

HÀM LƯỢNG CACBON VÔ CƠ HÒA TAN (DIC) TRONG MÔI TRƯỜNG
NƯỚC VÙNG CỬA SÔNG BẠCH ĐẰNG (HẢI PHÒNG)CONTENT OF DISSOLVED INORGANIC CARBON (DIC) IN THE WATER
ENVIRONMENT OF BACH DANG ESTUARY (HAI PHONG)LÊ VĂN NAM^{1,2*}, PHẠM THỊ KHA¹, DƯƠNG THANH NGHỊ¹, CAO THỊ THU
TRANG¹, NGUYỄN XUÂN SANG^{3*}¹Viện Tài nguyên và Môi trường biển, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam²Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam³Viện Môi trường, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

*Email liên hệ: namlv@imer.vast.vn; sangnx.vmt@vimaru.edu.vn.

Tóm tắt

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu bước đầu về hàm lượng cacbon vô cơ hòa tan (DIC) và đánh giá về tải lượng DIC trong môi trường nước vùng cửa sông Bạch Đằng (Hải Phòng). Trong nước, cacbon tồn tại dưới hai dạng chính là cacbon vô cơ và cacbon hữu cơ. Có bốn dạng carbon cơ bản trong nước biển: Cacbon vô cơ hòa tan (Dissolved inorganic carbon, DIC), Cacbon vô cơ không tan (Particulate inorganic carbon, PIC), Cacbon hữu cơ hòa tan (Dissolved organic carbon, DOC), Cacbon hữu cơ không tan (Particulate organic carbon, POC). Trong môi trường biển, DIC có hàm lượng lớn nhất (98% tổng các loại cacbon), đóng vai trò chủ đạo trong chu trình carbon. Hàm lượng DIC trong nước tại các điểm khảo sát đợt 1 năm 2019 dao động từ 17,40 đến 23,28mgC/l, giá trị trung bình đạt 21,76mgC/l; đợt 2 dao động từ 18,89 đến 22,85mgC/l, giá trị trung bình đạt 21,57mgC/l; bước đầu tính toán tải lượng DIC trong môi trường nước vùng cửa sông Bạch Đằng là 1189,56 tấn C/ngày \approx 434190 tấn C/năm.

Từ khóa: DIC, môi trường nước, cửa sông.**Abstract**

The article presents the results of initial research on dissolved inorganic carbon (DIC) content and evaluation of DIC transportation in the water environment of the Bach Dang estuary (Hai Phong). In water, carbon exists in two main forms: inorganic carbon and organic carbon. There are four basic forms of carbon in seawater: Dissolved inorganic carbon (DIC), Particulate inorganic carbon (PIC), Dissolved organic carbon (DOC), Particulate organic carbon (POC). In marine environments, DIC has the largest content (98% of the total carbon). The

DIC content in the water at the first survey points ranged from 17.40 to 23.28mgC/l, the average value was 21.76mgC/l; the second survey ranged from 18.89 to 22.85mgC / l, the average value was 21.57mgC/l; initially calculating of DIC transportation in the water environment of the Bach Dang estuary was 1189.56 tons C/day (434190 tons C/year).

Keywords: DIC, water environment, estuaries.**1. Mở đầu**

Carbon trong môi trường biển tồn tại dưới nhiều dạng khác nhau, từ các ion đặc trưng bởi trọng lượng phân tử nhỏ đến các hạt lớn lơ lửng trong cột nước. Tiêu chuẩn được sử dụng để phân biệt các dạng carbon trong nước biển là sự phân chia thành carbon hữu cơ và vô cơ. Chúng lần lượt được chia theo tính chất, nguồn gốc và chức năng của chúng trong môi trường, có bốn dạng carbon cơ bản trong nước biển: Cacbon vô cơ hòa tan (Dissolved inorganic carbon, DIC); Cacbon vô cơ không tan (Particulate inorganic carbon, PIC); Cacbon hữu cơ hòa tan (Dissolved organic carbon, DOC); Cacbon hữu cơ không tan (Particulate organic carbon, POC).

Trong môi trường biển, DIC có hàm lượng lớn nhất (98% tổng các loại cacbon), đóng vai trò chủ đạo trong chu trình carbon. DIC là nguồn carbon lớn nhất trên toàn cầu (Emerson và Hedges 2008). DIC tồn tại dưới ba dạng chính là ion bicacbonat (HCO_3^-), ion cacbonat (CO_3^{2-}) và khí CO_2 . Tỷ lệ giữa ba dạng này có mối quan hệ mật thiết với pH của nước. Theo các nghiên cứu trước đây, hàm lượng DIC trong nước có thể được tính toán từ pH và độ kiềm tổng [3] hoặc được tính bằng tổng tất cả cacbon vô cơ dạng hòa tan trong nước: HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 , H_2CO_3 .

Nhiều nghiên cứu gần đây cho rằng hàm lượng DIC trong nước vùng cửa sông chủ yếu là dạng

HCO_3^- (> 90% tổng cacbon vô cơ hòa tan) và do đó, hàm lượng HCO_3^- có thể được coi như hàm lượng DIC [4]. DIC trong nước bắt nguồn từ các nguồn tự nhiên bao gồm sự trao đổi khí trong nước với khí quyển, hấp thu CO_2 trong đất từ hô hấp rễ thực vật, phân hủy các chất hữu cơ, hòa tan các muối khoáng cacbonat hoặc trao đổi chất trong thủy vực... Nguồn gốc và chu trình của DIC có thể được xác định khi sử dụng đồng vị cacbon ^{13}C bởi vì đồng vị này được kiểm soát bởi các nguồn tự nhiên [2], [5]. DIC là thành phần hóa học cơ bản trong nước và rất nhạy cảm với các yếu tố môi trường, chịu tác động của nhiều yếu tố như sự phong hóa đá - đặc điểm địa chất, lưu lượng nước - lượng mưa, độ cao tương đối của lưu vực và các tác động của con người.

Ở vùng nước biển tầng mặt, hàm lượng DIC dao động theo mùa và không gian do sự chuyển hóa và hô hấp của sinh vật sống và vận chuyển CO_2 qua mặt phân giới nước/khí quyển. Hàm lượng DIC trung bình trong lớp nước mặt dao động từ 25 đến 27 mg/dm^3 đối với nước biển, từ 16 đến 18 mg/dm^3 đối với một số cửa sông có độ mặn thấp (Thomas và Schneider 1999; Key et al. 2004). Theo nghiên cứu của Hellings L., F. Dehaire, S. Van Damme, W. Baeyens (2001) về hàm lượng DIC trong nước tại vùng cửa sông Scheldt trong 34 tháng (1996-1999) cho kết quả hàm lượng DIC dao động trong khoảng 3300 đến 7100 μM , với giá trị cao nhất vào mùa đông và thấp nhất vào mùa hè [3]. Tại Việt Nam, Lê Thị Phương Quỳnh và cộng sự (2016) đã nghiên cứu hàm lượng DIC trong nước sông Hồng trong giai đoạn từ tháng 1/2008 đến tháng 4/2015. Kết quả cho thấy hàm lượng DIC trong nước sông Hồng dao động trong khoảng từ 9,1 đến 29,9 mgC/l , trung bình đạt 19,6 mgC/l .

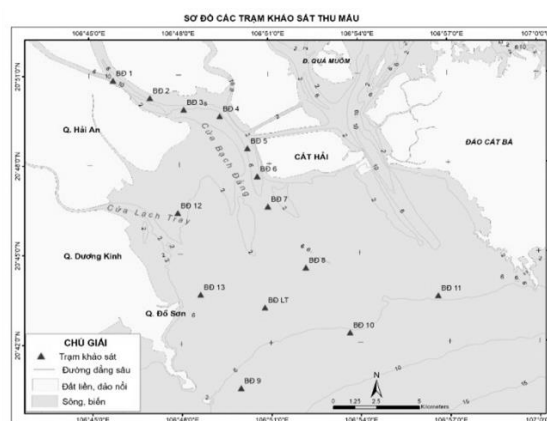
Vấn đề nghiên cứu DIC ở vùng cửa sông ven biển còn rất hạn chế ở Việt Nam, đặc biệt vùng biển ven bờ có nhiều hoạt động phát triển theo định hướng kinh tế ven biển gây ra các biến động cho hệ sinh thái và môi trường tự nhiên. Do hướng nghiên cứu này có khả năng ứng dụng rộng rãi và có thể phát triển sâu hơn, nên đề tài nghiên cứu hàm lượng DIC trong nước vùng cửa sông Bạch Đằng đã được triển khai với mục tiêu (nội dung) nghiên cứu là: Lựa chọn phương pháp phân tích hàm lượng DIC phù hợp với điều kiện hiện có và bước đầu đánh giá sự chuyển tải hàm lượng DIC trong môi trường nước vùng cửa sông Bạch Đằng.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Thời gian và phạm vi nghiên cứu

Thời gian nghiên cứu: thực hiện từ tháng 3/2019 đến tháng 12/2019. Thời gian thu mẫu: thực hiện vào 2 đợt: tháng 7/2019 và tháng 10/2019.

Địa điểm nghiên cứu: Vùng cửa sông Bạch Đằng (thành phố Hải Phòng) có tọa độ địa lý: $106^\circ 37' - 107^\circ 00' \text{ E}$ và $20^\circ 37' - 21^\circ 00' \text{ N}$ với diện tích trong ô tọa độ 1.650 km^2 .



Hình 1. Sơ đồ vị trí nghiên cứu

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp lấy mẫu

Lấy mẫu theo hướng dẫn của Thông tư 24/2017/TT-BTNMT (quy định kỹ thuật quan trắc môi trường) và TCVN 5998:1995 (hướng dẫn lấy mẫu nước biển).

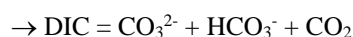
Dụng cụ thu mẫu: Lấy mẫu nước bằng Niskin Van Dorn Sampler thể tích 5 lít.

Xử lý sơ bộ và bảo quản mẫu

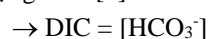
Mẫu cacbon vô cơ hòa tan (DIC): Mẫu nước sau khi lấy được bảo quản lạnh ở nhiệt độ từ 1°C đến 5°C , mẫu được phân tích ngay sau khi chuyển về phòng thí nghiệm.

Phương pháp phân tích cacbon vô cơ hòa tan (DIC)

Hàm lượng DIC bằng tổng tất cả cacbon vô cơ dạng hòa tan trong nước: HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 , H_2CO_3 . H_2CO_3 là một axit không bền; bị phân hủy ngay thành CO_2 và H_2O theo phương trình phản ứng:



Hàm lượng DIC trong nước vùng cửa sông chủ yếu là dạng HCO_3^- (> 90% tổng cacbon vô cơ hòa tan) và do đó, hàm lượng HCO_3^- có thể được xem như hàm lượng DIC [4].



Xác định HCO_3^- thông qua việc xác định độ kiềm tổng số và độ kiềm phenolphthalein bằng

phương pháp định chuẩn độ axit - bazo với chỉ thị phenolphthalein và methyl cam (hoặc chỉ thị hỗn hợp bromresol lục+methyl đỏ) [1]. Chỉ thị phenolphthalein sẽ có màu hồng nhạt trong môi trường có ion hydroxide và ion carbonate ($\text{pH} > 8,3$), dung dịch trở nên không màu khi $\text{pH} < 8,3$. Chỉ thị methyl cam sẽ có màu vàng trong dung dịch kiềm và chuyển sang màu da cam đỏ khi dung dịch trở thành acid ($\text{pH} = 4,5$). Chỉ thị hỗn hợp bromocresol lục + methyl đỏ sẽ có màu xanh trong dung dịch kiềm và chuyển sang màu hồng nhạt khi dung dịch trở thành acid ($\text{pH} = 4,5$).

Mất thường nhạy với sự quan sát chuyển từ màu xanh sang màu hồng nhạt hơn là quan sát chuyển từ màu vàng sang màu da cam. Vì vậy, trong nghiên cứu này tác giả sử dụng chỉ thị hỗn hợp bromocresol lục + methyl đỏ để chuẩn độ xác định độ kiềm tổng số.

2.3. Phương pháp xử lý số liệu

- Sử dụng phần mềm Microsoft Excel để tính toán và xử lý thống kê các kết quả nghiên cứu. Tải lượng DIC (tấn C/năm) được tính theo các công thức sau:

$$T_{DIC} = \sum_{i=1}^{365} \frac{Q \cdot C_{DIC} \cdot 1000 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60}{10^9}$$

Trong đó: T_{DIC} : Tải lượng DIC (tấn C/năm);

$i = 1 \dots 365$ số ngày trong 1 năm;

Q : Lưu lượng nước (m^3/s);

C_{DIC} : Hàm lượng DIC (mgC/l);

1000: Chuyển đổi hàm lượng DIC (mgC/l) sang (mg/m^3);

24.60.60: Chuyển đổi lưu lượng nước (m^3/s) sang ($\text{m}^3/\text{ngày}$);

10^9 : Chuyển đổi tải lượng DIC (mg) sang (tấn).

- Sử dụng phần mềm Mapinfo Professional 11 để xây dựng bản đồ phân bố DIC trong môi trường nước tầng mặt vùng cửa sông Bạch Đằng.

- Số liệu phân tích DIC và một số yếu tố trong môi trường nước (nhiệt độ, độ muối, pH) được dùng phần mềm Excel để phân tích mối liên hệ và tác động qua lại giữa chúng. Sau đó tổng hợp số liệu vẽ lên biểu đồ, đưa ra các nhận xét và đánh giá một cách đầy đủ. Bài báo sử dụng phương pháp mô hình hồi quy để xây dựng phương trình mô tả các các yếu tố có khả năng ảnh hưởng tới hàm lượng DIC trong môi trường nước. Phương trình hồi quy một biến có dạng tổng quát:

$$Y_k = \beta + \beta_1 X_1; \text{ hệ số xác định } R^2$$

Trong đó:

Y_k là biến phụ thuộc (DIC), k biến độc lập X .

β hệ số tự do, β_1 là hệ số hồi quy riêng hay hệ số góc.

R^2 : hệ số xác định (hệ số tương quan), R^2 có giá

trị từ 0 đến 1, là đại lượng đo lường mức độ phù hợp của hàm hồi quy.

Theo lý thuyết toán học của phương pháp mô hình hồi quy thì cách đánh giá mối liên hệ từ hệ số tương quan như sau:

Bảng 1. Đánh giá mối liên hệ từ hệ số xác định

TT	R^2	Mức đánh giá
1	$0 \leq R^2 < 0,3$	Tương quan ở mức độ thấp
2	$0,3 \leq R^2 < 0,5$	Tương quan ở mức trung bình
3	$0,5 \leq R^2 < 0,7$	Tương quan khá chặt chẽ
4	$0,7 \leq R^2 < 0,9$	Tương quan chặt chẽ
5	$0,9 \leq R^2 < 1$	Tương quan rất chặt chẽ

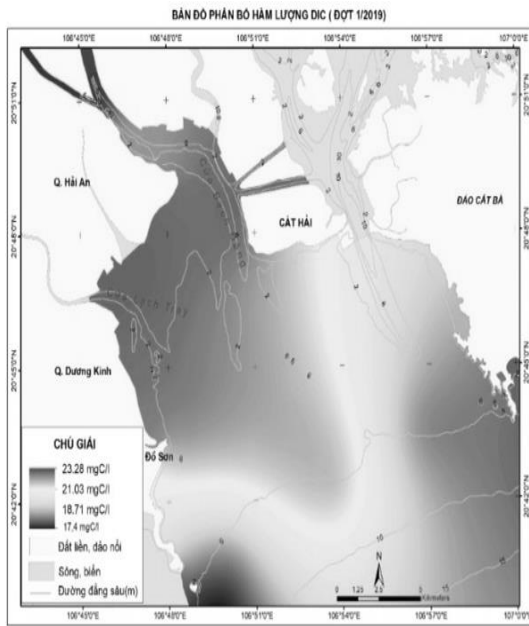
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hàm lượng DIC trong môi trường nước vùng cửa sông Bạch Đằng

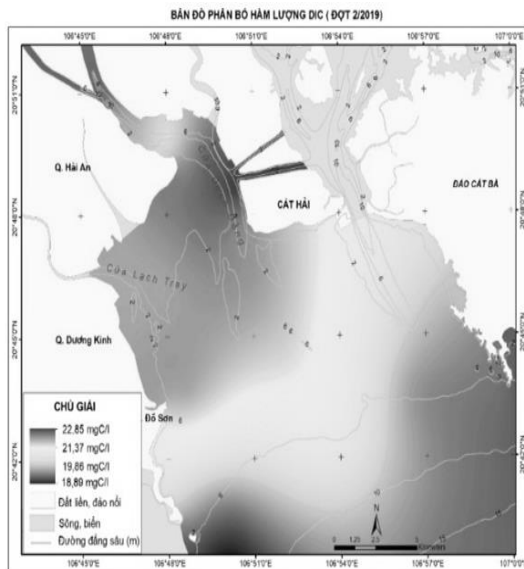
Hàm lượng DIC trong nước tại các điểm khảo sát đợt 1 dao động từ 17,40 đến 23,28mgC/l, giá trị trung bình đạt 21,76mgC/l; giá trị lớn nhất phát hiện được tại điểm thu mẫu BĐ 1, thấp nhất tại điểm thu mẫu BĐ 9. Hàm lượng DIC đợt 2 dao động từ 18,89 đến 22,85mgC/l, giá trị trung bình đạt 21,57mgC/l; giá trị lớn nhất phát hiện được tại điểm thu mẫu BĐ 5, thấp nhất tại điểm thu mẫu BĐ 9. Hàm lượng DIC trung bình trong nước ở đợt khảo sát 1 cao hơn đợt 2. Hàm lượng DIC trung bình 2 đợt dao động từ 18,15 đến 22,94mgC/l, giá trị trung bình đạt 21,67mgC/l; giá trị lớn nhất phát hiện được tại điểm thu mẫu BĐ 1, thấp nhất tại điểm thu mẫu BĐ 9.

Bảng 2. Hàm lượng DIC (mgC/l) trong nước vùng cửa sông Bạch Đằng năm 2019

TT	Trạm	Đợt 1/2019	Đợt 2/2019
1	BĐ 1	23,28	22,60
2	BĐ 2	22,32	21,96
3	BĐ 3	22,44	21,57
4	BĐ 4	22,80	22,60
5	BĐ 5	22,92	22,85
6	BĐ 6	22,68	22,34
7	BĐ 7	22,20	22,21
8	BĐ 8	21,84	21,59
9	BĐ 9	17,40	18,89
10	BĐ 10	21,69	20,80
11	BĐ 11	17,98	19,38
12	BĐ 12	22,91	22,09
13	BĐ 13	22,39	22,03
14	BĐ LT	21,78	21,11



Hình 2. Hàm lượng DIC trong nước vùng cửa sông Bạch Đằng đợt 1/2019



Hình 3. Hàm lượng DIC trong nước vùng cửa sông Bạch Đằng đợt 2/2019

Bước đầu tính toán tải lượng DIC trong môi trường nước vùng cửa sông Bạch Đằng là 1189,56 tấn C/ngày \approx 434190 tấn C/năm (Bảng 3).

Bảng 3. Tải lượng DIC trong môi trường nước vùng cửa sông Bạch Đằng

TT	Tên mẫu (trong 24h)	DIC (mgC/l)	Q (m ³ /s)	DIC (tấn C/ngày)	DIC (tấn C/năm)
1	9h	23,87	600	1189,56	434190
2	13h	23,04			
3	17h	23,36			
4	21h	21,89			
5	1h	23,43			
6	5h	22,09			

3.2. Một số yếu tố ảnh hưởng đến hàm lượng DIC trong môi trường nước vùng cửa sông Bạch Đằng

Mối tương quan giữa hàm lượng DIC với 2 thông số pH và độ muối môi trường nước vùng cửa sông Bạch Đằng trong 2 đợt khảo sát từ mức “trung bình” đến “rất chặt chẽ” có nghĩa là 2 thông số pH và độ muối có rất nhiều mối liên hệ với hàm lượng DIC.

Mối tương quan giữa hàm lượng DIC với nhiệt độ môi trường nước trong 2 đợt khảo sát từ mức “thấp” đến “trung bình” có nghĩa là nhiệt độ có ít mối liên hệ với hàm lượng DIC.

Nồng độ ion H⁺ không những phụ thuộc vào sự điện ly của nước mà chủ yếu phụ thuộc vào sự phân ly của các ion CO₃²⁻, HCO₃⁻, CO₂. Thông thường, nồng độ ion [H⁺] phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ của ion bicacbonat [HCO₃⁻] theo quan hệ tỷ lệ nghịch. Nghĩa là, khi nồng độ của ion HCO₃⁻ tăng, đồng nghĩa với việc nồng độ ion H⁺ bị giảm, khi đó, pH của nước sẽ tăng và ngược lại. Mối quan hệ cùng tăng giữa pH và ion bicacbonat [HCO₃⁻] hoặc DIC cũng được quan sát thấy đối với môi trường nước vùng cửa sông Bạch Đằng, mặc dù giá trị R² không lớn.

Khi nhiệt độ tăng tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân ly của các ion trong nước, đồng thời các phản ứng hóa học trong nước diễn ra mạnh hơn. Khi nhiệt độ tăng, khả năng hòa tan của khí CO₂ trong nước giảm đi, khả năng tạo thành H₂CO₃ trong nước cũng ít hơn, do đó, ít tạo thành H⁺, dẫn đến pH của nước tăng và hàm lượng DIC giảm.

Bảng 4. Nhiệt độ, pH và độ muối môi trường nước vùng cửa sông Bạch Đằng năm 2019

TT	Trạm	Đợt 1/2019			Đợt 2/2019		
		pH	Độ muối (‰)	Nhiệt độ (°C)	pH	Độ muối (‰)	Nhiệt độ (°C)
1	BĐ 1	7,93	1	30,1	8,14	12	29,4
2	BĐ 2	7,71	1	30,1	8,08	12	29,4
3	BĐ 3	7,73	1	30,1	8,06	10	29,3
4	BĐ 4	7,80	1	30,2	8,14	11	29,3
5	BĐ 5	7,92	1	30,2	8,15	15	29,8
6	BĐ 6	7,78	2	30,3	8,12	16	30,0
7	BĐ 7	7,70	3	30,3	8,11	19	30,0
8	BĐ 8	7,69	5	30,4	8,07	22	30,3
9	BĐ 9	7,61	20	30,5	7,96	26	30,3
10	BĐ 10	7,63	19	30,5	8,02	25	30,3
11	BĐ 11	7,62	20	30,4	8,01	23	30,4
12	BĐ 12	7,87	3	30,6	8,10	17	29,9
13	BĐ 13	7,71	10	30,6	8,09	19	29,8
14	BĐ LT	7,68	18	30,6	8,03	22	30,1

Bảng 5. Mối tương quan giữa hàm lượng DIC với pH và độ muối môi trường nước vùng cửa sông Bạch Đằng

T T	Đợt 1/2019				Đợt 2/2019			
	Chỉ tiêu	R ²	Phương trình hồi quy	Đánh giá	Chỉ tiêu	R ²	Phương trình hồi quy	Đánh giá
1	pH	0,49	$y=11,904x-70,397$	Tương quan ở mức trung bình	pH	0,91	$y=20,11x-140,86$	Tương quan rất chặt chẽ
2	Độ muối	0,60	$y=-0,1712x+23,043$	Tương quan khá chặt chẽ	Độ muối	0,54	$y=-0,1622x+24,457$	Tương quan khá chặt chẽ
3	Nhiệt độ	0,11	$y=-3,1316x+116,8$	Tương quan ở mức độ thấp	Nhiệt độ	0,42	$y=-1,9367x+79,44$	Tương quan ở mức trung bình

Ghi chú: Trục tung là giá trị DIC, trục hoành là các yếu tố ảnh hưởng: nhiệt độ, pH, độ muối.

4. Kết luận

Hàm lượng DIC trong nước tại các điểm khảo sát đợt 1 năm 2019 dao động từ 17,40 đến 23,28 mgC/l, giá trị trung bình đạt 21,76mgC/l; giá trị lớn nhất phát hiện được tại điểm thu mẫu BĐ 1, thấp nhất tại điểm thu mẫu BĐ 9; đợt 2 dao động từ 18,89 đến 22,85mgC/l, giá trị trung bình đạt 21,57mgC/l; giá trị lớn nhất phát hiện được tại điểm thu mẫu BĐ 5, thấp nhất tại điểm thu mẫu BĐ 9. Hàm lượng DIC trung bình trong nước ở đợt khảo sát 1 cao hơn đợt 2. Hàm lượng DIC trung bình 2 đợt dao động từ 18,15 đến 22,94mgC/l, giá trị trung bình đạt 21,67mgC/l; giá trị

lớn nhất phát hiện được tại điểm thu mẫu BĐ 1, thấp nhất tại điểm thu mẫu BĐ 9. Bước đầu tính toán tải lượng DIC trong môi trường nước vùng cửa sông Bạch Đằng là 1189,56 tấn C/ngày \approx 434190 tấn C/năm.

Lời cảm ơn

Tập thể Tác giả xin bày tỏ lời cảm ơn tới nhóm thực hiện đề tài: "Nghiên cứu xác định hàm lượng carbon (DIC, DOC, POC) và đánh giá bước đầu về sự chuyển tải trong môi trường nước vùng cửa sông Bạch Đằng", đã hỗ trợ tập thể Tác giả hoàn thành nội dung nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] APHA. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 23rd Edition, 2017.
- [2] Brunet, F., Gaiero, D., Probst, J.L., Depetris., P.J., Lafaye, F.G., Stille, P. 2005. $\Delta^{13}C$ tracing of dissolved inorganic carbon sources in Patagonian rivers (Argentina). Hydrol. Process. 19, pp.3321-3344. et al, 2005.
- [3] Hellings L., F. Dehaire, S. Van Damme, W. Baeyens. Dissolved inorganic carbon in a highly polluted estuary (the Scheldt). Limnol. Oceanogr., 46(6), pp.1406-1414, 2001.
- [4] Sun H.G., J. Han, X.X. Lu, S.R. Zhang, D.li. An assessment of the riverine carbon flux of the Xijang River during the past 50 years. Quaternary International 226, pp.38-43, 2010.
- [5] Telmer , K., Veizer. J. 1999. Carbon fluxes, PCO₂ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: Carbon isotope perspectives. Chem. Geol. 159. Pp.61-86.and Vaizer, 1999.

Ngày nhận bài:	22/02/2020
Ngày nhận bản sửa:	20/4/2020
Ngày duyệt đăng:	18/5/2020