample	A541	C(A541) (mg/L)
10:56:19	xd muc do chuyen hoa Cr III lên Cr VI00001	0.165	0.1953
10:56:20	xd muc do chuyen hoa Cr III lên Cr VI00002	0.324	0.3837
10:56:20	xd muc do chuyen hoa Cr III lên Cr VI00003	0.500	0.5925

Phụ lục 9. Kết quả khảo sát động học

Kinetics: 15-06-2015 11:16:57

Method

Application: Kinetics
 Location: Built-in
 Originator: Biochrom
 Created: 21-02-2011

Settings

Wavelengths 541 nm
 Parallel Samples 1
 Delay 6 s (00:00:00:06)
 Interval 20 s (00:00:00:20)
 Rate 0.05 s⁻¹
 Duration 60 min (00:01:00:00)
 Mode Absorbance
 Bandwidth 2 nm
 Show Change False
 Concentration Factors 1
 Units mmol / l

Results

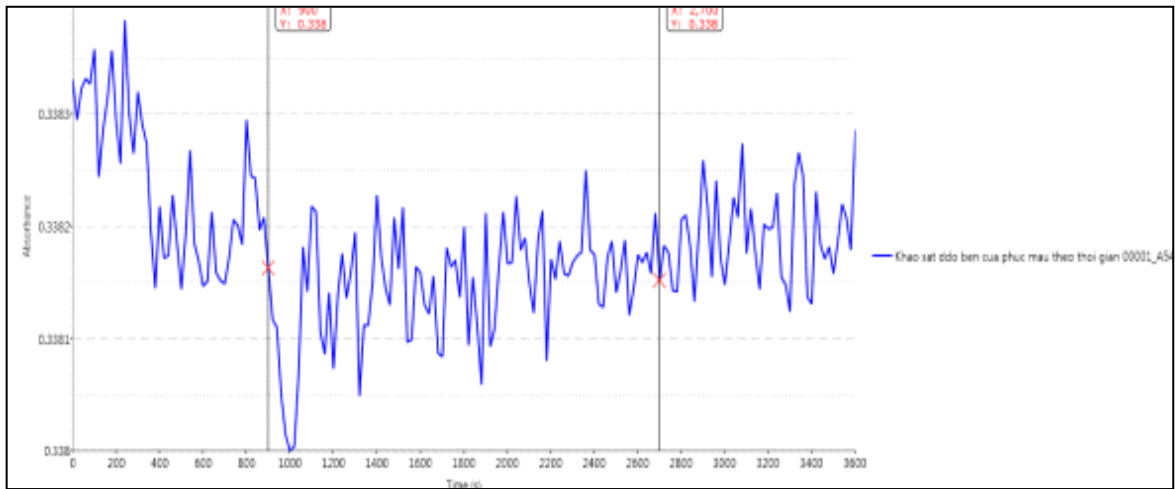
Date and Time 15-06-2015 11:16:57
 Operator 0983785323-PC\0983.785.323
 Location C:\Users\Public\Documents\Biochrom\Resolution\0983.785.323\Ket qua do
 NCS\ks dong hoc theo thoi gian.xml
 Data Validity Verified
 Optical Bench LIBRA S60
 Optical Bench SN 118935
 Firmware Version V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
 Last Calibration 15-06-2015 09:57:39
 Last Baseline 11-09-2014 13:55:13

References

Time Sample

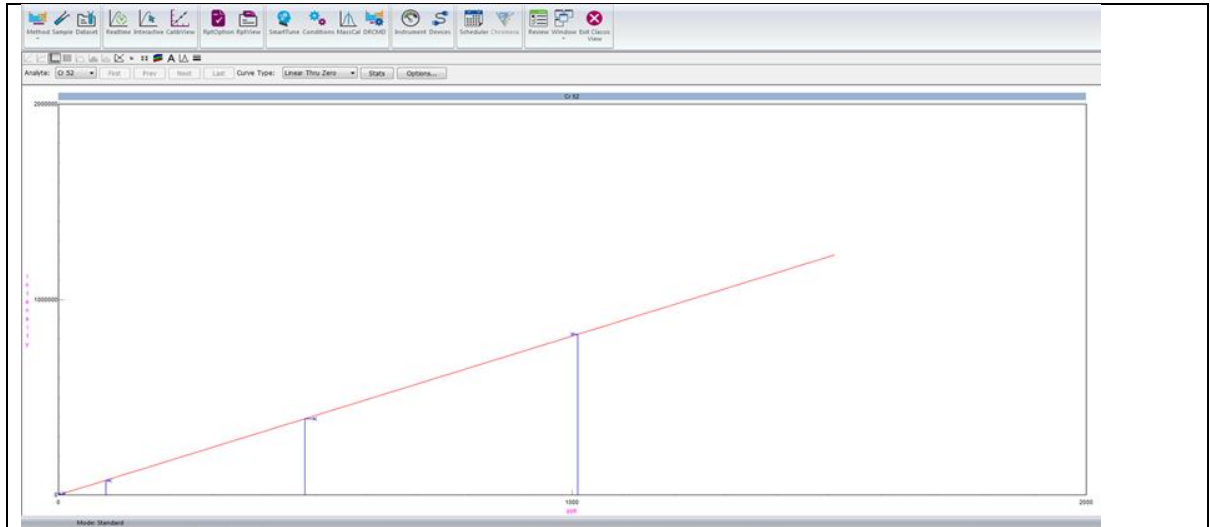
Traces

Name	Start Time
Khao sat ddo ben cua phuc mau theo thoi gian 00001_A541	15-06-2015 11:16:57



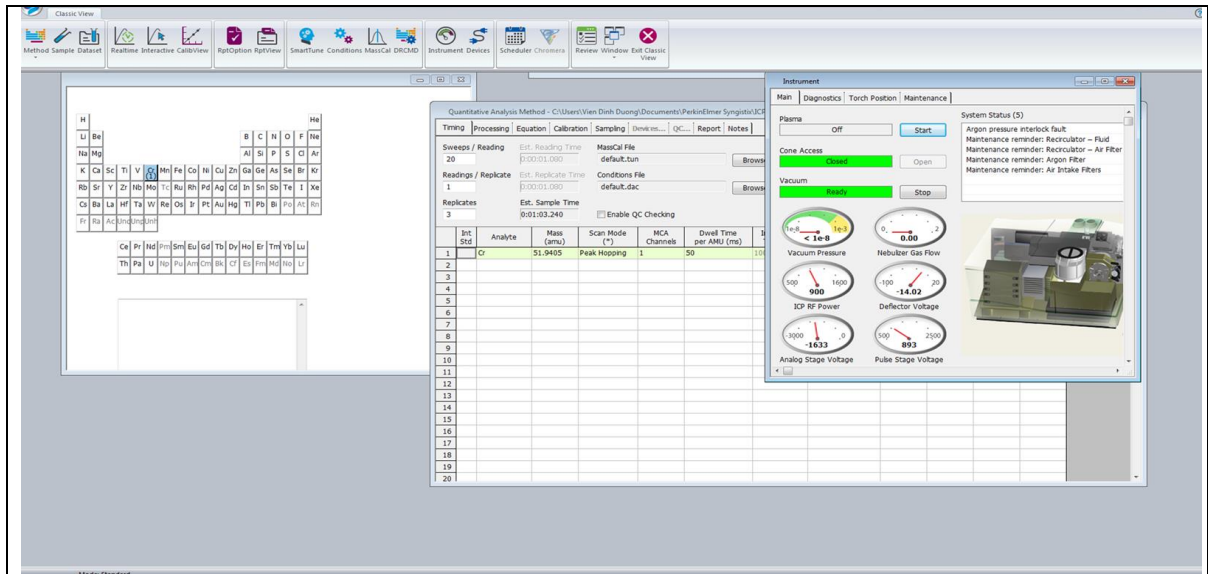
Phụ lục 10. Kết quả xây dựng đường chuẩn tự động bằng phương pháp ICP-MS

	Sample Id	Acquisition Time	Method File	Cr 52 (cps)
1	Blank	01/8/2015 2:54:53 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	752,0
2	STD 1ppb	01/8/2015 2:57:29 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	8359,1
3	STD 10ppb	01/8/2015 3:00:06 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	10607,3
4	STD 100ppb	01/8/2015 3:02:43 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	76198,2
5	STD 500ppb	01/8/2015 3:05:20 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	391643,4
6	STD 1000ppb	01/8/2015 3:07:57 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	823858,2
7	Calibration Curves	01/8/2015 3:07:57 PM		
Kết quả đo tần số va đập xây dựng đường chuẩn tự động				
	Sample Id	Acquisition Time	Method File	Cr 52 (ppb)
1	Blank	01/8/2015 2:54:53 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	
2	STD 1ppb	01/8/2015 2:57:29 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	1,000
3	STD 10ppb	01/8/2015 3:00:06 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	9,376
4	STD 100ppb	01/8/2015 3:02:43 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	99,608
5	STD 500ppb	01/8/2015 3:05:20 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	500,606
6	STD 1000ppb	01/8/2015 3:07:57 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	1010,714
7	Calibration Curves	01/8/2015 3:07:57 PM		
Kết quả đo nồng độ các điểm xây dựng đường chuẩn				
	Sample Id	Acquisition Time	Method File	Cr 52
1	Blank	01/8/2015 2:54:53 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	
2	STD 1ppb	01/8/2015 2:57:29 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	1,3%
3	STD 10ppb	01/8/2015 3:00:06 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	1,2%
4	STD 100ppb	01/8/2015 3:02:43 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	3,5%
5	STD 500ppb	01/8/2015 3:05:20 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	1,9%
6	STD 1000ppb	01/8/2015 3:07:57 PM	C:\Users\Vien Dinh Duong\Documents\PerkinElmer\Syngistix\ICPMS_Vien Dinh Duong\Method\crom 08012015.mth	2,1%
Kết quả xác định RSD (%)				

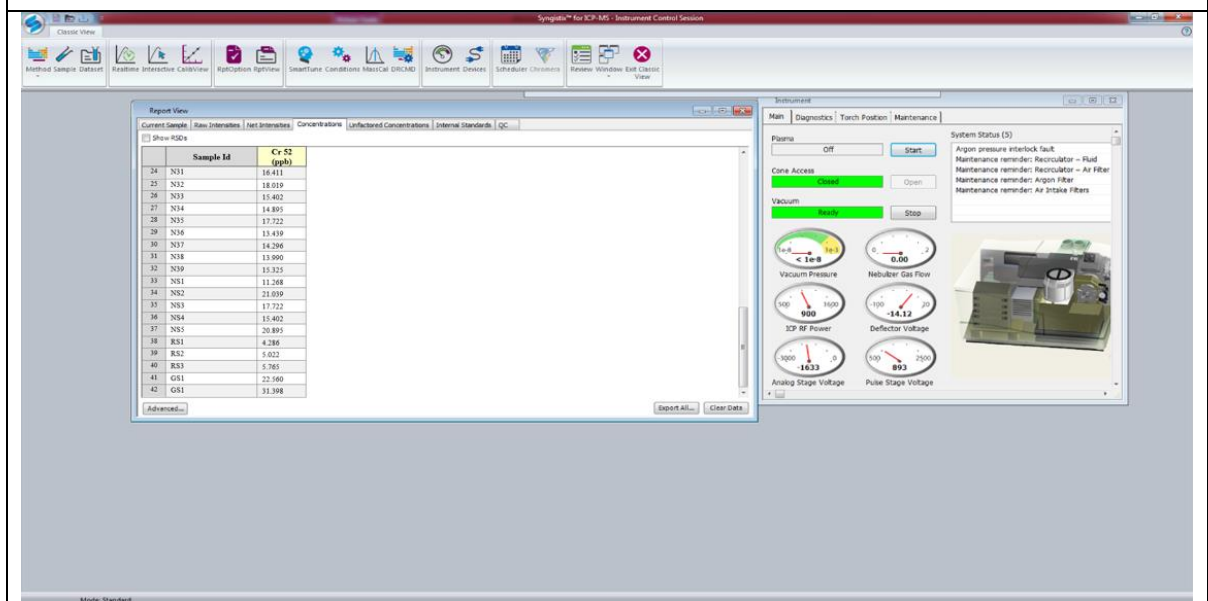


Đường chuẩn xác định hàm lượng Cr bằng phương pháp ICP-MS

Phụ lục 11. Hình ảnh kết quả đo mẫu bằng phương pháp ICP-MS









Thiết lập điều kiện đo



Kết quả xác định các mẫu đo

Phụ lục 12a: Một số hình ảnh nguồn nước sông Nhuệ khi khảo sát

	
<p>Nước thải màu đen từ làng bún Phú Đô</p>	<p>Nước thải nhuộm đỏ sông Nhuệ khu vực Hà Đông</p>
	
<p>Hàng tấn vải vụn được đốt hàng tuần ven sông Nhuệ ở Hiền Giang, Thường Tín</p>	
	
<p>Màu và bọt nước hút từ sông Nhuệ qua các trạm bơm Cao Xá, Dũng Tiên huyện Thường Tín tưới cho đồng rộng.</p>	

Phụ lục 12b: Một số hình ảnh NCS khảo sát các trạm bơm lấy nước từ sông Nhuệ tưới cho đồng ruộng và lấy mẫu nước nghiên cứu

		
<p>NCS tại trạm bơm Hưng Hiền Tiêu</p>	<p>NCS tại trạm bơm Trung Thượng</p>	
		
<p>NCS tại trạm bơm Mạnh Tân 3</p>	<p>NCS tại trạm bơm Tiêu Xém</p>	
		
<p>Lấy mẫu nước Tiên Phong Thường Tín (N₅)</p>	<p>Lấy mẫu nước tại Đông Lỗ Ứng Hòa (N₁₃)</p>	<p>Chuẩn bị lấy mẫu nước tại công Lương Cỏ (N₁₈)</p>

Phụ lục 12c: Một số hình ảnh về quá trình lấy mẫu rau

		
<p>Mẫu rau tại cống Liên Mạc Cổ Nhuế (R₁)</p>	<p>Mẫu rau 50 Nhuệ Giang Hà Đông (R₃)</p>	<p>Mẫu rau Chuyên Mỹ Phú Xuyên (R₈)</p>
		
<p>Mẫu rau Cống Thần, Phú Yên Phú Xuyên (R₁₀)</p>	<p>Mẫu rau ở Đông Lỗ Ứng Hòa (R₁₂)</p>	<p>Mẫu rau ở Hoàng Tây, Kim Bảng (R₁₄)</p>
		
<p>NCS tại trạm Quan trắc</p>	<p>Chuẩn bị và lấy mẫu rau nghiên cứu tích tụ</p>	

môi trường Nhật Tựu	(gần Cầu Nhật Tựu)
---------------------	--------------------

Phụ lục 12d: Một số hình ảnh về khảo sát và lấy mẫu gạo



Lúa được trồng cả 2 ven sông Nhuệ và 1 chủ hộ canh tác tại Lão Cầu, Tiên Tân, Duy Tiên Hà Nam



Gia đình cung cấp mẫu gạo (G_1) tại xã Tiên Phong, Thường Tín



Gia đình cung cấp mẫu gạo (G_2) tại xã Nguyễn Trãi, Thường Tín



Gia đình cung cấp mẫu gạo (G_4) tại xã Chuyên Mỹ, Phú Xuyên



Gia đình cung cấp mẫu gạo (G_8) tại xã Nhật Tựu, Kim Bảng






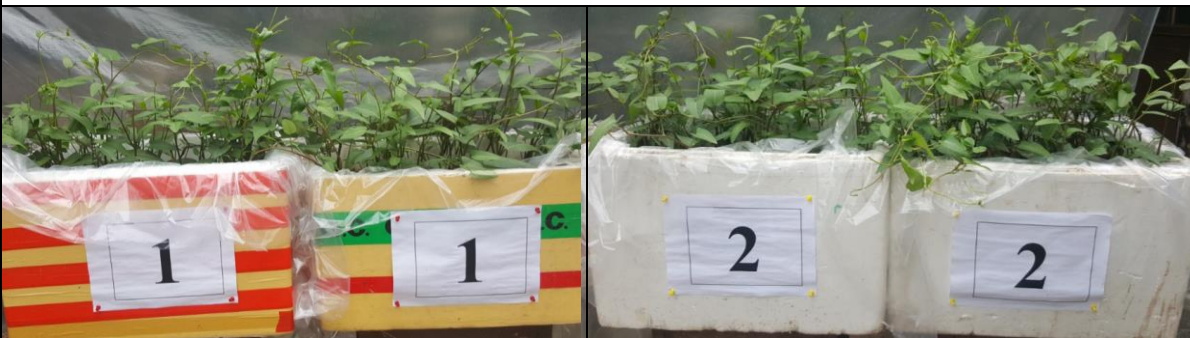


Gia đình cung cấp mẫu gạo (G_9) tại xã Hoàng Tây, Kim Bảng



Gia đình cung cấp mẫu gạo (G_{10}) tại xã Tiên Tân Duy Tiên

Phụ lục 12e: Một số hình ảnh về nghiên cứu Cr tích lũy trong rau

	
<p>NCS nghiên cứu tại Viện Dinh dưỡng QG</p>	<p>NCS lấy nước nuôi rau (cầu Nhật Tựu)</p>
	
<p>Chuẩn bị bể nuôi rau</p>	<p>Rau được 05 ngày tuổi</p>
	
<p>Rau được 10 ngày tuổi</p>	
	
<p>Rau được 15 ngày tuổi</p>	

Phụ lục 13. Khu vực dân cư nơi sông Nhuệ chảy qua

← SÔNG HỒNG ←									
Địa bàn	Hữu nghị			↓	Tả nghị			Địa bàn	
	Phường/Xã	DT (km ²)	DS (người)		Phường/Xã	DT (km ²)	DS (người)		
Q Bắc Từ Liêm (43,35 km ² , 320414 người)	Liên Mạc	5,98	12966	Đoạn AB (14 km)	Đông Ngạc	2,41	23992	Q Bắc Từ Liêm	
	Thụy Phương	2,88	13753		Đức Thắng	1,20	19923		
	Cổ Nhuế 2	4,05	44780		Cổ Nhuế 2				
	Phúc Diễn	2,17	16468		Cổ Nhuế 1	2,21	33718		
Q Nam Từ Liêm (32,27 km ² , 232894 người)	Cầu Diễn	1,79	28172	↓	Cầu Diễn			Q Nam Từ Liêm	
	Xuân Phương	2,76	13809		Mỹ Đình 2	1,97	26991		
	Tây Mỗ	6,05	22557		Mỹ Đình 1	2,28	23987		
	Đại Mỗ	4,98	26741		Phú Đô	2,39	13856		
	Đại Mỗ				Trung Văn	2,78	29850		
Q Hà Đông (48,29 km ² , 233,136 người)	Vạn Phúc	1,44	9270	Đoạn BC (5,2 km)	Mộ Lao	1,26		Q Hà Đông	
	Yết Kiêu	0,20	5647		Văn Quán	1,44	9270		
	Hà Cầu	1,53	8581		Phúc La	1,77	6526		
	Kiến Hưng	4,24	11975		Tân Triều	2,98	14202		
	Kiến Hưng				Thanh Liệt	3,44	8463		
H Thanh Trì	Hữu Hòa	2,93	7558	Đoạn CD (11,8 km)	Hữu Hòa			H Thanh Trì (62,93 km ² , 198706 người)	
H Thanh Oai (123,78 km ² , 167250 người)	Cự Khê	5,79	5177		Tả Thanh Oai	8,12	15347		
	Mỹ Hưng	6,33	5627		Đại Áng	5,05	8168		
H Thường Tín	Thanh Thùy	5,31	6239	Đoạn DE (31 km)	Khánh Hà	4,96	8864	H Thường Tín (127,70 km ² , 219248 người)	
	Hiền Giang	3,16	4249		Hòa Bình	3,83	5604		
	Tiền Phong	4,58	7510		TT Thường Tín	0,74	6160		
	Tiền Phong				Văn Phú	3,08	6288		
H Thanh Oai	Tân Minh	6,10	7207		Nguyễn Trãi	5,77	8034	H Phú Xuyên	
H Phú Xuyên (171,05 km ² , 181388 người)	Liên Châu	6,18	7857		Dũng Tiến	5,95	7225		
	Nghiêm Xuyên	5,66	5206		Nghiêm Xuyên				
	Hồng Minh	5,89	6677		Phượng Dực	6,54	7781		
	Tri Trung	3,62	3864		Văn Hoàng	6,08	5837		
	Hoàng Long	10,6	8751		Tân Dân	7,55	7475		
H Ứng Hòa (183,71 km ² , 182008 người)	Chuyên Mỹ	7,93	8173	↓	Vân Từ			H Duy Tiên (137,60 km ² , 125062 người)	
	Vân Từ	6,48	4901		Vân Từ				
H Ứng Hòa	Minh Đức	8,62	5451		Phú Yên	4,19	4322		
H Phú Xuyên	Phú Yên				Phú Yên				
	Châu Can	8,28	8747		Châu Can				
H Ứng Hòa	Đông Lỗ	7,08	5322	Đoạn EG (14 km)	Duy Hải			H Duy Tiên (137,60 km ² , 125062 người)	
H Duy Tiên	Duy Hải	5,06	5110		Duy Hải				
	Nhật Tựu	3,93	4713		Hoàng Đông	7,17	7283		
	Hoàng Tây	4,8	5843		Hoàng Tây				
	Hoàng Tây				Hoàng Đông				
TP Phủ Lý (87,87 km ² , 136654 người)	Hoàng Tây				Tiên Tân			TP Phủ Lý	
	Tiên Tân	7,51	4820		Tiên Tân				
	Phù Vân	5,65	7791		Quang Trung	2,61	6266		
	Phù Vân				L. Khánh Thiện	0,32	6791		
	Phù Vân				Minh Khai	0,32	6822		

← Sông Đáy Sông Đáy Sông Đáy Sông Đáy Sông Đáy ←

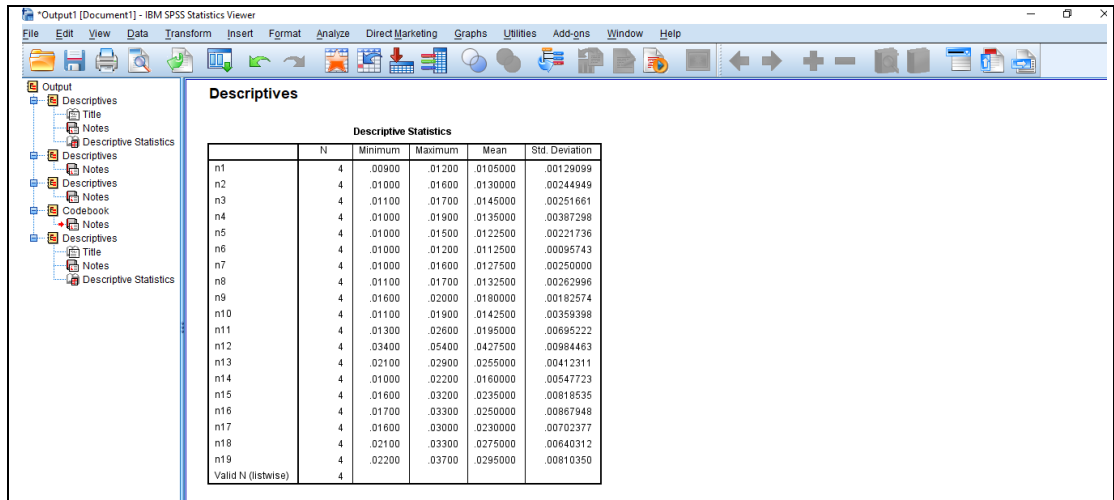
Phụ lục 14. Dữ liệu 4 đợt phân tích hàm lượng Cr trong nước hai năm 2015 và 2016 dọc tuyến sông Nhuệ để chạy các phần mềm R và SPSS

Tên mẫu nước	Năm 2015		Năm 2016	
	Đợt 1	Đợt 2	Đợt 1	Đợt 2
N ₁	0.012 ± 0.003	0.01 ± 0.003	0.011 ± 0.003	0.009 ± 0.003
N ₂	0.013 ± 0.003	0.010 ± 0.003	0.016 ± 0.003	0.013 ± 0.003
N ₃	0.017 ± 0.004	0.015 ± 0.003	0.015 ± 0.003	0.011 ± 0.003
N ₄	0.019 ± 0.003	0.013 ± 0.003	0.012 ± 0.003	0.010 ± 0.003
N ₅	0.015 ± 0.003	0.010 ± 0.003	0.013 ± 0.003	0.011 ± 0.003
N ₆	0.012 ± 0.004	0.010 ± 0.003	0.012 ± 0.003	0.011 ± 0.003
N ₇	0.013 ± 0.004	0.010 ± 0.003	0.016 ± 0.003	0.012 ± 0.004
N ₈	0.013 ± 0.004	0.011 ± 0.003	0.017 ± 0.004	0.012 ± 0.003
N ₉	0.019 ± 0.003	0.016 ± 0.004	0.020 ± 0.005	0.017 ± 0.004
N ₁₀	0.019 ± 0.003	0.012 ± 0.003	0.015 ± 0.003	0.011 ± 0.003
N ₁₁	0.025 ± 0.004	0.013 ± 0.004	0.026 ± 0.003	0.014 ± 0.003
N ₁₂	0.048 ± 0.003	0.035 ± 0.005	0.054 ± 0.004	0.034 ± 0.004
N ₁₃	0.029 ± 0.004	0.023 ± 0.004	0.029 ± 0.004	0.021 ± 0.007
N ₁₄	0.022 ± 0.003	0.013 ± 0.003	0.019 ± 0.005	0.010 ± 0.003
N ₁₅	0.029 ± 0.003	0.016 ± 0.003	0.032 ± 0.004	0.017 ± 0.004
N ₁₆	0.032 ± 0.003	0.017 ± 0.003	0.033 ± 0.003	0.018 ± 0.004
N ₁₇	0.028 ± 0.003	0.016 ± 0.003	0.030 ± 0.000	0.018 ± 0.003
N ₁₈	0.033 ± 0.003	0.021 ± 0.004	0.033 ± 0.004	0.023 ± 0.004
N ₁₉	0.036 ± 0.003	0.022 ± 0.003	0.037 ± 0.004	0.023 ± 0.005

Phụ lục 15. Dữ liệu đồ họa R

mau_nuoc	lat_goc	long_goc	Lat	long	dis
N1	21o05'22"N	105o46'14"E	21,089444	105,770556	45,83482
N2	21o05'00"N	105o46'16"E	21,083333	105,771111	45,16488
N3	20o58'12"N	105o46'54"E	20,97	105,781667	32,82598
N4	20o58'19"N	105o46'51"E	20,971944	105,780833	33,05901
N5	20o52'41"N	105o49'27"E	20,878056	105,824167	21,70223
N6	20o51'49"N	105o50'21"E	20,863611	105,839167	19,70324
N7	20o50'19"N	105o51'33"E	20,838611	105,859167	16,50474
N8	20o48'45"N	105o50'10"E	20,8125	105,836111	14,43694
N9	20o45'06"N	105o51'00"E	20,751667	105,85	7,761637
N10	20o44'42"N	105o51'24"E	20,745	105,856667	6,762773
N11	20o43'08"N	105o52'36"E	20,718889	105,876667	3,204566
N12	20o41'36"N	105o53'27"E	20,693333	105,890833	0
N13	20o40'29"N	105o53'43"E	20,674722	105,895278	2,122855
N14	20o39'06"N	105o53'45"E	20,651667	105,895833	4,667381
N15	20o38'35"N	105o53'56"E	20,643056	105,898889	5,659357
N16	20o36'59"N	105o54'46"E	20,616389	105,912778	8,865143
N17	20o44'42"N	105o51'24"E	20,745	105,856667	6,762773
N18	20o43'08"N	105o52'36"E	20,718889	105,876667	3,204566
N19	20o32'28"N	105o54'38"E	20,541111	105,910556	17,06942

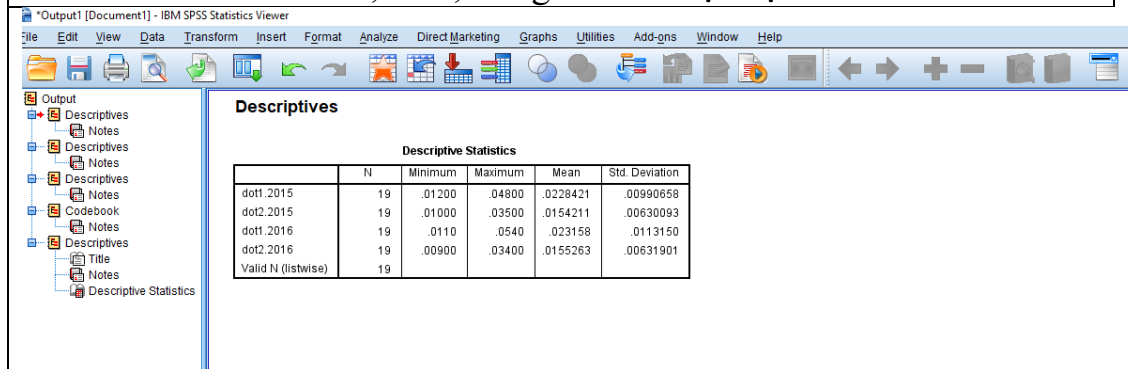
Phụ lục 16. Kết quả thống kê mô tả trên SPSS



Descriptives

Descriptive Statistics					
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
n1	4	.00900	01200	0105000	.00129099
n2	4	.01000	01600	0130000	.00244949
n3	4	.01100	01700	0145000	.00251661
n4	4	.01000	01900	0135000	.00387298
n5	4	.01000	01500	0122500	.00221736
n6	4	.01000	01200	0112500	.00095743
n7	4	.01000	01600	0127500	.00250000
n8	4	.01100	01700	0132500	.00262996
n9	4	.01600	02000	0180000	.00182574
n10	4	.01100	01900	0142500	.00359398
n11	4	.01300	02600	0195000	.00695222
n12	4	.03400	05400	0427500	.00984463
n13	4	.02100	02900	0255000	.00412311
n14	4	.01000	02200	0160000	.00547723
n15	4	.01600	03200	0235000	.00818535
n16	4	.01700	03300	0250000	.00867948
n17	4	.01600	03000	0230000	.00702377
n18	4	.02100	03300	0275000	.00640312
n19	4	.02200	03700	0295000	.00810350
Valid N (listwise)	4				

Min, max, trung bình và độ chệch



Descriptives

Descriptive Statistics					
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
dot1_2015	19	.01200	.04800	.0228421	.00990658
dot2_2015	19	.01000	.03500	.0154211	.00630093
dot1_2016	19	.0110	.0540	.023158	.0113150
dot2_2016	19	.00900	.03400	.0155263	.00631901
Valid N (listwise)	19				






Kết quả thống kê theo đợt

Phụ lục 17. Một số hình ảnh về hóa chất và thiết bị phân tích

		
<p>Diphenyl cacbazide</p>	<p>Kali điCromat</p>	<p>Cr(III) nitrat</p>
		
<p>Amoni pesunfat</p>	<p>Máy đo pH</p>	<p>Máy lọc nước đề ion</p>
		
<p>Máy đo quang UV – VIS Biochrom Libra</p>	<p>Máy đo Phổ ICP-MS NexION 350X</p>	

S60

Phụ lục 18. Một số hình ảnh về các dung dịch màu

	
7 dung dịch để thiết lập đường chuẩn	7 dung dịch khảo sát pH
	
Khảo sát oxi hóa Cr(III) lên Cr(VI)	3 dung dịch phức màu
	
14 dung dịch cùng nồng độ 0,04mg/L	

Phụ lục 19. Ảnh quét phổ mẫu N₅ – đợt 2 nước sông Nhuệ năm 2015 bằng phương pháp UV-Vis

