

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT**



ĐOÀN PHAN THẢO TIÊN

**SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KÍCH HOẠT
NEUTRON VÀ THỐNG KÊ ĐA BIẾN ĐỂ ĐÁNH GIÁ NGUỒN
GỐC Ô NHIỄM KHÔNG KHÍ QUA CHỈ THỊ SINH HỌC
CÂY RÊU TẠI MỘT SỐ TỈNH, THÀNH VIỆT NAM**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ NGÀNH VẬT LÝ KỸ THUẬT

Đà Lạt, 2022

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT**



ĐOÀN PHAN THẢO TIÊN

**SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KÍCH HOẠT
NEUTRON VÀ THỐNG KÊ ĐA BIẾN ĐỂ ĐÁNH GIÁ NGUỒN
GỐC Ô NHIỄM KHÔNG KHÍ QUA CHỈ THỊ SINH HỌC
CÂY RÊU TẠI MỘT SỐ TỈNH, THÀNH VIỆT NAM**

CHUYÊN NGÀNH: VẬT LÝ KỸ THUẬT

MÃ NGÀNH: 9520401

LUẬN ÁN TIẾN SĨ NGÀNH VẬT LÝ KỸ THUẬT

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS.TS. NGUYỄN AN SƠN

2. GS. TS. LÊ HỒNG KHIÊM

Đà Lạt, 2022

1.2.2. Nghiên cứu ở trong nước	17
1.3. Phương pháp phân tích kích hoạt neutron.....	17
1.3.1. Cơ sở lý thuyết.....	18
1.3.2. Kỹ thuật phân tích kích hoạt neutron dụng cụ	22
1.3.2.1. Phương trình kích hoạt	22
1.3.2.2. Các phương pháp xác định hàm lượng nguyên tố.....	25
1.3.2.3. Sai số của phương pháp.....	28
1.3.2.4. Ưu và nhược điểm	29
1.3.3. Tổng quan ứng dụng INAA dùng nguồn neutron từ lò phản ứng IBR2 tài Viện Liên hiệp Nghiên cứu hạt nhân Dubna	30
1.4. Phân tích đa biến và ứng dụng trong phân tích môi trường không khí	33
1.4.1. Phân tích đa biến	33
1.4.2. Ứng dụng trong phân tích môi trường không khí.....	34
1.4.2.1. Các mô hình ứng dụng trong nghiên cứu môi trường không khí	34
1.4.2.2. Ứng dụng phân tích đa biến trong mô hình thụ thể.....	35
1.5. Tổng kết Chương 1	37
CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM	38
2.1. Phương pháp thu thập mẫu	38
2.1.1. Một số dụng cụ thí nghiệm.....	38
2.1.2. Khu vực nghiên cứu.....	39
2.1.3. Phương pháp thu thập mẫu	44
2.2. Phương pháp xử lý mẫu	45
2.3. Phân tích mẫu rêu bằng kỹ thuật INAA tại Viện Liên hiệp Nghiên cứu hạt nhân Dubna.....	47
2.3.1. Phần mềm quản lý cơ sở dữ liệu	48
2.3.2. Quy trình tạo mẫu rêu	49
2.3.3. Kỹ thuật chiếu xạ.....	50

2.3.4. Quy trình đo phổ gamma	51
2.3.4.1. Một hệ phổ kế gamma tiêu biểu tại phòng REGATA	52
2.3.4.2. Quy trình thực hiện đo.....	56
2.3.5. Phân tích phổ gamma.....	57
2.3.6. Xác định hàm lượng nguyên tố.....	57
2.3.6.1. Quy trình xác định chọn mẫu chuẩn	58
2.3.6.2. Quy trình xác định hàm lượng nguyên tố trong mẫu cần phân tích	62
2.4. Phương pháp phân tích thống kê đa biến	68
2.4.1. Quy trình phân tích thống kê đa biến bằng phần mềm Statistica 8.0	68
2.4.2. Thực nghiệm phân tích thống kê với bộ số liệu của mẫu rêu	69
2.5. Tổng kết Chương 2.....	71
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	72
3.1. Kết quả sàng lọc một số loài rêu tự nhiên để chọn một loài rêu dùng làm chỉ thị chung trong nghiên cứu ô nhiễm không khí.....	72
3.1.1. Kết quả điều tra và thu thập một số loài rêu tự nhiên	72
3.1.2. Kết quả so sánh hàm lượng các nguyên tố trong các loài rêu được thu thập ở thành phố Đà Lạt và thành phố Huế	74
3.1.3. Kết quả so sánh hàm lượng các nguyên tố có trong rêu tự nhiên thu thập ở Huế (Việt Nam) với rêu ở Bosnia – Herzegovina và South Urals.....	77
3.1.4. Kết quả chọn chỉ thị sinh học rêu làm đối tượng nghiên cứu chung	80
3.2. Kết quả hàm lượng các nguyên tố trong rêu <i>Barbula indica</i> và đánh giá mức độ ô nhiễm không khí ở các khu vực nghiên cứu.....	81
3.2.1. Tỉnh Thừa Thiên Huế	82
3.2.2. Tỉnh Quảng Nam	85
3.2.3. Thành phố Hồ Chí Minh	87

3.2.4. Tỉnh Khánh Hòa	90
3.2.5. Tỉnh Lâm Đồng	93
3.2.6. Đánh giá mức độ ô nhiễm không khí ở các khu vực nghiên cứu	96
3.3. Kết quả phân tích thống kê đa biến và tìm nguồn gốc ô nhiễm trong không khí.....	103
3.3.1. Kết quả trích xuất phương sai	103
3.3.2. Diễn giải các nhân tố phân tích.....	104
3.3.3. Phân tích điểm nhân tố.....	107
3.4. Tổng kết Chương 3.....	113
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	114
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ.....	117
TÀI LIỆU THAM KHẢO	120
PHỤ LỤC	136

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu do tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Nguyễn An Sơn – Khoa Vật lý và Kỹ thuật hạt nhân, Trường Đại học Đà Lạt và GS.TS. Lê Hồng Khiêm – Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Những số liệu và kết quả là trung thực và đã được sự đồng ý của các đồng tác giả cho phép tôi sử dụng và trình bày trong luận án. Các kết quả nghiên cứu đã được công bố trên các tạp chí khoa học chuyên ngành uy tín quốc tế và trong nước.

Tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm về nội dung của luận án này.

Nghiên cứu sinh

Đoàn Phan Thảo Tiên

LỜI CẢM ƠN

Trong thời gian thực hiện luận án, tôi đã nhận được sự giúp đỡ, đóng góp ý kiến và chỉ bảo tận tình của quý thầy cô, đồng nghiệp và gia đình.

Trước hết, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc đến PGS.TS. Nguyễn An Sơn, Khoa Vật lý và Kỹ thuật hạt nhân, Trường Đại học Đà Lạt; GS.TS. Lê Hồng Khiêm, Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; GS.TS. Marina Vladimir Frontasyeva và kỹ sư cao cấp Trịnh Thị Thu Mỹ, Viện Liên hiệp Nghiên cứu hạt nhân Dubna, Liên bang Nga đã tận tình hướng dẫn và định hướng cho tôi trong suốt quá trình nghiên cứu. Tôi xin chân thành cảm ơn quý thầy cô Khoa Vật lý và Kỹ thuật hạt nhân, Trường Đại học Đà Lạt; Quý đồng nghiệp thuộc Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang và Viện Liên hiệp Nghiên cứu hạt nhân Dubna đã giúp đỡ, góp ý cho tôi rất nhiều trong quá trình nghiên cứu để hoàn thiện luận án.

Nhân dịp này, cho phép tôi được gửi lời cảm ơn đến Ban Lãnh đạo Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang, Phòng Quản lý đào tạo Sau đại học và Khoa Vật lý và Kỹ thuật hạt nhân, Trường Đại học Đà Lạt đã giúp đỡ, tạo mọi điều kiện tốt nhất cho tôi học tập và nghiên cứu.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn quý thành viên Hội đồng là giáo sư, phó giáo sư, tiến sĩ đã giành thời gian quý báu tham gia đánh giá luận án với những góp ý cụ thể, gợi ý bổ ích, giúp tôi hoàn thiện tốt hơn các nội dung nghiên cứu của luận án.

Cuối cùng, tôi xin chân thành cảm ơn đến gia đình, bạn bè và đồng nghiệp đã luôn động viên, giúp đỡ và chia sẻ những khó khăn trong suốt thời gian thực hiện luận án.

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
FA	Factor Analysis	Phân tích nhân tố
FL	Factor Loading	Tải trọng nhân tố
FLNF	Frank Laboratory neutron physics	Phòng thí nghiệm Vật lý neutron Frank
FS	Factor Score	Điểm nhân tố
ICP	International Cooperative Programme	Chương trình Hợp tác Quốc tế
INAA	Intrusmental Neutron activation analysis	Phân tích kích hoạt neutron dụng cụ
JINR	Joint Institute for Nuclear Research	Viện Liên hiệp Nghiên cứu Hạt nhân Dubna
LLI	Long-lived isotopes	Đồng vị có thời gian sống dài
NAA	Neutron activation analysis	Phân tích kích hoạt neutron
NCS	Post-graduate	Nghiên cứu sinh
PM	Particulate matter	Hạt bụi lơ lửng
SLI	Short-lived isotopes	Đồng vị có thời gian sống ngắn
Tp	city	Thành phố

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Thông số đặc trưng của các kênh chiếu tại phòng REGATA	32
Bảng 2.1. Thông tin về vị trí thu thập các mẫu rêu <i>Barbula indica</i>	40
Bảng 2.2. Thời gian hoạt động các chế độ chiếu – rã – đo cho mẫu trên kênh chiếu xạ REGATA.....	51
Bảng 2.3. Kết quả hàm lượng nguyên tố Na trong ba mẫu chuẩn 1632c, 2709a và BCR2 đo trên hệ đo D5	60
Bảng 2.4. Kết quả hàm lượng nguyên tố Na trong ba mẫu chuẩn 1632c, 2709a và BCR2 đo trên hệ đo D5 và D7	62
Bảng 2.5. Hàm lượng nguyên tố Na đã được phân tích trong các mẫu rêu của Việt Nam trên hệ đo D5	67
Bảng 3.1. Hàm lượng (mg/kg) trung bình và tỷ số các nguyên tố có trong các loài rêu được thu thập ở thành phố Huế.....	75
Bảng 3.2. Hàm lượng (mg/kg) trung bình và tỷ lệ các nguyên tố có trong các loài rêu được thu thập ở thành phố Đà Lạt	76
Bảng 3.3. Hàm lượng (mg/kg) nhỏ nhất (Min), lớn nhất (Max) và giá trị trung vị của các nguyên tố có trong các loài rêu thu thập được ở Tp. Huế (Việt Nam) so sánh tương ứng với rêu <i>Hypnum</i> ở Bosnia – Herzegovina và South Urals (Liên bang Nga).....	78
Bảng 3.4. Hàm lượng (mg/kg) nhỏ nhất (Min), lớn nhất (Max) và giá trị trung vị của các nguyên tố có trong mẫu rêu <i>Barbula indica</i> được thu thập ở Thừa Thiên Huế, Quảng Nam và Tp. Hồ Chí Minh.....	97
Bảng 3.5. Hàm lượng (mg/kg) nhỏ nhất (Min), lớn nhất (Max) và giá trị trung vị của các nguyên tố có trong mẫu rêu <i>Barbula indica</i> được thu thập ở Khánh Hòa và Lâm Đồng.....	100
Bảng 3.6. Kết quả phân tích nhân tố với các giá trị phương sai	104
Bảng 3.7. Kết quả phân tích tải trọng nhân tố	104

Bảng 3.8. Kết quả phân tích điểm nhân tố	107
--	-----

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Hình ảnh cây rêu và địa y.....	9
Hình 1.2. Một số loại rêu phát triển ở Châu Âu	16
Hình 1.3. Sơ đồ biểu diễn quá trình bắt neutron của hạt nhân bìa	18
Hình 1.4. Phân bố thông lượng neutron trong lò phản ứng theo năng lượng .	19
Hình 1.5. Mối tương quan giữa tiết diện bắt neutron và năng lượng neutron	20
Hình 1.6. Hình ảnh cấu trúc lò phản ứng xung IBR2 – JINR.....	31
Hình 1.7. Mô hình các phòng thí nghiệm sử dụng nguồn neutron từ lò phản ứng IBR2.	31
Hình 2.1. Một số dụng cụ thí nghiệm được sử dụng ở Việt Nam.....	38
Hình 2.2. Bản đồ thu thập mẫu rêu <i>Barbula indica</i> tại các khu vực nghiên cứu	41
Hình 2.3. Vị trí mẫu rêu được thu thập	44
Hình 2.4. Quy trình xử lý mẫu theo hướng dẫn ICP_Vegetation 2010	45
Hình 2.5. Quy trình xử lý mẫu rêu <i>Barbula indica</i> được thu thập ở Việt Nam.....	46
Hình 2.6. Sơ đồ khối chương trình quản lý cơ sở dữ liệu tại Phòng Ứng dụng vật lý neutron – JINR.....	48
Hình 2.7. Quy trình tạo mẫu rêu trong phân tích INAA tại JINR	50
Hình 2.8. Sơ đồ điều khiển và quản lý hệ đo phổ gamma ở phòng REGATA	52
Hình 2.9. Sơ đồ khối hệ phổ kế D5 ở phòng chiếu xạ REGATA.....	53
Hình 2.10. Hình ảnh hệ phổ kế D5 được bố trí tại phòng REGATA	53
Hình 2.11. Hệ chuyển thay mẫu tự động	53
Hình 2.12. Đường chuẩn năng lượng của phổ kế D5 (sử dụng detector HPGe)	55
Hình 2.13. Đường cong hiệu suất ghi của hệ phổ kế gamma D5 sử dụng detector HPGe (7500) ở các vị trí đặt mẫu so với đầu dò D = 20 cm (đường màu xanh) và D = 2,5 cm (đường màu đỏ).....	55

Hình 2.14. Quy trình tính hàm lượng mẫu chuẩn được đo trên cùng một hệ phổ kế gamma	59
Hình 2.15. Kết quả hàm lượng đồng vị các nguyên tố (chiều xạ dài 1) trong các mẫu chuẩn được đo trên cùng hệ phổ kế D5 (5DJI1*.GRS)	61
Hình 2.16. Quy trình tính hàm lượng các nguyên tố trong mẫu rêu	64
Hình 2.17. Kết quả hàm lượng các nguyên tố trong mẫu rêu “5107778”	65
Hình 2.18. Kết quả hàm lượng các nguyên tố - gọi là ‘bảng trung gian’	66
Hình 2.19. Sơ đồ quy trình phân tích nhân tố	68
Hình 2.20. Kết quả giá trị phương sai	70
Hình 3. 1. So sánh hình ảnh ba loài rêu thu được ở Việt Nam với hình ảnh rêu đã công bố	73
Hình 3.2. Kết quả so sánh hình thái rêu <i>Barbula indica</i>	80
Hình 3.3. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố antimon (Sb) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Thừa Thiên Huế	83
Hình 3.4. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố cadmi (Cd) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Thừa Thiên Huế.....	83
Hình 3.5. Biểu đồ đánh giá giá trị hàm lượng nguyên tố bari (Ba) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Thừa Thiên Huế	85
Hình 3.6. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố crom (Cr) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Quảng Nam.....	86
Hình 3.7. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố asen (As) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Quảng Nam.....	86
Hình 3.8. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố vanadi (V) trong các mẫu rêu được thu thập ở Tp. Hồ Chí Minh	88
Hình 3.9. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố kẽm (Zn) trong các mẫu rêu được thu thập ở Tp. Hồ Chí Minh	88

Hình 3.10. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố crom (Cr) trong các mẫu rêu được thu thập ở Tp. Hồ Chí Minh	89
Hình 3.11. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố niken (Ni) trong các mẫu rêu được thu thập ở Tp. Hồ Chí Minh	89
Hình 3.12. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố asen (As) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Khánh Hòa.....	91
Hình 3.13. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố brom (Br) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Khánh Hòa.....	91
Hình 3.14. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố crom (Cr) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Khánh Hòa.....	92
Hình 3.15. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố niken (Ni) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Khánh Hòa.....	92
Hình 3.16. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố mangan (Mn) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Lâm Đồng.....	94
Hình 3.17. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố coban (Co) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Lâm Đồng.....	94
Hình 3.18. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố urani (U) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Lâm Đồng.....	95
Hình 3.19. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố thori (Th) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Lâm Đồng.....	95

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn hướng nghiên cứu

Trong khoảng 30 năm trở lại đây, sự phát triển kinh tế và xã hội của nhiều quốc gia trên thế giới đã làm môi trường sống của con người bị hủy hoại nghiêm trọng, trong đó môi trường không khí đang bị ô nhiễm ở mức báo động. Nguyên nhân chính của thảm họa ô nhiễm không khí chủ yếu do sự phát triển bùng nổ của các ngành công nghiệp, do tốc độ đô thị hóa tăng nhanh, do sự khai thác tài nguyên bừa bãi và việc sử dụng quá mức nguyên nhiên liệu trong các hoạt động của con người. Ô nhiễm không khí làm thay đổi những thành phần vật chất trong không khí (chủ yếu do khói, bụi hoặc các loại khí độc) làm hủy hoại môi trường sống tự nhiên, làm ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người, gây ra tình trạng biến đổi khí hậu.

Các loại ô nhiễm không khí chúng ta thường quan tâm bao gồm khí độc: SO_x , CO , NO_x , ...; các hạt bụi mịn có kích thước dưới $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) và dưới $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}); hàm lượng kim loại nặng: sắt (Fe), crom (Cr), đồng (Cu), cadmi (Cd), chì (Pb), kẽm (Zn), thủy ngân (Hg), ...

Nhiều quốc gia đã xây dựng các chương trình nghiên cứu và đánh giá chất lượng không khí bằng nhiều phương pháp khác nhau. Một trong những phương pháp được ứng dụng để nghiên cứu ô nhiễm không khí là thông qua trạm quan trắc chất lượng không khí được đặt cố định. Phương pháp này sử dụng nhiều thiết bị hiện đại có độ chính xác cao, tuy nhiên chi phí đầu tư cho các trạm này rất lớn. Trong đó, một trạm quan trắc hoàn chỉnh có giá thành khoảng vài chục tỷ đồng, thêm vào đó chi phí duy trì hoạt động hàng năm cũng khoảng vài tỷ. Ngoài ra, các trạm chỉ hoạt động ở những nơi có điện lưới và số liệu ghi nhận được là những giá trị tức thời trong khoảng thời gian hút mẫu. Do đó, phương pháp này khó triển khai trên diện rộng ở các quốc gia nghèo và đang phát triển, ở những khu vực vùng sâu, vùng xa không có điện lưới.

Để khắc phục những nhược điểm trên, một phương pháp mới đã và đang triển khai ở các nước thuộc Châu Âu là phương pháp sử dụng chỉ thị sinh học để đánh giá chất lượng không khí. Phương pháp này đã thành công đầu tiên ở Thụy Điển, với việc đánh giá hàm lượng nguyên tố chì ở trong không khí qua phân tích chỉ thị cây rêu (Rühling và Tyler, 1968). Những năm sau đó, phương pháp này được triển khai thêm ở một số nước thuộc Bắc Âu và đến năm 1990 đã xây dựng một phương pháp quan trắc môi trường mới có quy trình chung và được triển khai trên diện rộng ở nhiều quốc gia (Harmens và Norris, 2008). Đến năm 2014, một Trung tâm Điều phối khảo sát ô nhiễm không khí qua đối tượng cây rêu (Moss Survey Coordination Centre) đã được thành lập tại Viện Liên hiệp Nghiên cứu hạt nhân Dubna (JINR) – Liên bang Nga, do GS.TS Frontasyeva Vladimir Marina đứng đầu, Chương trình điều tra ô nhiễm không khí bằng chỉ thị cây rêu (ICP_Vegetaion) đã bắt đầu mở rộng sang một số quốc gia thuộc khu vực Châu Á (Harmens và cộng sự, 2015).

Đây là một phương pháp khả dĩ để quan trắc môi trường không khí, khi sử dụng chính sinh vật tồn tại trong môi trường tự nhiên để quan trắc môi trường đó. Phương pháp sử dụng đối tượng chỉ thị cây rêu là tương đối phù hợp với điều kiện kinh tế của nước ta. Vì phương pháp này sử dụng đối tượng cây rêu địa phương làm “sensor” thu nhận những vật chất lắng đọng trong không khí nên chi phí thực hiện thấp, có thể triển khai trên diện rộng kể cả những vùng không có mạng điện lưới, chỉ phụ thuộc vào môi trường sinh trưởng của cây rêu.

Mặc dù, việc đánh giá ô nhiễm không khí tại thành phố Hà Nội và Thái Nguyên qua chỉ thị sinh học cây rêu đã được công bố bởi nhóm nghiên cứu Nguyễn Việt Hùng (Nguyen và cộng sự, 2010). Nhóm nghiên cứu này đã sử dụng đối tượng rêu *Barbula Indica*, hai phương pháp phân tích là phân tích kích hoạt neutron dụng cụ (34 nguyên tố) và phân tích phổ hấp thụ nguyên tử (4 nguyên tố), phương pháp phân tích nhân tố cũng được sử dụng để giải thích

kết quả và tìm ra các nguồn ô nhiễm. Tuy nhiên, nghiên cứu này mang tính chất thăm dò, đối tượng rêu *Barbula indica* chỉ được nêu ra theo quan sát và khu vực nghiên cứu thuộc miền Bắc nước ta.

Năm 2015, Việt Nam đã chính thức tham gia vào Chương trình ICP_Vegetation với đối tượng sử dụng là cây rêu địa phương (Frontasyeva và Harmens, 2015). Từ đây, phương pháp nghiên cứu quan trắc môi trường không khí bằng chỉ thị sinh học cây rêu được thực hiện có hệ thống. Đầu tiên, nhóm nghiên cứu cần tìm ra một loài rêu có độ hấp thụ các chất ô nhiễm trong không khí cao (thông qua kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố), có phân bố rộng ở nhiều vùng miền của nước ta. Tiếp đến, nhóm nghiên cứu thực hiện điều tra và thu thập mẫu rêu chung theo đặc trưng môi trường, khí hậu, vị trí địa lý theo phạm vi từ nhỏ đến lớn và sau cùng thống kê theo khu vực và trên toàn lãnh thổ của Việt Nam.

Vì vậy, nghiên cứu sàng lọc chọn loài rêu làm đối tượng nghiên cứu chung và quy trình xử lý mẫu rêu trước khi phân tích để hoàn thiện phương pháp sử dụng chỉ thị cây rêu trong nghiên cứu ô nhiễm môi trường không khí ở Việt Nam là việc làm cần thiết. Phương pháp phân tích kích hoạt neutron dụng cụ từ lò phản ứng hạt nhân là một phương pháp xác định hàm lượng đa nguyên tố trong số lượng lớn mẫu sinh học có độ tin cậy cao. Thêm vào đó, phương pháp phân tích thống kê đa biến (cụ thể là phân tích nhân tố) được kết hợp để đánh giá các kết quả phân tích và tìm ra các nguồn ô nhiễm chính phát ra trong không khí ở xung quanh khu vực mẫu được thu thập nhằm làm tăng độ tin cậy của phương pháp quan trắc. Vì những lý do trình bày ở trên, đề tài “*Sử dụng phương pháp phân tích kích hoạt neutron và thống kê đa biến để đánh giá nguồn gốc ô nhiễm không khí qua phân tích chỉ thị sinh học cây rêu tại một số tỉnh, thành Việt Nam*” đã được chọn làm đề tài luận án.

2. Mục đích nghiên cứu của luận án

Đánh giá mức độ ô nhiễm không khí giữa các khu vực nghiên cứu (thành phố, vùng ven và nông thôn/ miền núi); giữa các tỉnh Thừa Thiên Huế, Quảng Nam, thành phố Hồ Chí Minh (Quận 1), Khánh Hòa và Lâm Đồng bằng giá trị hàm lượng (mg/kg) các nguyên tố trong chỉ thị sinh học rêu *Barbula indica*. Truy xuất nguồn phát các nguyên tố trong không khí và xác định những vị trí ảnh hưởng của các nguồn gây ô nhiễm không khí bằng phương pháp thống kê đa biến (phân tích nhân tố).

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

1) Một số loài rêu sinh trưởng tự nhiên ở thành phố Huế và thành phố Đà Lạt, trong đó có ba loài rêu được chọn gồm *Hypnum commutatum*, *Leucobrum aduncum* và *Barbula indica*. Mục đích nghiên cứu sàng lọc chọn loài rêu phù hợp với điều kiện môi trường khí hậu ở Việt Nam để làm chỉ thị chung.

2) Rêu *Barbula indica* được thu thập ở một số tỉnh thành phố gồm Thừa Thiên Huế, Quảng Nam, Khánh Hòa, Lâm Đồng và Tp. Hồ Chí Minh. Đánh giá mức độ ô nhiễm không khí và truy xuất nguồn gây ô nhiễm phát ra môi trường không khí qua kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố trong rêu.

4. Nội dung thực hiện luận án

1) Điều tra và sàng lọc một số loài rêu tự nhiên để chọn loài rêu phù hợp dùng làm chỉ thị chung trong nghiên cứu ô nhiễm không khí ở Việt Nam và chọn quy trình xử lý phù hợp đối với mẫu rêu được thu thập ở Việt Nam.

2) Ứng dụng phương pháp phân tích kích hoạt neutron dụng cụ để xác định hàm lượng các nguyên tố hóa học có trong mẫu rêu và đánh giá mức độ ô nhiễm không khí giữa các khu vực nghiên cứu đã chọn.

3) Truy xuất nguồn phát các nguyên tố trong không khí và xác định những vị trí ảnh hưởng của các nguồn gây ô nhiễm không khí bằng phương pháp phân tích nhân tố.

5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Ý nghĩa khoa học

Kết quả nghiên cứu sàng lọc của ba loài rêu tự nhiên là có cơ sở khoa học để chọn rêu *Barbula indica* làm chỉ thị chung, đồng thời đã bổ sung quy trình xử lý mẫu phù hợp đối với rêu sinh trưởng ở Việt Nam (môi trường khí hậu nhiệt đới gió mùa). Như vậy, một phần kết quả nghiên cứu của luận án đã góp phần xây dựng hoàn thiện phương pháp sử dụng chỉ thị sinh học bằng rêu *Barbula indica* để quan trắc môi trường không khí ở Việt Nam. Đây là một phương pháp khả dĩ, phù hợp với điều kiện kinh tế của nước ta. Kết quả của luận án đã giải thích và truy suất nguồn gây ô nhiễm bằng phương pháp thống kê đa biến (phân tích nhân tố).

Ý nghĩa thực tiễn

Kết quả nghiên cứu đã áp dụng thành công phương pháp quan trắc môi trường không khí bằng rêu *Barbula indica* ở các khu vực nghiên cứu bao gồm Thừa Thiên Huế (Tp. Huế và một số khu vực lân cận), Quảng Nam (Tp. Hội An và Thị xã Điện Bàn), Khánh Hòa (Tp. Nha Trang và Huyện Khánh Vĩnh), Lâm Đồng (Tp. Đà Lạt và một số khu vực lân cận) và Tp. Hồ Chí Minh (Quận 1). Kết quả này cho thấy tính khả dĩ của phương pháp đối với vị trí địa lý, địa hình và khí hậu nhiệt đới ở Việt Nam.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan tình hình nghiên cứu quan trắc môi trường không khí

Ô nhiễm không khí đang là vấn đề cần quan tâm ở nhiều quốc gia trên thế giới, đặc biệt là các nước đang phát triển. Việc kiểm soát tốt chất lượng không khí cần xem xét đến nhiều nguyên nhân gây ra, trong đó xác định thành phần các chất gây ô nhiễm và nguồn phát tán các chất đó trong không khí là việc làm cần thiết. Các nguồn phát thải gây ra ô nhiễm môi trường không khí có thể do các hoạt động từ tự nhiên (núi lửa, cháy rừng, ...) và nhân tạo (hoạt động trong công nghiệp, giao thông, chất thải sinh hoạt, ...). Các loại chất gây ô nhiễm không khí chính là khí NO_x , SO_x , O_3 , và các hạt bụi lơ lửng (PM_{10} ; $\text{PM}_{2,5}$). Trong các hạt bụi lơ lửng thường có chứa xen lẫn các nguyên tố hóa học, đặc biệt nguyên tố kim loại nặng có độc tố gây ảnh hưởng xấu đến môi trường, sinh vật và sức khỏe con người.

Ở các nước phát triển, các chương trình quản lý chất lượng không khí được thực hiện tốt, sử dụng nhiều công nghệ cao để nghiên cứu đánh giá nguyên nhân và đưa ra biện pháp để kiểm soát nguồn gây ô nhiễm. Ngược lại, ở các nước đang phát triển, việc đánh giá ô nhiễm môi trường vẫn chưa được triển khai trên diện rộng do hạn chế kinh phí.

Đa số các chương trình nghiên cứu đánh giá ô nhiễm không khí qua các trạm quan trắc hoạt động sử dụng bộ lọc (Filter) để thu mẫu bao gồm các chất khí độc và hạt bụi lơ lửng. Với chi phí đầu tư lớn cần để mua thiết bị (hệ thu mẫu, hệ thống điều khiển trạm) và kinh phí để duy trì hoạt động của các trạm. Nên phương pháp này khó thực hiện đại trà đối với các nước nghèo và đang phát triển ở khu vực Châu Phi, Châu Mỹ La Tinh và Châu Á. Vì vậy, phương pháp sử dụng chỉ thị sinh học để quan trắc môi trường là một giải pháp hữu ích đối với các nước đang phát triển và phương pháp này đã được nghiên cứu, triển khai rộng ở nhiều quốc gia đặc biệt ở các nước phát triển.

Tại Việt Nam, một số nghiên cứu quan trắc môi trường không khí đã được thực hiện từ những năm đầu của thập niên 2000. Với các công trình nghiên cứu quan trắc môi trường không khí ở khu vực đô thị, nơi có mức độ ô nhiễm cao như Tp. Hà Nội và Tp. Hồ Chí Minh. Phương pháp sử dụng bộ lọc thu các hạt bụi lơ lửng với kích thước khác nhau từ PM_{2,5} đến PM₁₀ (Hien và cộng sự, 2001; 2004; 2009). Tuy nhiên, phương pháp này cần một khoản kinh phí lớn để mua các bộ thu mẫu, chi phí để lắp đặt, vận hành và bảo trì bảo dưỡng các trạm quan trắc thường xuyên. Hơn nữa, các trạm này hoạt động ở những nơi có điện lưới. Trong khi đó, hàm lượng các chất gây ô nhiễm cần đo đạc liên tục càng nhiều nơi càng tốt, để đánh giá các yếu tố ảnh hưởng môi trường như không gian và thời gian. Phương pháp này hạn chế ở những khu vực vùng sâu, vùng xa nơi không có điện lưới. Vì vậy, quan trắc môi trường không khí bằng chỉ thị sinh học được xem là một giải pháp phù hợp và có ý nghĩa lớn về hiệu quả kinh tế đối với nước ta hiện nay.

1.1.1. Một số khái niệm và tiêu chí liên quan đến quan trắc sinh học

1.1.1.1. Khái niệm quan trắc sinh học

Quan trắc sinh học là việc sử dụng sinh vật để thu thập thông tin về đặc tính nhất định của sinh quyển. Những sinh vật đó được gọi là chỉ thị sinh học (Bioindicator), hoặc đóng vai trò như “máy theo dõi sinh học – Biological”. Trong đó, chỉ thị sinh học là đề cập đến tất cả sinh vật cung cấp thông tin hoặc chất lượng của các thay đổi môi trường, còn máy theo dõi sinh học là các sinh vật cung cấp thông tin định lượng về chất lượng môi trường (Markert và cộng sự, 1997; 2003).

Quan trắc sinh học sử dụng những sinh vật tự nhiên là một phương pháp thụ động và cung cấp thước đo mức độ phơi nhiễm tổng hợp trong một khoảng thời gian dài. Do đó, việc lựa chọn sinh vật thích hợp có thể thực hiện quan trắc ô nhiễm không khí trên diện rộng là vấn đề quan trọng và có ý nghĩa thực tiễn.

Những ưu điểm khi sử dụng chỉ thị sinh học để quan trắc môi trường:

- 1) Phương pháp này có chi phí thấp.
- 2) Việc thu lấy mẫu được thực hiện dễ dàng.
- 3) Hàm lượng các nguyên tố trong sinh vật đồng biến với hàm lượng các nguyên tố có trong môi trường cần nghiên cứu. Điều này minh chứng cho độ tin cậy của phương pháp.
- 4) Hầu hết các sinh vật phản ánh được điều kiện môi trường sống, có khả năng tích lũy dưỡng chất từ bên ngoài. Đây là một yếu tố quan trọng để giám sát môi trường trong một khoảng thời gian dài.

1.1.1.2. Tiêu chí lựa chọn chỉ thị sinh học

Về mặt nguyên lý, các loài sinh vật dùng làm chỉ thị sinh học trong nghiên cứu ô nhiễm không khí được lựa chọn trên cơ sở đặc trưng là sự tích tụ các chất dinh dưỡng chỉ xảy ra từ khí quyển (Rühling, 1994).

Trong thực tế một sinh vật trở thành chỉ thị sinh học phù hợp mục đích nghiên cứu ô nhiễm môi trường không khí cần đạt được những yêu cầu sau:

- 1) Về sinh thái thì chỉ thị sinh học cần có mật độ và phân bố rộng ở trong khu vực nghiên cứu, có sự đồng nhất về tuổi mẫu (thời gian mẫu được thu thập theo mùa hoặc năm) và có bề mặt tiếp xúc các chất ô nhiễm ở mức độ cao.
- 2) Về nguyên lý hấp thụ chất dinh dưỡng của đối tượng chỉ thị chủ yếu từ môi trường không khí và quá trình lắng đọng chất dinh dưỡng được tích lũy theo thời gian sinh trưởng. Do đó việc đánh giá kết quả hàm lượng các nguyên tố được xác định trong một khoảng thời gian tương ứng.
- 3) Về thu thập mẫu được thực hiện đơn giản và nhanh chóng để hạn chế mẫu bị nhiễm bẩn không mong muốn, quy trình xử lý cần hạn chế làm thay đổi trạng thái đặc tính sinh học của mẫu. Quy trình thu

thấp và xử lý mẫu được thực hiện đúng, giúp cho kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố có độ chính xác cao.

Các chỉ thị sinh học đáp ứng các yêu cầu giúp cho việc quan trắc được thực hiện liên tục và có thể ứng dụng để theo dõi cảnh báo mức độ ô nhiễm không khí với chi phí thấp.

1.1.1.3. Chỉ thị sinh học rêu và địa y trong nghiên cứu môi trường không khí

Các công bố cũng đã chứng minh rằng rêu và địa y (Hình 1.1) là những thực vật dễ tích tụ các chất gây ô nhiễm không khí (Rühling và Tyler, 1970; Puckett, 1988; Bargagli, 1998). Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra sự khác biệt giữa rêu và địa y như các chỉ số tích lũy trong các nghiên cứu phụ thuộc vào: loài được sử dụng, loại khí thải và môi trường (Mira, Gordana và Milica, 2016).



Cây rêu



Địa y

Hình 1.1. Hình ảnh cây rêu và địa y

Nhiều nghiên cứu đã cho thấy khả năng hấp thụ các nguyên tố kim loại trong rêu và địa y là khác nhau, điều này phụ thuộc vào các yếu tố như vị trí lấy mẫu, khí hậu, đặc điểm hình thái và sinh lý (Puckett, 1988; Kansanen và Venetvaara, 1991). Bên cạnh đó, các nghiên cứu trước đây cũng đã chỉ ra rằng

rêu tích tụ bụi dễ dàng hơn địa y và sự đóng góp tương đối của vật chất dạng hạt vào tổng nồng độ trong rêu tăng lên ở những nơi gần nguồn phát thải, ở những khu vực khô cằn và những khu vực nông nghiệp (Steinnes, 1995). Sự khác biệt giữa các vùng miền cần quan trắc và vị trí của các nguồn phát thải được thể hiện trên rêu rõ ràng hơn trên địa y. Wolterbeek và cộng sự (1996) đã khuyến nghị sử dụng rêu vì chúng dễ dàng phản ánh những thay đổi cục bộ trong quá trình lắng đọng kim loại nặng.

1.1.1.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến hàm lượng nguyên tố trong rêu

Rêu được xem như là chỉ thị sinh học phù hợp trong quan trắc ô nhiễm môi trường không khí. Điều này đã được nhóm Martin và Coughtrey (1982) chứng minh, do đặc trưng cấu tạo cây rêu có bộ rễ giả nên hấp thụ phần lớn các chất dinh dưỡng qua lá và thân. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ các nguyên tố trong cây rêu bao gồm: (1) tính hình thái và sinh lý; (2) vị trí nơi rêu đang phát triển, (3) môi trường sống. Các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả phân tích trong các nghiên cứu quan trắc sinh học như: tuổi rêu, độ cao của mẫu so với mặt đất (Zechmeister, 1995; Schröder và cộng sự, 2013), các phương pháp lấy mẫu và kỹ thuật đo lường được sử dụng (Markert và Weckert, 1993).

Như vậy, với mục đích xác định hàm lượng các nguyên tố hóa học tích lũy trong rêu để điều tra phát hiện các nguồn gây ô nhiễm không khí thì đối tượng cây rêu được chọn cần đạt được các tiêu chí sau: loại rêu có hình thái ổn định trong thời gian sống, tuổi rêu, phân bố rộng, dễ lấy mẫu, có khả năng tích tụ hàm lượng nguyên tố hóa học trong không khí theo các giai đoạn tăng trưởng hàng năm.

1.1.2. Tình hình nghiên cứu quan trắc môi trường không khí bằng chỉ thị sinh học cây rêu ở nước ngoài

Quan trắc môi trường không khí dùng phương pháp sử dụng chỉ thị sinh học bằng cây rêu được xem như một giải pháp mới có hiệu quả về kinh tế hơn sử dụng các trạm quan trắc thông dụng. Với đặc tính là thực vật không có hệ

rễ, hấp thụ và tích lũy mọi hợp chất trong không khí nên rêu là chất chỉ thị phản ánh chính xác các chất có trong môi trường không khí xung quanh. Rêu được chọn là một công cụ đủ nhạy và chi phí thấp cho phép đo đồng thời nhiều chất gây ô nhiễm không khí.

Từ cuối thập niên 1960 đến 1980, rêu được sử dụng trong các chương trình khảo sát kim loại nặng ở một số khu vực thuộc Châu Âu. Cụ thể cuộc khảo sát trên diện rộng đầu tiên được thực hiện ở vùng Scandinavia vào cuối những năm 1960. Sau đó, cuộc khảo sát đầu tiên ở cấp quốc gia được thực hiện ở Thụy Điển (Rühling và Tyler, 1968), Na Uy và Đan Mạch vào cuối những năm 1970 và 1980 (Steinnes, 1977). Nhiều nghiên cứu chuyên sâu đã thực hiện đánh giá hàm lượng nguyên tố vết và kim loại nặng trong mẫu rêu theo mùa (mùa đông và mùa hè) (Gjengedal và Steinnes 1990) và theo các vị trí địa lý khác nhau (Markert và Weckert, 1993).

Mạng lưới quan trắc hàm lượng kim loại nặng bằng kỹ thuật rêu đầu tiên được khảo sát ở 4 quốc gia thuộc Bắc Âu vào năm 1990, từ đó được gọi là Chương trình theo dõi lắng đọng hàm lượng kim loại nặng trong không khí qua cây rêu (gọi là Chương trình ICP_Vegetation) được thực hiện theo chu kỳ 5 năm một lần (Harmens và cộng sự, 2008). Phương pháp này cho thấy tính khả thi và phù hợp đối với nhiều quốc gia thuộc Châu Âu (Harmens và cộng sự, 2010).

Đến năm 2010, kết quả của chương trình này khảo sát rêu trên 27 quốc gia và đánh giá khả năng lắng đọng hàm lượng 10 nguyên tố kim loại nặng gồm As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, V, và Zn trong môi trường không khí trên các loại rêu tự nhiên (Harmens và cộng sự, 2013c). Trong chu kỳ từ 2010 đến 2015 kết quả đánh giá đã bổ sung thêm hàm lượng nguyên tố Al (nguồn từ vỏ trái đất) và Sb (do ảnh hưởng từ hoạt động con người).

Từ năm 2015, Chương trình ICP_Vegetaion đã mở rộng phạm vi điều tra sang các khu vực Châu Phi và Châu Á (trong đó có Việt Nam). Chương trình đã ghi nhận thêm bộ số liệu mới về hàm lượng nguyên tố kim loại nặng trong rêu của một số nước thành viên như Trung Quốc (Wu và cộng sự, 2017); Nam Phi (Ndlovu và cộng sự, 2019); Ba Lan (Kosior và cộng sự, 2020); v.v ...

Trong phương pháp quan trắc sinh học bằng chỉ thị sinh học cây rêu thì phương pháp sử dụng để xác định hàm lượng đa nguyên tố trong mẫu rêu cũng là một yếu tố quan trọng. Hiện nay trên thế giới có nhiều kỹ thuật phân tích để xác định hàm lượng các nguyên tố có trong mẫu rêu như: Phương pháp quang phổ khối plasma kết hợp tự cảm (ICP-MS), quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), plasma kết hợp cảm ứng quang phổ phát xạ (ICP-ES), huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF), phát xạ tia X bằng kích thích bởi chùm proton (PIXE), phân tích kích hoạt neutron (NAA),... Trong mỗi kỹ thuật đều có những ưu và nhược điểm nhất định. Nhóm nghiên cứu Steinnes đã tiến hành so sánh tính hiệu quả kỹ thuật phân tích hàm lượng các nguyên tố trên mẫu rêu bằng các phương pháp phân tích khác nhau (Steinnes và cộng sự, 1993). Kết quả nghiên cứu trên mẫu rêu *Hylocomium splendens* trong chương trình nghiên cứu giám sát chất ô nhiễm không khí ở Na Uy cho thấy rằng phương pháp ICP-ES phân tích được 20 nguyên tố, phương pháp ICP-MS và INAA/ AAS đều có thể phân tích được hơn 30 nguyên tố. Phương pháp INAA đã được một số phòng thí nghiệm trên thế giới sử dụng để đánh giá và so sánh với các phương pháp phân tích khác. Năm 2007, Ủy ban Chất lượng – Đo lường trong hóa học (CCQM) đã công nhận kỹ thuật INAA trở thành một trong những phép phân tích chính để xác định hàm lượng đa nguyên tố với số lượng mẫu lớn mà không cần thực hiện phá mẫu, giới hạn phát hiện nhỏ cỡ từ ppm (10^{-6} g/g) đến ppb (10^{-9} g/g) (Bode và cộng sự, 2009; Greeberg và cộng sự, 2011).

Kỹ thuật INAA sử dụng nguồn neutron thông lượng lớn từ lò phản ứng hạt nhân vẫn được ứng dụng rộng rãi trong mục đích xác định đa nguyên tố trong nhiều loại mẫu khác nhau. Trong đó kỹ thuật phân tích INAA sử dụng nguồn neutron từ lò phản ứng IBR2 tại Phòng thí nghiệm Ứng dụng vật lý neutron – FLNF – JINR – Liên bang Nga có thể xác định được hàm lượng 40 nguyên tố trong các mẫu thực vật nói chung và mẫu rêu nói riêng (Frontasyeva, 2011). Từ năm 2015 – nay phương pháp này được sử dụng là phương pháp phân tích chính để xác định hàm lượng đa nguyên tố trong mẫu sinh vật nói chung và mẫu rêu nói riêng của các quốc gia là thành viên của chương trình điều tra chung ICP_Vegetaion.

1.1.3. Tình hình nghiên cứu quan trắc môi trường không khí bằng chỉ thị sinh học cây rêu ở trong nước

Giai đoạn từ 1980 đến 2005 những nghiên cứu của nhóm Trần Ninh chuyên điều tra về hình thái, sinh thái của thực vật, trong đó có đối tượng cây rêu phát triển ở Việt Nam. Nhóm nghiên cứu này đã thực hiện đề tài cấp Bộ “Các loài rêu phát triển ở Tp. Hà Nội và mối liên quan giữa chúng với sự ô nhiễm không khí”. Mục tiêu chính là điều tra phân bố các loại rêu, định danh các loài rêu mới đang tồn tại và phát triển ở khu vực nghiên cứu chính thuộc miền Bắc, đánh giá mối tương quan giữa sự phát triển của loài rêu với sự ô nhiễm không khí ở Tp. Hà Nội. Kết quả nghiên cứu cũng đã đánh giá ảnh hưởng của một số chất có chứa lưu huỳnh lên sự phát triển của rêu *Barbula indica* (Trần Ninh, 1995). Rêu *Barbula indica* mọc chủ yếu trên thân cây, tường nhà, sân gạch nơi độ ẩm tương đối cao, đây là loài rêu được ghi nhận đã tìm thấy trong nội thành Hà Nội (trang web: Rêu Việt Nam).

Cho đến những năm gần đây, các nghiên cứu về sử dụng chỉ thị sinh học bằng rêu tự nhiên để ứng dụng trong quan trắc môi trường không khí ở Việt Nam vẫn còn hạn chế. Như trong nghiên cứu chỉ thị sinh học tự nhiên chủ

yếu để đánh giá khả năng hấp thụ các nguyên tố trong môi trường không khí được thực hiện trên ba đối tượng khác nhau là nấm, địa y và rêu bằng kỹ thuật phân tích INAA tại Viện Nghiên cứu hạt nhân (Đà Lạt). Kết quả nghiên cứu đã cho thấy hàm lượng các nguyên tố hóa học Br, Na, K và Zn trong địa y là lớn nhất (Thái Khắc Định và Hoàng Thị Hải Thanh, 2008). Nhưng kết quả này mang tính chất tham khảo vì giữa mỗi loài có một cơ chế hấp thụ và tích tụ chất dinh dưỡng khác nhau. Cho đến nay hầu như chưa có nhiều nghiên cứu sử dụng địa y và rêu làm đối tượng quan trắc môi trường không khí ở nước ta.

Một nghiên cứu điều tra khả năng lắng đọng hàm lượng kim loại nặng trong không khí trên một đối tượng chỉ thị sinh học cây rêu khảo sát ở miền Bắc của Việt Nam đã được công bố năm 2010. Cụ thể, đối tượng sử dụng rêu *Barbula indica*, xác định hàm lượng các nguyên tố trong mẫu rêu bằng phương pháp INAA tại phòng thí nghiệm Ứng dụng vật lý neutron – FLNF – JINR – Liên bang Nga và phương pháp AAS tại phòng thí nghiệm Sinh học môi trường thuộc Đại học Franche-Comté – Besançon – Pháp, ứng dụng phân tích nhân tố bằng phần mềm Statistica để truy xuất nguồn ô nhiễm chính và những vị trí ảnh hưởng các nguồn đó (Nguyen và cộng sự, 2010). Tuy nhiên, trong nghiên cứu này còn nhiều hạn chế như: chưa thực hiện sàng lọc các loài rêu phát triển tự nhiên ở địa phương cần nghiên cứu và việc chọn loại rêu *Barbula indica* chỉ theo quan sát. Các địa phương nghiên cứu gồm Tp. Hà Nội và Thái Nguyên thuộc khu vực miền Bắc, những địa điểm có mức độ ô nhiễm không khí cao với nhiều nguồn gây ra như nồng độ hạt bụi từ quá trình đô thị hóa trong các hoạt động xây dựng công trình, các loại khí thải từ hoạt động của phương tiện giao thông, xử lý rác thải sinh hoạt, ... Trong khi đó, sinh vật biểu sinh phụ thuộc rất lớn vào môi trường sống tự nhiên như nhiệt độ, độ ẩm trong không khí. Thực trạng ô nhiễm không khí cũng có sự khác biệt lớn giữa các vùng miền như miền Bắc, miền Trung, miền Nam; giữa các khu vực đô thị, nông thôn,

vùng núi; khu vực kinh tế công nghiệp, nông nghiệp, ... Từ năm 2010 đến 2014 hướng nghiên cứu này gần như bị gián đoạn, hầu như không có thêm công trình nghiên cứu nào được triển khai và ứng dụng chỉ thị sinh học cây rêu để quan trắc môi trường không khí ở Việt Nam.

Năm 2014 – 2015 hướng nghiên cứu về đánh giá ô nhiễm môi trường không khí qua chỉ thị trên cây rêu đã được GS.TS Lê Hồng Khiêm khởi tạo lại và Việt Nam trở thành viên chính thức tham gia Chương trình ICP_Vegetation. Bước đầu, nhóm nghiên cứu đã thực hiện hai đề tài cấp cơ sở (Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang) trên đối tượng cây rêu và kỹ thuật phân tích kích hoạt neutron dụng cụ. Kết quả đầu tiên đã khảo sát các loài rêu tự nhiên sinh trưởng ở Tp. Huế và so sánh mức độ hấp thụ các nguyên tố kim loại nặng trong 3 họ rêu *Hypnum*, *Barbula*, và *Leucobryum* (Đoàn Phan Thảo Tiên, 2015; 2016).

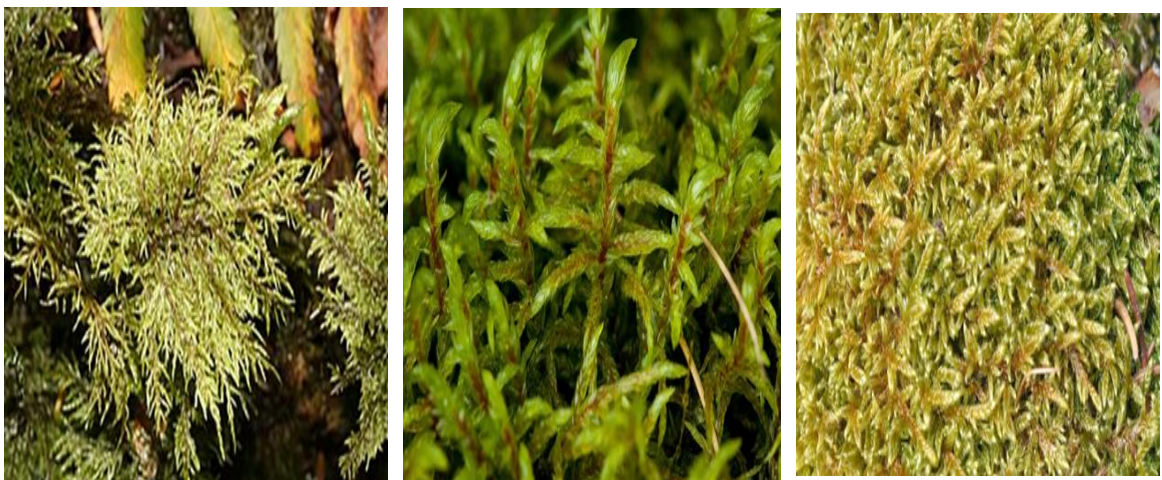
Như vậy, các nghiên cứu trong và ngoài nước đã cho thấy đối tượng cây rêu trong vai trò là nguồn nhận các chất ô nhiễm trong không khí, có hiệu quả hấp thụ tốt, khắc phục được những tồn tại của các biện pháp quan trắc hiện có mà vẫn đảm bảo để đối sánh, là phương pháp nghiên cứu thân thiện với môi trường. Ở Việt Nam, sử dụng chỉ thị sinh học cây rêu để quan trắc môi trường không khí là phương pháp vẫn còn mới và chưa được triển khai trên diện rộng.

1.2. Một số loại rêu làm chỉ thị sinh học để nghiên cứu quan trắc ô nhiễm không khí

1.2.1. Nghiên cứu ở nước ngoài

Các nghiên cứu gần đây cho thấy, hầu hết các quốc gia có khí hậu ôn đới, chủ yếu ở Châu Âu, sử dụng các loài rêu làm chỉ thị sinh học như: ở Pháp, Liên Bang Nga sử dụng các loài rêu như *Hylocomium splendens*, *Pleurozium schreberi*, *Hypnum cupressiforme* (Hình 1.2) và *Scleropodium purum* (Galsomies và cộng sự, 2003), ở Tây Ban Nha sử dụng rêu *Hypnum*

cupressiforme (Sardans và Penuelas, 2005), ở Serbia và Bosnia – Herzegovina sử dụng rêu *Hypnum cupressiforme* (Frontasyeva và cộng sự, 2004), ở Na Uy sử dụng các loài rêu *Hylocomium splendens*, *Pleurozium schreberi*, v.v... Đối với một số nước ở Châu Á: ở Trung Quốc đã sử dụng loài rêu *Hypnum plumaeforme* (Lee và cộng sự, 2005), ở Malaysia đã sử dụng 2 loài rêu dùng làm chỉ thị sinh học là *Hypnum plumaeforme* và *Taxithelium instratum* (Mohd và cộng sự, 2012),...



Hylocomium splendens

Pleurozium schreberi

Hypnum cupressiforme

Hình 1.2. Một số loại rêu phát triển ở Châu Âu

(Nguồn: <https://vi.wikipedia.org/wiki/>)

Theo các báo cáo thống kê định kỳ của chương trình ICP_Vegetation, các loài rêu được sử dụng làm chỉ thị sinh học nhiều nhất ở khu vực Châu Âu gồm rêu *Pleurozium schreberi* (42%), *Hypnum cupressiforme* (27%), *Hylocomium splendens* (20%), *Pseudoscleropodium purum* (8%), và một số loài khác dưới 8% (Harmens và cộng sự, 2013c). Tuy nhiên, các loài rêu này không phát triển và không có phân bố rộng ở hầu hết các nước có khí hậu nhiệt đới, nhiệt độ trung bình trên 28 °C như Ấn Độ, Việt Nam, Malaysia, ... Vì rêu phụ thuộc vào điều kiện môi trường sống và khí hậu, do đó cần phải chọn loài rêu phù hợp đáp ứng theo từng khu vực nghiên cứu.

1.2.2. Nghiên cứu ở trong nước

Những nghiên cứu đầu tiên sử dụng rêu tự nhiên để đánh giá chất lượng không khí ở Việt Nam được thực hiện năm 1995 bởi nhóm nghiên cứu Trần Ninh. Kết quả của nghiên cứu đã chọn hai loài rêu *Barbula indica* và *Calymperes tenerum* để đánh giá ảnh hưởng của một số chất có chứa lưu huỳnh lên sự phát triển rêu (Trần Ninh, 1995).

Những nghiên cứu gần đây cho thấy, kết quả nghiên cứu của nhóm Thái Khắc Định đã thực hiện thu thập các mẫu sinh vật gồm: nấm, rêu và địa y ở các công viên trong nội thành ở Tp. Hồ Chí Minh. Trong nghiên cứu các mẫu rêu được gọi tên theo vị trí rêu sinh trưởng như rêu tường, rêu nước, rêu tản mà không được định danh cụ thể (Thái Khắc Định và Hoàng Thị Hải Thanh, 2008). Tiếp đó trong nghiên cứu của nhóm Nguyễn Việt Hùng đã sử dụng đối tượng rêu *Barbula indica* để đánh giá ô nhiễm không khí ở các Tp. Hà Nội và Thái Nguyên (Nguyễn và cộng sự, 2010).

Những nghiên cứu trước đây của NCS và nhóm nghiên cứu đã khảo sát một số loài rêu tự nhiên ở khu vực Tp. Huế thuộc khu vực miền Trung Việt Nam.

1.3. Phương pháp phân tích kích hoạt neutron

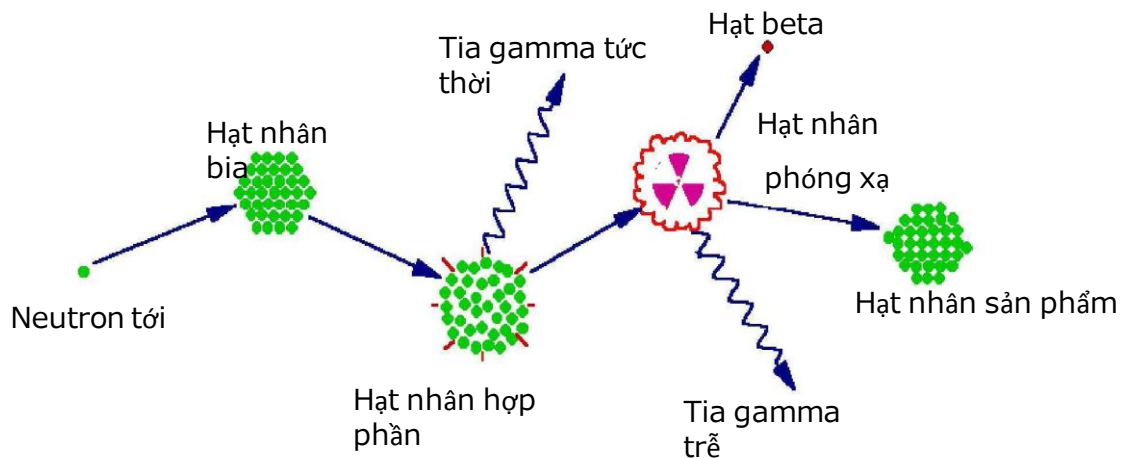
Phương pháp phân tích kích hoạt neutron (NAA) đã được giới thiệu đầu tiên vào năm 1936 (Hevesy và Levi, 1936). Những năm 1950 đến 1960, phương pháp này đã tạo nhiều sự chú ý đến nhà khoa học và người quan tâm đến kỹ thuật phân tích nguyên tố trong vật chất, nổi bật nhất là đã phát hiện được nguyên tố vết trong mẫu sinh học bằng kỹ thuật NAA với mẫu đã được phân tách (làm giàu) bằng phương pháp hóa học (phương pháp có xử lý hóa). Năm 1965, thiết bị ghi nhận bức xạ gamma với độ phân giải cao bằng tinh thể bán dẫn gemani đã làm tăng tính hiệu quả của phương pháp phân tích kích hoạt dụng cụ. Phương pháp NAA được đánh giá là phương pháp phân tích định

lượng chính xác, hiệu quả và được sử dụng như một phương pháp chính trong việc phân tích đa nguyên tố của nhiều loại mẫu khác nhau (Bode, 1996; Frontasyeva, 2011; Greenberg và cộng sự 2011).

1.3.1. Cơ sở lý thuyết

Cơ sở lý thuyết của phương pháp phân tích kích hoạt neutron là phản ứng bắt neutron. Hạt nhân bia (vật chất) tương tác với một hay nhiều neutron, kết quả làm biến đổi trạng thái hạt nhân bền thành các hạt nhân phóng xạ. Các hạt nhân hợp phần có xu hướng trở về trạng thái cân bằng hơn bằng cách phân rã hạt nhân phóng xạ và phát ra các tia bức xạ đặc trưng (De Corte và cộng sự, 1972).

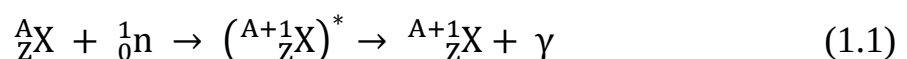
Quá trình bắt neutron của hạt nhân bia và phát ra các tia bức xạ được minh họa như Hình 1.3.



Hình 1.3. Sơ đồ biểu diễn quá trình bắt neutron của hạt nhân bia

(Nguồn: Abd-Elhady, 2012)

Phản ứng (n, γ) được ứng dụng nhiều nhất trong phương pháp NAA được mô tả theo phương trình phản ứng (1.1).



Trong đó: A số khối của nguyên tố bia; Z số điện tích của hạt nhân bia.

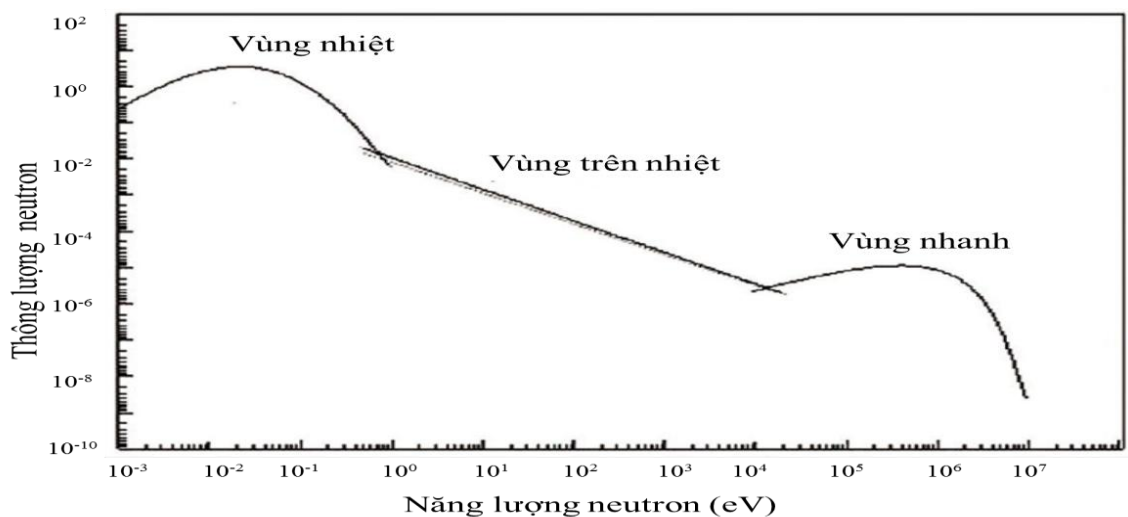
Ký hiệu^(*) là hạt nhân đang ở trạng thái kích thích.

Kết quả NAA dựa trên nguyên tắc ghi nhận tia gamma đặc trưng, vì mỗi hạt nhân có một đặc tính phóng xạ riêng và chu kỳ bán rã xác định. Trong phổ gamma, các vị trí đỉnh năng lượng xác định sự có mặt các nguyên tố trong mẫu (định tính) và diện tích các đỉnh phổ cho phép xác định được hàm lượng của nguyên tố đó (định lượng).

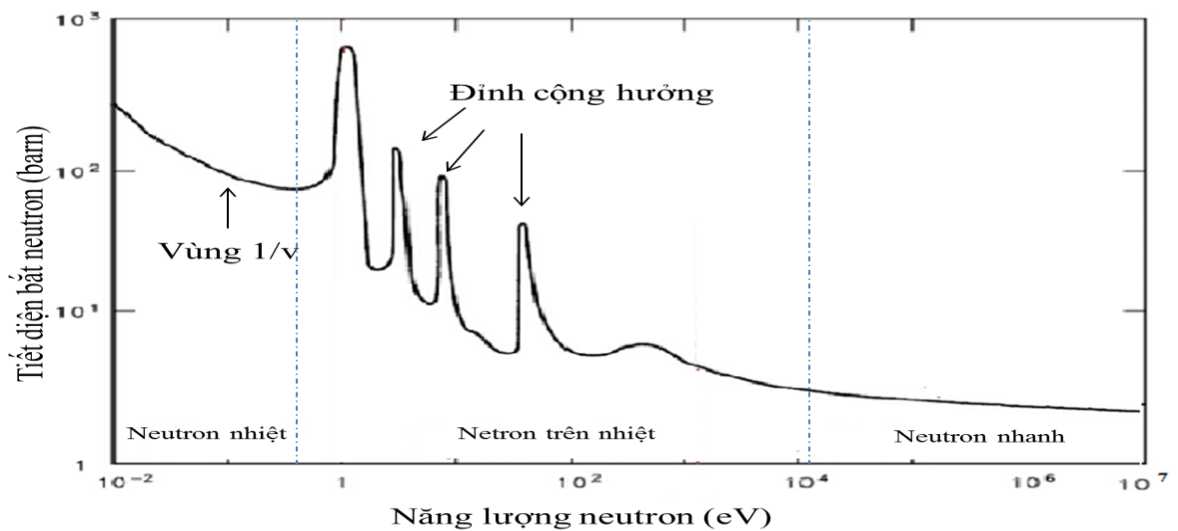
Trong kỹ thuật phân tích NAA có thể sử dụng nguồn neutron từ nguồn đồng vị, máy gia tốc, lò phản ứng, ... để kích hoạt mẫu cần phân tích. Trong đó nguồn neutron được sinh ra trong lò phản ứng hạt nhân có thông lượng cao, tiết diện bắt neutron lớn làm tăng độ nhạy, độ chính xác và mở rộng dải nguyên tố trong kết quả phân tích.

Đặc điểm nguồn neutron từ lò phản ứng hạt nhân

Năng lượng neutron từ lò phản ứng được phân bố từ 0 đến 10 MeV và thông lượng neutron cỡ $10^{12} - 10^{15}$ n/cm².s. Thông lượng chùm neutron và tiết diện bắt neutron phụ thuộc vào năng lượng neutron được biểu diễn trên Hình 1.4 và Hình 1.5. Có thể phân loại neutron theo vùng năng lượng bao gồm: Neutron nhiệt (Thermal neutron), neutron trên nhiệt (Epithermal neutron) và neutron nhanh (Fast neutron).



Hình 1.4. Phân bố thông lượng neutron trong lò phản ứng theo năng lượng
(Nguồn: Bode, 1996)



Hình 1.5. Mối tương quan giữa tiết diện bắt neutron và năng lượng neutron
(Nguồn: Bode, 1996)

Neutron nhanh (Fast neutron)

Các neutron nhanh được sinh ra từ phản ứng phân hạch của hạt nhân Uran (^{235}U) trong vùng năng lượng từ 100keV đến 10MeV, có tiết diện phản ứng nhỏ và phân bố thông lượng neutron được mô tả bởi phân bố Watt. Các neutron nhanh tương tác với vật chất có thể xảy ra một số phản ứng hạt nhân $(n,2n)$; (n,p) ; hay (n,α) .

Neutron trên nhiệt (Epithermal neutron)

Neutron trên nhiệt được sinh ra do quá trình neutron nhanh va chạm với vật liệu xung quanh (moderator) làm neutron mất dần năng lượng. Các neutron này có năng lượng trong khoảng $0,55\text{eV} \leq E \leq 100\text{keV}$. Trong trường hợp lý tưởng phân bố thông lượng neutron có dạng tỷ lệ nghịch với năng lượng (E).

Trong vùng neutron trên nhiệt, các neutron có mức năng lượng tương đương với mức năng lượng của hệ hạt nhân hợp phần thì có thể xảy ra hiện tượng tán xạ cộng hưởng. Khi đó, các đỉnh cộng hưởng có thể xuất hiện trên đường cong tiết diện tương tác $\sigma(E)$ và phụ thuộc năng lượng của neutron tới).

Tiết diện bắt neutron cộng hưởng được tính theo công thức Breit - Wigner (1.1) (Breit & Wigner, 1936).

$$\sigma_{\text{cộng hưởng}} = \pi \cdot \lambda_0 \cdot \lambda \frac{\Gamma_\gamma \Gamma_n}{(E - E_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \quad (1.1)$$

Trong đó

λ_0 : bước sóng neutron ứng với mức năng lượng E_0 (năng lượng đỉnh cộng hưởng)

λ : bước sóng neutron ứng với mức năng lượng E

Γ_γ : độ rộng mức khi bắt neutron

Γ_n : độ rộng mức khi tán xạ đàn hồi

Γ : độ rộng mức tổng ($\Gamma = \Gamma_n + \Gamma_\gamma$)

Neutron nhiệt (Thermal neutron)

Các neutron nhiệt được sinh ra do quá trình cân bằng nhiệt và có năng lượng thấp trong khoảng $0\text{eV} \leq E \leq 0,55\text{eV}$. Phân bố thông lượng các neutron nhiệt tuân theo phân bố Maxwell – Boltzman. Các neutron nhiệt có tiết diện phản ứng với hạt nhân lớn và tỷ lệ nghịch với vận tốc neutron tới (v), chủ yếu xảy ra phản ứng hạt nhân (n, γ)

Phân loại phương pháp phân tích NAA:

Phân tích kích hoạt neutron có xử lý hóa (RNAA): có sử dụng các phương pháp hóa học để tách hoặc làm giàu các đồng vị phóng xạ. Kỹ thuật này ít được sử dụng vì quy trình phân tích phức tạp, tốn nhiều công sức, khó thực hiện đối với các đồng vị phóng xạ có chu kỳ bán rã ngắn nhưng có khả năng nâng cao độ nhạy của một số nguyên tố.

Phân tích kích hoạt neutron dụng cụ (INAA): các mẫu phân tích vẫn được giữ nguyên, và các nguyên tố được xác định dựa vào các phép đo phổ gamma với các đặc trưng riêng cho từng hạt nhân phóng xạ. Sử dụng thiết bị có độ phân giải năng lượng cao để ghi nhận các tín hiệu tia phóng xạ.

1.3.2. Kỹ thuật phân tích kích hoạt neutron dụng cụ

Ứng dụng phân tích kích hoạt neutron dụng cụ để xác định hàm lượng nguyên tố có trong mẫu phân tích được thực hiện theo các bước như sau: (1) chuẩn bị mẫu; (2) kích hoạt (chiếu xạ) mẫu; (3) đo phổ gamma của mẫu đã được chiếu xạ và sau thời gian phân rã thích hợp; (4) phân tích phổ và tính hàm lượng nguyên tố trong mẫu cần phân tích (Hồ Mạnh Dũng, 2004; Frontasyeva, 2011).

1.3.2.1. Phương trình kích hoạt

Tốc độ phản ứng của hạt nhân với neutron (kí hiệu: R) đóng vai trò quan trọng trong việc phân tích định lượng đối với nguyên tố có trong mẫu cần phân tích. Tốc độ phản ứng R là số phản ứng xảy ra trong đơn vị một giây được mô tả theo công thức (1.2).

$$R = \int_0^{\infty} n(v) \cdot v \cdot \sigma(v) \cdot dv \quad (1.2)$$

Trong đó:

v : vận tốc neutron (cm/s)

$\sigma(v)$: tiết diện bắt neutron (barn) với neutron ở vận tốc v (cm/s)

$n(v) \cdot dv$: mật độ neutron (cm^{-3}) ở vận tốc từ v đến $v + dv$, được xem là hằng số trong cùng khoảng thời gian xảy ra phản ứng.

Với nguồn neutron từ lò phản ứng là nguồn hỗn hợp gồm các neutron nhiệt và trên nhiệt, do đó tốc độ phản ứng được tính phụ thuộc vào hai phần được kích hoạt gồm các neutron nhiệt và trên nhiệt được thể hiện công thức (1.3) (Høgdahl, 1962).

$$R = G_{th} \Phi_{th} \sigma_0 + G_{epi} \Phi_{epi} \cdot I_0 \quad (1.3)$$

Trong đó

G_{th} : hệ số hiệu chỉnh cho việc tự che chắn cho neutron nhiệt

G_{epi} : hệ số hiệu chỉnh cho việc tự che chắn cho neutron trên nhiệt

Φ_{th} : thông lượng chùm neutron nhiệt ($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),

σ_0 : tiết diện neutron nhiệt kích hoạt tại mức năng lượng 0,025eV

Φ_{epi} : thông lượng chùm neutron trên nhiệt ($m^{-2}.s^{-1}$)

I_0 : tích phân cộng hưởng của phân bố thông lượng neutron trên nhiệt theo công thức (1.4).

$$I_0 = \int_{E_0}^{E_{max}} \frac{\sigma(E).dE}{E} \quad (1.4)$$

Trong đó:

$\sigma(E)$: tiết diện kích hoạt là một hàm theo năng lượng

Khi mẫu cần phân tích được kích hoạt bằng nguồn neutron thì những nguyên tố (hạt nhân đồng vị) có trong mẫu trở thành hạt nhân hợp phần và có xu hướng phát ra bức xạ gamma và trở về trạng thái cân bằng (hạt nhân bền). Số hạt nhân còn lại sau khi bị kích hoạt với khoảng thời gian dt được biểu diễn theo công thức (1.5).

$$\frac{dN}{dt} = RN_0 - \lambda N \quad (1.5)$$

Trong đó:

R : tốc độ phản ứng (n,γ)

N_0 : số hạt nhân ban đầu

N : số hạt nhân bị phóng xạ sau khoảng thời gian dt

λ : hằng số phân rã (s^{-1}); $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$, với $T_{1/2}$: thời gian bán rã (s)

Hoạt độ phóng xạ của mẫu được tạo ra vào cuối thời gian kích hoạt theo công thức (1.6).

$$A(t_{ir}) = \lambda . N(t_{ir}) = R . N_0 (1 - e^{-\lambda t_{ir}}) \quad (1.6)$$

Trong đó:

A : Hoạt độ phóng xạ của hạt nhân phóng xạ có trong mẫu (Bq)

$N(t_{ir})$: số hạt nhân phóng xạ sau thời gian kích hoạt t_{ir}

Trong thời gian thực hiện kích hoạt mẫu (hạt nhân đồng vị) có hai quá trình xảy ra đồng thời: quá trình hạt nhân được tạo thành do kích hoạt và quá

trình hạt nhân phân rã phóng xạ. Do đó, số hạt nhân phóng xạ có trong mẫu sau thời gian chờ phân rã t_d theo công thức (1.7).

$$N(t_{ir}, t_d) = \frac{RN_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_{ir}}) \cdot e^{-\lambda t_d} \quad (1.7)$$

Số hạt nhân bị phân rã sau thời gian đo t_m theo công thức (1.8).

$$\Delta N(t_{ir}, t_d, t_m) = \frac{RN_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_{ir}}) \cdot e^{-\lambda t_d} \cdot (1 - e^{-\lambda t_m}) \quad (1.8)$$

Kết quả ghi nhận được của hệ phổ kế gamma là tổng số đếm tại đỉnh năng lượng toàn phần của hạt nhân phóng xạ (diện tích đỉnh năng lượng toàn phần). Diện tích đỉnh năng lượng toàn phần của tia gamma quan tâm được xác định theo công thức (1.9).

$$N_p = \Delta N \cdot \gamma \cdot \varepsilon = R \cdot \left(\frac{w}{M}\right) \cdot N_A \cdot \Theta \cdot (1 - e^{-\lambda t_{ir}}) \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda t_m})}{\lambda} \cdot (e^{-\lambda t_d}) \cdot \gamma \cdot \varepsilon \quad (1.9)$$

Trong đó:

N_p : diện tích đỉnh gamma toàn phần (số đếm)

w : khối lượng nguyên tố được chiếu xạ (g)

M : khối lượng nguyên tử của nguyên tố ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

N_A : số avogadro (mol^{-1})

Θ : độ giàu đồng vị (%)

γ : xác suất phát tia γ của đỉnh năng lượng tia γ quan tâm.

ε : hiệu suất ghi của detector tại đỉnh năng lượng phát tia γ (%)

t_{ir} : thời gian chiếu xạ

t_m : thời gian đo

t_d : thời gian phân rã.

Kết hợp việc kích hoạt hạt nhân trên lò phản ứng với việc đo phổ gamma sau khi chiếu bằng hệ phổ kế gamma dùng detector bán dẫn, ta có mối quan hệ giữa tốc độ phản ứng và số đếm ghi được (N_p) của đỉnh gamma quan tâm sau thời gian đo t_m theo công thức (1.10).

$$\frac{N_p}{t_m} = (G_{th}\Phi_{th}\sigma_0 + G_{epi}\Phi_{epi}\cdot I_0) \cdot \left(\frac{w}{M}\right) \cdot N_A \cdot \Theta \cdot S \cdot C \cdot D \cdot \gamma \cdot \varepsilon \quad (1.10)$$

Trong đó:

$$\text{Hệ số hiệu chỉnh thời gian chiếu } t_{ir}: S = (1 - e^{-\lambda t_{ir}})$$

$$\text{Hệ số hiệu chỉnh thời gian phân rã } t_d: D = (e^{-\lambda t_d})$$

$$\text{Hệ số hiệu chỉnh thời gian đo } t_m: C = \frac{(1 - e^{-\lambda t_m})}{\lambda \cdot t_m}$$

Phương trình kích hoạt cho một lượng nguyên tố trong mẫu cần phân tích (gam) đã kích hoạt được suy ra theo công thức (1.11):

$$w = \frac{N_p}{t_m} \cdot \frac{1}{S \cdot C \cdot D} \cdot \frac{M}{N_A \cdot \Theta \cdot \gamma} \cdot \frac{1}{(G_{th}\Phi_{th}\sigma_0 + G_{epi}\Phi_{epi}\cdot I_0) \cdot \varepsilon} \quad (1.11)$$

1.3.2.2. Các phương pháp xác định hàm lượng nguyên tố

Phương pháp tuyệt đối

Phương pháp tuyệt đối có thể được áp dụng khi không có mẫu chuẩn, công thức tính dựa trên phương trình kích hoạt. Về thực nghiệm thông thường chiếu kèm mẫu với một monitor thông lượng chuẩn (kí hiệu: *), lượng monitor chuẩn được tính theo công thức (1.12).

$$w^* = \frac{1}{N_A} \cdot \left(\frac{N_p}{t_m} \cdot \frac{1}{S \cdot C \cdot D} \cdot \frac{M}{\Theta \cdot \gamma} \cdot \frac{1}{(G_{th}\Phi_{th}\sigma_0 + G_{epi}\Phi_{epi}\cdot I_0)} \right)^* \quad (1.12)$$

Hàm lượng nguyên tố được tính theo phương pháp chuẩn tuyệt đối (công thức 1.13).

$$\rho = \frac{\frac{N_p/t_m}{S \cdot D \cdot C \cdot w}}{\left(\frac{N_p/t_m}{S \cdot D \cdot C \cdot w}\right)^*} \cdot \frac{M \cdot \Theta^* \gamma^* \sigma_0^*}{M^* \Theta \gamma \sigma_0} \cdot \frac{(G_{th}\Phi_{th}\sigma_0 + G_{epi}\Phi_{epi}\cdot I_0)^*}{(G_{th}\Phi_{th}\sigma_0 + G_{epi}\Phi_{epi}\cdot I_0)} \cdot \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon} \quad (1.13)$$

Trong đó: W: khối lượng mẫu (g)

Về nguyên tắc các số liệu hạt nhân (M, Θ , σ_0 , γ) có thể tìm thấy trong các tài liệu tham khảo, tuy nhiên độ chính xác của những số liệu lại khác nhau do đó sẽ dẫn đến sai số trong kết quả tính hàm lượng nguyên tố.

Phương pháp tương đối

Trong phương pháp này, mẫu phân tích và mẫu chuẩn (đã biết hàm lượng của nguyên tố cần phân tích) được chiếu trong điều kiện hoàn toàn giống nhau như: thông lượng neutron, thời gian chiếu xạ và ghi đo bức xạ được thực hiện trên cùng một detector trong những điều kiện về thời gian và khoảng cách như nhau. Mẫu cần phân tích và mẫu chuẩn phải được hiệu chỉnh hiệu ứng tự che chắn neutron trong khi chiếu và hiệu ứng suy giảm gamma trong mẫu khi đo.

Hàm lượng các nguyên tố có trong mẫu cần phân tích được tính theo công thức (1.14).

$$\rho_x = \frac{\left(\frac{N_p}{t_m \cdot D \cdot C \cdot W}\right)_x}{\left(\frac{N_p}{t_m \cdot D \cdot C \cdot W}\right)_s} \cdot \rho_s \quad (1.14)$$

Trong đó: chỉ số x: đối với mẫu phân tích; s: đối với mẫu chuẩn

ρ : hàm lượng nguyên tố (mg/kg)

N_p : số đếm tại đỉnh năng lượng toàn phần của hạt nhân phóng xạ (count)

t_m : thời gian đo phổ gamma

W : khối lượng mẫu (g)

w : khối lượng nguyên tố quan tâm trong mẫu chuẩn (g)

(w = hàm lượng x khối lượng mẫu chuẩn)

Khi tính hàm lượng các nguyên tố trong mẫu phân tích, các thông số liên quan đến hệ thống được giản lược. Do đó sai số trong phương pháp này chủ yếu từ sai số thống kê do sự trùng lặp đỉnh phổ và những đỉnh phổ do phản ứng nhiễu gây ra. Để thực hiện phương pháp này có tính hiệu quả cao, cần có nhiều loại mẫu chuẩn (chiếu kèm với mẫu phân tích) để làm tăng dải nguyên tố trong các loại mẫu phân tích. Thêm vào đó kỹ thuật phân tích phổ càng tốt làm tăng độ chính xác kết quả xác định hàm lượng nguyên tố và giảm thiểu sai số của phương pháp.

Phương pháp chuẩn đơn nguyên tố

Trong phương pháp này, một hệ số k được dùng và được xác định bằng thực nghiệm, bằng cách chiếu kèm một mẫu chuẩn với một chất so sánh đơn nguyên tố (ký hiệu chỉ số: c).

Hệ số k được tính theo công thức (1.15) (Girardi và cộng sự, 1965).

$$k_c(s) = \frac{(G_{th} \cdot \Phi_{th} \sigma_0 + G_{epi} \cdot \Phi_{epi} I_0)_s}{(G_{th} \cdot \Phi_{th} \sigma_0 + G_{epi} \cdot \Phi_{epi} I_0)_c} \cdot \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_c} \cdot \frac{M_c \cdot \theta_s \cdot \gamma_s}{M_s \cdot \theta_c \cdot \gamma_c} \quad (1.15)$$

Trong đó

$f = \frac{\Phi_{th}}{\Phi_{epi}}$: tỷ số thông lượng neutron nhiệt trên neutron trên nhiệt

$Q = \frac{I_0}{\sigma_0}$: tỷ số tích phân cộng hưởng trên tiết diện neutron nhiệt ở vận tốc 2200 m/s

Hệ số $k_c(s)$ được viết lại theo công thức (1.16):

$$k_c(s) = \frac{\sigma_{0,s} \cdot (G_{th} \cdot f + G_{epi} \cdot Q)_s}{\sigma_{0,c} \cdot (G_{th} \cdot f + G_{epi} \cdot Q)_c} \cdot \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_c} \cdot \frac{M_c \cdot \theta_s \cdot \gamma_s}{M_s \cdot \theta_c \cdot \gamma_c} \quad (1.16)$$

Hàm lượng nguyên tố cần phân tích được tính theo công thức (1.17).

$$\rho_x = \frac{\left(\frac{N_p}{t_{m.S.C.D.W}} \right)_x}{\left(\frac{N_p}{t_{m.S.C.D.W}} \right)_c} \cdot \frac{1}{k_c(s)} \quad (1.17)$$

Phương pháp chuẩn đơn có thể áp dụng cho phân tích đa nguyên tố với điều kiện xác định được hệ số $k_c(s)$. Lưu ý nguyên tố đưa vào làm chuẩn đòi hỏi không có mặt trong mẫu cần phân tích, sản phẩm kích hoạt của nguyên tố chuẩn và nguyên tố cần phân tích phải có chu kỳ bán rã, năng lượng bức xạ gần giống nhau. Các sản phẩm kích hoạt của nguyên tố chuẩn không gây can nhiễu với các đồng vị phóng xạ cần quan tâm. Hạn chế của phương pháp này là phụ thuộc vào các điều kiện chiếu xạ và đo bức xạ.

Phương pháp chuẩn k-zero (k_0)

Để khắc phục hạn chế của phương pháp chuẩn đơn có thể áp dụng linh hoạt hơn khi thay đổi điều kiện chiếu, hệ đo và để làm cho phương pháp tuyệt

đôi chính xác hơn. Các hệ số k_0 được xác định bằng thực nghiệm giống như các hệ số k trong phương pháp chuẩn đơn, nhưng khác ở chỗ các hệ số k_0 chỉ bao gồm các số liệu hạt nhân mà không bao gồm các thông số chiếu và điều kiện đo. Vậy, hệ số k_0 xuất phát từ hệ số k của phương pháp chuẩn đơn, hệ số k_0 là tổ hợp của các hằng số hạt nhân được tính theo công thức (1.18) (Simonits và cộng sự, 1975).

$$k_{(0,c)}(s) = \frac{M_c \cdot \theta_s \cdot \gamma_s \cdot \sigma_{0,s}}{M_s \cdot \theta_c \cdot \gamma_c \cdot \sigma_{0,c}} \quad (1.18)$$

Các hệ số $k_{(0,c)}(s)$ của nguyên tố được xác định bằng thực nghiệm và lập thành bảng để tra cứu.

Hàm lượng của nguyên tố trong mẫu được tính theo công thức (1.19).

$$\rho_x = \frac{\left(\frac{N_p}{t_{m.S.C.D.W}}\right)_x}{\left(\frac{N_p}{t_{m.S.C.D.W}}\right)_c} \cdot \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_s} \cdot \frac{(G_{th} \cdot f + G_{epi} \cdot Q)_c}{(G_{th} \cdot f + G_{epi} \cdot Q)_s} \cdot \frac{1}{k_{(0,c)}(s)} \quad (1.19)$$

1.3.2.3. Sai số của phương pháp

Độ chính xác của kết quả xác định hàm lượng nguyên tố có trong mẫu phân tích thể hiện độ chính xác của phương pháp phân tích. Do đó trong mỗi phương pháp phân tích giá trị sai số của kết quả luôn được tính đến. Phương pháp NAA là một phương pháp ứng dụng kỹ thuật vật lý hạt nhân nên độ chính xác của phương pháp phụ thuộc vào các hằng số hạt nhân của nguyên tố phân tích như: tiết diện phản ứng, năng lượng tia gamma, hiệu suất phát tia gamma, hằng số phân rã,...

Trong kỹ thuật INAA, một số nguyên nhân dẫn đến sai số của kết quả phân tích có thể do sự dịch chuyển các đỉnh phổ không được ghi nhận chính xác từ thiết bị ghi nhận phổ, do chồng chập giữa các tia gamma của những nguyên tố khác nhau, đỉnh hủy cặp neutron (tự hấp thụ neutron) với tia gamma trong cùng một mẫu, những phản ứng hạt nhân khác, ... Các nguyên nhân sai số của kỹ thuật INAA có thể được chia thành 3 nhóm chính:

(i) Sai số ngẫu nhiên: Do thống kê (cách lấy đỉnh phổ) các đỉnh năng lượng đặc trưng của hạt nhân từ phổ gamma, thông lượng chiếu xạ chùm neutron khác nhau, chùm tia gamma phát ra khác nhau tại thời điểm đo, tính không đồng nhất, cách bố trí khác nhau giữa mẫu chuẩn và mẫu.

(ii) Sai số hệ thống: Nguyên nhân do sự nhiễm bẩn của mẫu, độ ẩm trong mẫu, sai số trong khi xác định nồng độ các nguyên tố có trong mẫu chuẩn, hiệu suất ghi của detector khác nhau, bức xạ nền (font), sự tự che chắn của neutron bởi mẫu, sự nhiệt hóa của neutron trong mẫu do sự xuất hiện của các phản tử ánh sáng trong chất nền của nó, sự hấp thụ tia γ trong mẫu và sai số khi xác định khoảng thời gian trong phép phân tích.

(iii) Sai số phát sinh: Do sự thay đổi thành phần của mẫu trong khi chúng được chuẩn bị để phân tích và làm khô (bay hơi của một số nguyên tố dễ bay hơi, nhiễm các nguyên tố ngoại lai, v.v.), do sai số trong việc xác định tất cả các mẫu và do sai số trong xử lý quang phổ.

Trong những thí nghiệm phân tích để giảm sai số của phương pháp có thể chia quy trình phân tích được thực hiện qua bốn bước: chuẩn bị mẫu và hiệu chuẩn thiết bị (chuẩn các thông số của nguồn chiếu và hệ đo phổ), kích hoạt (chiếu xạ) mẫu, đo phổ bức xạ, phân tích phổ, xác định hàm lượng nguyên tố.

1.3.2.4. Ưu và nhược điểm

Ưu điểm: Quy trình chuẩn bị mẫu phân tích dễ dàng, không cần phá mẫu phân tích, nên giảm được sai số trong quá trình chuẩn bị mẫu, sai số do lượng mẫu bị mất đi hoặc do các chất dư thừa trong quá trình phá mẫu. Độ nhạy cao đối với các nguyên tố có $Z > 10$. Phương pháp hiệu quả trong việc phân tích đa nguyên tố với số lượng mẫu lớn. Độ chính xác cao, sai số tương đối khoảng $\pm 10 - 15\%$, giới hạn phát hiện nguyên tố trong mẫu cỡ ppm (10^{-6} g/g).

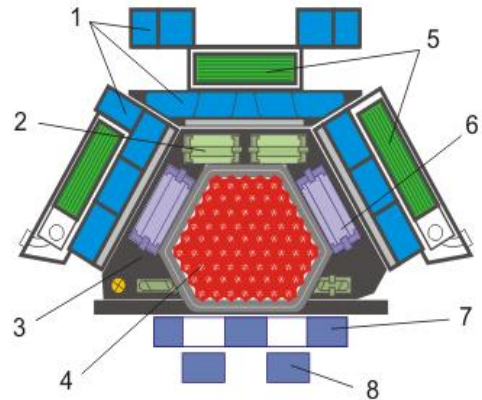
Nhược điểm: Mẫu sau khi chiếu có các đồng vị phóng xạ được tạo thành (rác phóng xạ) cần phải xử lý.

1.3.3. Tổng quan ứng dụng INAA dùng nguồn neutron từ lò phản ứng IBR2 tại Viện Liên hiệp Nghiên cứu hạt nhân Dubna

Viện Liên hiệp Nghiên cứu hạt nhân Dubna (JINR) – Liên bang Nga là một cơ quan nghiên cứu mạnh trong lĩnh vực hạt nhân được thành lập năm 1956. Một trong những lĩnh vực được khai thác mạnh nhất là nghiên cứu cơ bản và ứng dụng nguồn neutron từ lò phản ứng IBR2 (Hình 1.6).

Lò phản ứng hạt nhân IBR2 là một lò phản ứng tạo xung neutron nhanh với xung neutron hẹp ($240\mu\text{s}$) và tần số xung nhỏ (5Hz). Công suất nhiệt trung bình gần 2MW và công suất cực đại đạt 1500MW. Mật độ trung bình của neutron nhiệt ở bề mặt điều tiết cỡ $10^{13}\text{neutron/cm}^2$, thông lượng ở đỉnh xung là $10^{16}\text{neutron/cm}^2/\text{giây}$.

Trong 20 phòng thí nghiệm được xây dựng để ứng dụng nguồn neutron từ lò phản ứng IBR2, có phòng chiếu xạ REGATA thuộc Phòng thí nghiệm Ứng dụng vật lý neutron (Hình 1.7). Phòng chiếu xạ REGATA là một hệ thống phòng thí nghiệm được trang bị nhiều thiết bị tiên tiến và có độ chính xác cao. Các kênh chiếu ứng dụng các nguồn neutron từ lò phản ứng IBR2, được thiết kế hệ vận chuyển mẫu tự động bằng khí nén, các container chứa mẫu có dạng hình học giống nhau và khoảng thời gian chiếu được duy trì cố định (Nazarov và cộng sự, 1985). Các kênh chiếu xạ ướt gồm kênh 3 và kênh 4 sử dụng cơ chế làm mát bằng hệ đối lưu qua các buồng nước. Các kênh chiếu xạ khô gồm kênh 1 và kênh 2 với hệ làm mát đối lưu bằng khí tự nhiên. Các thông số đặc trưng của bốn kênh chiếu xạ này được trình bày ở Bảng 1.1 (Nazarov và cộng sự, 1993).



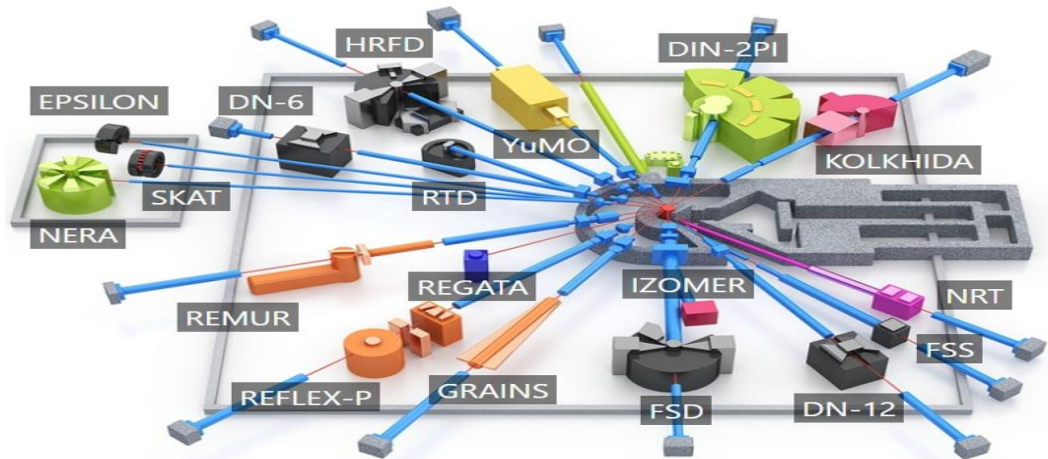
a. Hình ảnh khu vực vùng hoạt (Core)

b. Hình ảnh cấu tạo mặt cắt ngang

1. Hệ thống làm chậm bằng nước
2. Hệ thống bảo vệ
3. Phản xạ cố định
4. Bó nhiên liệu
5. Hệ thống làm lạnh
6. Thanh điều khiển
7. Gương phản xạ quay chính
8. Gương phản xạ quay phụ

Hình 1.6. Hình ảnh cấu trúc lò phản ứng xung IBR2 – JINR

Nguồn: <http://flnph.jinr.ru/en/facilities/ibr-2/parameters>



Hình 1.7. Mô hình các phòng thí nghiệm sử dụng nguồn neutron từ lò phản ứng IBR2. Nguồn: <http://flnph.jinr.ru/en/facilities/ibr-2/instruments>

Bảng 1.1. Thông số đặc trưng của các kênh chiếu tại phòng REGATA

Kênh chiếu	Thông lượng chùm neutron $\times 10^{12}$ (n/cm ² .s)			Nhiệt độ (°C)	Bán kính kênh (mm)	Chiều dài (mm)
	Nhiệt	Trên nhiệt	Nhanh			
Kênh 1 (Ch1) Bọc Cd	-	3,31	4,43	70	28	260
Kênh 2 (Ch2)	1,23	2,96	4,10	60	28	260
Kênh 3 (Ch3) Bọc Gd	-	7,5	7,7	30 - 40	30	400
Kênh 4 (Ch4)	7,7	7,6	4,2	30 - 40	30	400

Để xác định các nguyên tố có trong mẫu sinh học và mẫu môi trường thường được chiếu xạ trên các kênh 1 (Ch1) và kênh 2 (Ch2). Với kênh 1 ứng dụng chính là nguồn neutron trên nhiệt, được thiết kế lớp chắn cadmi cố định trong hốc chiếu có dạng hình trụ với độ dày 0,7 mm và sẽ hấp thụ hầu hết neutron nhiệt với năng lượng dưới 0,4 eV. Với kênh 2 ứng dụng chủ yếu là nguồn neutron nhiệt.

Thêm vào đó, hệ phân tích phổ kế gamma đã được tự động hóa từ việc xây dựng một số phần mềm ứng dụng hỗ trợ trong việc cân mẫu, nhập số liệu đầu vào của mẫu, phần mềm tính hàm lượng nguyên tố đã hạn chế được những sai số không mong muốn. Hàm lượng nguyên tố được xác định dựa trên phương pháp chuẩn hóa tương đối, trong kỹ thuật chiếu xạ sử dụng nhiều loại mẫu chuẩn (SRM) có độ tin cậy cao đã được chứng nhận của Viện Nghiên cứu Tiêu chuẩn và Kỹ thuật Quốc gia của Mỹ (National Institute of Standards & Technology – NIST), cơ quan Năng lượng Nguyên tử quốc tế (International Atomic Energy Agency – IAEA), v.v...

Trong những năm gần đây, mục tiêu nghiên cứu là xác định đa nguyên tố trong các mẫu sinh học và môi trường để giải quyết những vấn đề ứng dụng

đánh giá và bảo vệ môi trường. Kỹ thuật INAA tại Phòng thí nghiệm Ứng dụng vật lý neutron đã thực hiện quy trình phân tích mẫu với số lượng lớn, dải nguyên tố xác định được hơn 40 nguyên tố có trong mẫu sinh học và môi trường, từ nguyên tố Natri ($Z = 11$) đến Uranium ($Z = 92$), bao gồm các nguyên tố kim loại nặng (Cd, As, Sb, Zn ...), nguyên tố đất hiếm (Ce, La, Gd,...), sai số tương đối dưới 15%, với khả năng phát hiện hàm lượng nguyên tố cỡ ppm (10^{-6} g/g) cho đến ppb (10^{-9} g/g). Phương pháp thống kê đa biến cũng được ứng dụng để giải quyết các bài toán trong việc xác định nguồn các nguyên tố phát ra môi trường từ kết quả phân tích hàm lượng đa nguyên tố có trong mẫu cần nghiên cứu (Frontasyeva, 2011).

1.4. Phân tích đa biến và ứng dụng trong phân tích môi trường không khí

1.4.1. Phân tích đa biến

Trong phân tích thống kê đa biến thường đề cập đến bài toán có bộ số liệu lớn và rất lớn, được ứng dụng để giảm bớt bộ số liệu và tập hợp những biến có mối tương quan lẫn nhau thành một nhân tố. Thông thường chúng ta đề cập đến hai phương pháp: phân tích thành phần chính (Principal component analysis – PCA) và phân tích nhân tố (Factor analysis – FA). Ngoài ra, một phương pháp cũng được sử dụng để giải quyết các bài toán với số lượng các biến nhỏ (có thể dưới 50, tốt nhất từ 50 đến 100) là phân tích nhân tố khám phá (Exploratory factor analysis – EFA) (De Winter và cộng sự, 2009; Jung và Lee, 2011). EFA là một kỹ thuật mở rộng trong phân tích nhân tố (Norris và Lecavalier, 2009). EFA trích xuất các nhân tố có tính đến việc sai số của phép đo trong các biến quan sát, do đó mô hình hóa được các giá trị bất thường một cách rõ ràng (Jung và Lee, 2011).

Phân tích nhân tố: Ứng dụng chính của phân tích nhân tố là giảm thiểu số biến và phát hiện cấu trúc của các biến có mối tương quan lẫn nhau. Phân

tích nhân tố cần giải quyết hai hệ số là tải trọng nhân tố và điểm nhân tố (Roscoe và cộng sự, 1982).

Tải trọng nhân tố (Factor loading): một thuật ngữ dùng để chỉ hệ số mẫu nhân tố hoặc hệ số cấu trúc. Mỗi biến có trọng số tương ứng với sự tham gia của nó trong một mẫu, càng nhiều biến liên quan đến một mẫu thì trọng số càng cao. Các biến hoàn toàn không liên quan đến một mẫu nhất định sẽ có trọng số gần bằng không.

Điểm nhân tố (Factor score): một thuật ngữ được sử dụng để ước tính điểm số của các trường hợp ảnh hưởng của các nhân tố. Các trường hợp sẽ có điểm nhân tố cao hoặc thấp khi giá trị của chúng cao hoặc thấp trên các biến nhập vào một mẫu. Những điểm số này được tiêu chuẩn hóa, có nghĩa là chúng được chia tỷ lệ để có giá trị trung bình bằng 0 và các giá trị khác nằm giữa giá trị trung bình.

Hiện nay có nhiều phần mềm ứng dụng xử lý số liệu mạnh trong lĩnh vực nghiên cứu thống kê có thể giải quyết bộ số liệu lớn mà tiết kiệm nhiều thời gian và công sức như Excel, SPSS, Statistica, ... Với phần mềm Excel ứng dụng những hàm đơn giản trong những lĩnh vực tính toán và bài toán thống kê cơ bản. Nhưng phần mềm SPSS, Statistica chuyên dụng cho phân tích thống kê đa biến trong đó có những ứng dụng như phân tích thành phần chính, phân tích nhân tố, ... để giải quyết những bài toán phức tạp, nhiều biến có mối tương quan với nhau.

1.4.2. Ứng dụng trong phân tích môi trường không khí

1.4.2.1. Các mô hình ứng dụng trong nghiên cứu môi trường không khí

Để đánh giá, kiểm soát chất lượng không khí hiệu quả cần phân tích và xác định nguồn phát thải các nguyên tố hóa học ra môi trường. Nghiên cứu ứng dụng các mô hình xác định nguồn gốc phát thải ra môi trường không khí được xuất hiện vào năm 1979. Kết quả của nghiên cứu đã chỉ ra khả năng ứng dụng

nhiều mô hình phân tích khác nhau như mô hình nguồn (source modeling), mô hình thụ thể (Receptor modeling) (Watson, 1979).

Với mô hình nguồn, cần xác định tỷ lệ phát thải được phân bố theo thời gian và không gian, ước tính tác động theo chiều của gió và mô phỏng các mô hình phân tán (Begum và cộng sự, 2007). Mô hình này có thể không xác định được các nguồn phát có ảnh hưởng đến các nguồn nhận. Đối với mô hình thụ thể, sử dụng kết quả phân tích các yếu tố như không gian, thời gian, kích thước hạt và thành phần hóa học trong các bộ thu để phân tách các nguồn phát đã đóng góp vào nguồn nhận là các bộ lọc thu mẫu (Abiye và cộng sự, 2014; Đorđević và cộng sự, 2013). Ưu điểm của mô hình này có thể phát hiện ra những nguồn gây ô nhiễm không được kiểm kê hoặc dự đoán trước đó.

1.4.2.2. Ứng dụng phân tích đa biến trong mô hình thụ thể

Sử dụng mô hình thụ thể để truy xuất nguồn gốc gây ra ô nhiễm trong không khí từ bộ số liệu đa biến gồm hàm lượng đa nguyên tố trên tập hợp mẫu thu thập được và các biến này có mối tương quan lẫn nhau. Để giải quyết sự chồng chéo thông tin của các biến tương quan nên sử dụng phân tích thống kê đa biến với phương pháp phân tích nhân tố (Henry và cộng sự, 1984).

Cơ sở toán học của phương pháp phân tích nhân tố ứng dụng trong phân tích nguồn gốc ô nhiễm không khí qua kết quả phân tích hàm lượng nguyên tố có trong mẫu phân tích. Sau khi chuyển đổi bộ dữ liệu thành một không gian chuẩn hóa, mô hình phân tích nhân tố thành phần chính được sử dụng theo công thức (1.20) (Roscoe và cộng sự, 1982).

$$z_{ij} = \sum_{k=1}^p a_{ik} f_{kj} \quad (1.20)$$

Trong đó, không gian chuẩn hóa z_{ij} được biểu diễn hai nhân tố: tải trọng nhân tố a_{ik} biểu diễn hệ số tương quan giữa nhân tố (F_x) và giá trị gốc (hàm

lượng nguyên tố), điểm nhân tố f_{kj} biểu diễn chỉ số quan trọng của mỗi nhân tố đối với mỗi vị trí mẫu thu thập được. Tải trọng nhân tố là một hệ số thể hiện nguồn phát thực (về mặt vật lý) chi phối thành phần các hạt (các loại nguyên tố có trong mẫu phân tích) đang nghiên cứu. Các sai số của biến đầu vào làm ảnh hưởng rất lớn đến hình thành các nhân tố, có thể sẽ tạo thành một nhân tố riêng lẻ (một biến tạo thành một nhân tố).

Tải trọng nhân tố trong quan trắc môi trường không khí thể hiện mối tương quan giữa những nhân tố với giá trị biến ban đầu (hàm lượng nguyên tố). Ý nghĩa tải trọng nhân tố là đại diện cho nguồn phát thực tế phát tán thành phần các nguyên tố hóa học trong đối tượng làm nguồn nhận. Điểm nhân tố cho thấy mức độ ảnh hưởng của từng nhân tố đối với mỗi vị trí thu mẫu (DiStefano và cộng sự, 2009).

Trong phân tích nhân tố kết quả phân tích có tổng phương sai tích lũy lớn hơn 70% thì kết quả chọn các biến đầu vào và gom đưa về yếu tố có ý nghĩa thực tiễn. Mối tương quan giữa nhân tố (FA) với các biến (Variables) đầu vào (hàm lượng nguyên tố) được hiển thị giá trị tải trọng (FL) và hệ số có ý nghĩa với giá trị lớn hơn 0,3 – 0,5 (tùy và số lượng mẫu). Giá trị FL của một nghiên cứu nào đó có thể âm hoặc dương, nhưng đặc thù của nghiên cứu này là nguồn phát/vật tiếp nhận (Source/Receptor model) nên giá trị FL nhận được là dương (Alvin, 2002). Ngoài ra hệ số FS vượt quá mức giới hạn 1 có ý nghĩa lớn với nhân tố đặc biệt có thể được xác định bởi giá trị dị biến của hàm lượng nguyên tố. Nhân tố đó có thể chỉ bị ảnh hưởng của một số ít nguyên tố hóa học có trong kết quả phân tích ban đầu.

1.5. Tổng kết Chương 1

Nội dung Chương 1 đã được trình bày tổng quan tình hình nghiên cứu và ứng dụng chỉ thị sinh học trong quan trắc môi trường không khí ở trong và ngoài nước. Khả năng sử dụng cây rêu làm chỉ thị sinh học trong nghiên cứu đánh giá ô nhiễm không khí, đây là một phương pháp quan trắc môi trường không khí có chi phí thấp, thân thiện môi trường và phù hợp với điều kiện kinh tế của Việt Nam.

Tiếp đến, nghiên cứu sinh (NCS) đã trình bày cơ sở lý thuyết của phương pháp NAA và kỹ thuật INAA để xác định hàm lượng các nguyên tố có trong các mẫu cần phân tích, với ứng dụng nguồn chiếu xạ neutron từ lò phản ứng hạt nhân. Cấu trúc lò phản ứng IBR2 đã được giới thiệu khái quát và những thông số đặc trưng của các kênh chiếu xạ được thiết kế trong phòng chiếu xạ REGATA thuộc Phòng thí nghiệm Ứng dụng vật lý neutron – JINR – Liên bang Nga.

Phần cuối Chương 1, NCS trình bày ứng dụng phân tích thống kê đa biến với phương pháp phân tích nhân tố và áp dụng vào bài toán quan trắc môi trường không khí.

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1. Phương pháp thu thập mẫu

Trong nghiên cứu này các mẫu rêu được thu thập ngẫu nhiên và chưa xác định được nguồn gây ô nhiễm trong không khí tại các khu vực nghiên cứu. Các mẫu rêu được thu thập trong khoảng thời gian từ 2015 đến 2019 (với chu kỳ thực hiện 5 năm) theo hướng dẫn của chương trình ICP_Vegetation (Frontasyeva và Harmens, 2015).

2.1.1. Một số dụng cụ thí nghiệm

Dụng cụ thí nghiệm được sử dụng để thu thập mẫu rêu tại Việt Nam (Khoa Vật lý và Kỹ thuật hạt nhân – Trường Đại học Đà Lạt và Phòng Vật lý ứng dụng – Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang) được trình bày ở Hình 2.1 bao gồm: (a) các bình thủy tinh loại từ 100 ml đến 500 ml, giấy lọc, kẹp gấp mẫu, đĩa thủy tinh, tủ sấy, sổ ghi chép, nước cất 2 lần, bao tay sạch; (b) các túi nhựa có miệng khóa (túi zip); (c) GPS cầm tay.



a) bình thủy tinh; b) túi zip; c) GPS cầm tay

Hình 2.1. Một số dụng cụ thí nghiệm được sử dụng ở Việt Nam

2.1.2. Khu vực nghiên cứu

Giai đoạn đầu tiên của nghiên cứu là cần chọn một loài rêu làm chỉ thị sinh học chung. Nhóm nghiên cứu đã thực hiện thu thập nhiều loài rêu tại Tp. Huế và Tp. Đà Lạt, do đặc trưng khí hậu ở hai thành phố này vào mùa mưa có độ ẩm cao (hơn 85%) và có lượng mưa lớn (mùa mưa) là môi trường thuận lợi cho các thực vật biểu sinh phát triển trong đó có cây rêu.

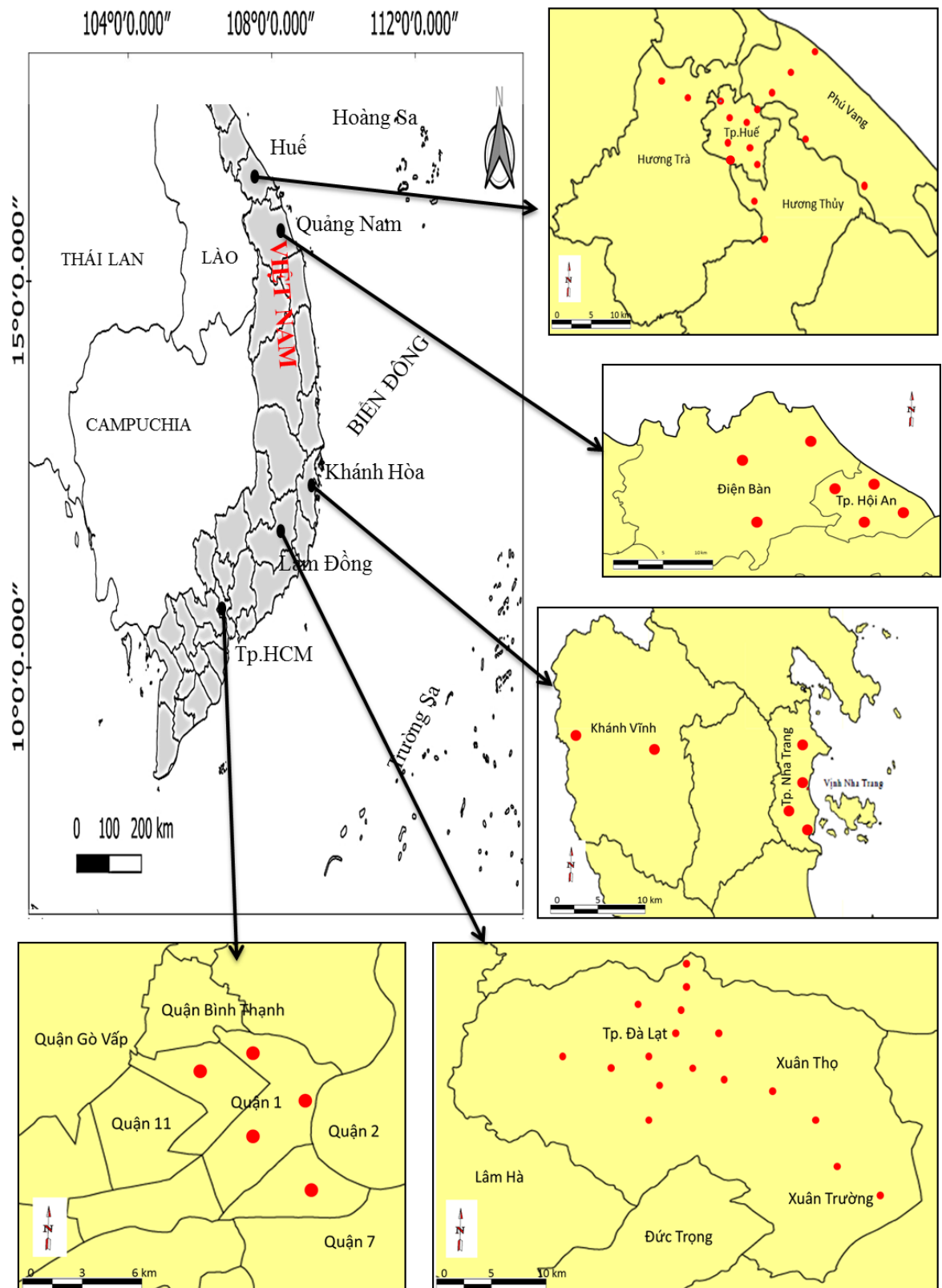
Sau khi chọn được một loài rêu phù hợp làm chỉ thị sinh học chung, nhóm nghiên cứu đã thực hiện thu thập loài rêu chung trong hai đợt. Đợt 1, mẫu rêu được thu thập ở các tỉnh Thừa Thiên Huế, Quảng Nam, Tp. Hồ Chí Minh trong thời gian từ 2014 đến 2015; đợt 2, mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Khánh Hòa và Lâm Đồng trong thời gian từ 2018 đến 2019. Các mẫu rêu được thu thập vào cuối mùa mưa, theo vị trí địa lý và sự ảnh hưởng khác nhau từ các hoạt động của con người như khu vực trung tâm, vùng ven và vùng nông thôn hoặc miền núi.

Các khu vực nghiên cứu được trình bày ở Bảng 2. 1 bao gồm 12 khu vực thuộc 5 tỉnh. Trong 12 khu vực này, năm khu vực là trung tâm của các tỉnh bao gồm: Tp. Huế, Tp. Hội An, Tp. Đà Lạt, Tp. Nha Trang và Quận 1 (Tp. Hồ Chí Minh); năm khu vực là các xã thuộc vùng ven của thành phố bao gồm: xã Hương Thủy và xã Hương Trà; xã Xuân Thọ và xã Xuân Trường, thị xã Điện Bàn - là vùng đệm giữa vùng trung tâm đô thị và vùng nông thôn; hai khu vực còn lại là khu vực thuộc các huyện Phú Vang (nông thôn) và huyện Khánh Vĩnh (vùng núi). Bản đồ hiển thị vị trí mẫu rêu *Barbula indica* được thu thập ở các khu vực nghiên cứu (Hình 2.2).

Bảng 2.1. Thông tin về vị trí thu thập các mẫu rêu *Barbula indica*

STT	Tỉnh	Số lượng mẫu	Tên khu vực	Khoảng cách*	Tọa độ	
					Kinh độ Đông	Vĩ độ Bắc
1	Thừa Thiên Huế	8	Tp. Huế	2 km	107°32' - 107°36'	16°26' - 16°31'
		2	Xã Hương Thủy	4 km	107°39' - 107°41'	16°24' - 16°25'
		2	Xã Hương Trà	4 km	107°27' - 107°29'	16°31' - 16°32'
		5	Huyện Phú Vang	7 km	107°34' - 107°39'	16°30' - 16°33'
2	Quảng Nam	4	Tp. Hội An	3km	108°19' - 108°21'	15°53' - 15°54'
		3	Thị xã Điện Bàn	4 km	108°17' - 108°18'	15°52' - 15°54'
3	Khánh Hòa	4	Tp. Nha Trang	3 km	109°17' - 109°19'	12°18' - 12°24'
		2	Huyện Khánh Vĩnh	10km	108°64' - 108°91'	12°13' - 12°18'
4	Lâm Đồng	12	Tp. Đà Lạt	2 km	108°42' - 108°45'	11°94' - 11°97'
		2	Xã Xuân Thọ	4km	108°50' - 108°51'	11°94' - 11°95'
		2	Xã Xuân Trường	4 km	108°53' - 108°54'	11°88' - 11°90'
5	Tp. Hồ Chí Minh	6	Quận 1	3 km	106°40' - 106°42'	10°45' - 10°48'

*: khoảng cách giữa hai mẫu liên tiếp.



Hình 2.2. Bản đồ thu thập mẫu rêu *Barbula indica* tại các khu vực nghiên cứu

Tỉnh Thừa Thiên Huế là một tỉnh ven biển nằm ở dải hẹp của miền Trung Việt Nam, có tọa độ địa lý $16^{\circ}50'$ vĩ độ Bắc và $108^{\circ}20'$ kinh độ Đông và diện tích tự nhiên hơn 5.000km^2 . Khí hậu nhiệt đới gió mùa, có hai mùa chính: mùa nắng kéo dài từ tháng 5 đến tháng 9 với nhiệt độ trung bình 35°C , mùa mưa từ tháng 9 đến cuối tháng 3 năm sau - chịu ảnh hưởng gió mùa đông bắc nên thời gian này có mưa nhiều (lượng mưa trung bình 2700mm), nhiệt độ trung bình 20°C , trong đó từ tháng 10 – đến tháng 12 thường xảy ra lụt bão. Độ ẩm trong không khí trung bình hơn 85%. Thành phố Huế là đồng bằng thuộc vùng hạ lưu sông Hương và sông Bồ, có độ cao trung bình khoảng 3m – 4m so với mực nước biển và thường bị ngập lụt khi đầu nguồn của sông Hương (trên dãy Trường Sơn) xảy ra mưa vừa và lớn. Kinh tế chủ yếu du lịch, nông nghiệp, nhà máy công nghiệp nhỏ lẻ (Theo Địa chí Thừa Thiên Huế, 2005).

Tỉnh Quảng Nam có tọa độ ở $15^{\circ}33'$ vĩ độ Bắc và $108^{\circ}02'$ kinh độ Đông, nằm ở khu vực miền Trung Việt Nam, về phía Bắc giáp Tp. Đà Nẵng và cách thủ đô Hà Nội 820km, cách Tp. Hồ Chí Minh khoảng 900km về phía Nam theo đường Quốc lộ 1A. Quảng Nam nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới gió mùa, nhiệt độ trung bình năm trên 25°C , lượng mưa trung bình hàng năm đạt $2.000\text{mm} - 2.500\text{mm}$ tập trung vào 3 tháng mùa mưa (tháng 10, 11 và 12). Tổng diện tích tự nhiên của tỉnh hơn 10.000km^2 , với dân số gần 1,5 triệu người. Toàn tỉnh có 2 thành phố (Tam Kỳ, Hội An), 01 thị xã (Điện Bàn) và 15 huyện. Thành phố Hội An có diện tích là $61,48\text{km}^2$ và có dân số là gần 100.000 người, mật độ dân số đạt $1.604\text{người}/\text{km}^2$. Thị xã Điện Bàn có diện tích $214,28\text{km}^2$, dân số năm 2019 là khoảng 227.000 người, mật độ dân số đạt $1.057\text{người}/\text{km}^2$ (Nguồn: https://vi.wikipedia.org/wiki/Quảng_Nam).

Tỉnh Khánh Hòa có diện tích tự nhiên là 5.197km^2 , bờ biển dài hơn 200km và gần 200 hòn đảo lớn nhỏ cùng nhiều vịnh biển đẹp như Vân Phong, Nha Trang, Cam Ranh. Phần đất liền của tỉnh nằm kéo dài từ tọa độ địa lý

12°52' đến 11°42' vĩ độ Bắc và từ 108°40' đến 109°29' kinh độ Đông. Khí hậu nhiệt đới gió mùa, có 2 mùa rõ rệt mùa mưa (từ tháng 9 đến tháng 12) và mùa nắng (từ tháng 1 đến tháng 8) (Chu Viết Luân, 2004). Thành phố Nha Trang là thành phố ven biển có diện tích khoảng 251km², dân số hơn 300.000 người, mật độ dân số trung bình khoảng 1.062người/km²,.... Huyện Khánh Vĩnh với diện tích 1.165km², dân số khoảng 35.000 người, mật độ dân cư thấp, trung bình 33người/km². Địa hình chủ yếu đồi núi, có nhiều sông suối, khí hậu tương đối mát mẻ.

Tỉnh Lâm Đồng là một trong năm tỉnh thuộc khu vực Tây Nguyên có tọa độ địa lý từ 11°41' vĩ độ Bắc và 108°08' kinh độ Đông. Khí hậu nhiệt đới gió mùa và ảnh hưởng theo độ cao, do đó khí hậu chia làm hai mùa rõ rệt mùa mưa và mùa khô, khí hậu ôn hòa mát mẻ quanh năm với nhiệt độ trung bình 20°C, nhiệt độ cao nhất 25°C. Độ ẩm tương đối trung bình khoảng 85%. Tỉnh Lâm Đồng có 2 thành phố (Đà Lạt, Bảo Lộc) và 10 huyện. Kinh tế chủ yếu là du lịch và nông nghiệp. Thành phố Đà Lạt có diện tích 394,64km², có độ cao khoảng 1,500 mét so với mực nước biển. Địa hình Đà Lạt được phân thành hai dạng rõ rệt: địa hình núi và địa hình bình nguyên trên núi. Địa hình núi phân bố xung quanh vùng cao nguyên trung tâm thành phố. Các dãy núi cao khoảng 1.700 mét tạo thành một vành đai chắn gió che cho khu vực lòng chảo trung tâm thành phố Đà Lạt (Trần Sỹ Thứ, 2008).

Thành phố Hồ Chí Minh có tọa độ 10°46' vĩ độ Bắc và 106°40' kinh độ Đông, là thành phố trung tâm lớn nhất về dân số và quy mô đô thị hóa tại Việt Nam. Tp. Hồ Chí Minh trở thành một đầu mối giao thông của Việt Nam và Đông Nam Á, bao gồm cả đường sắt, đường thủy và hàng không. Khí hậu có hai mùa rõ rệt là mùa mưa (từ tháng 5 đến tháng 11 với khí hậu nóng ẩm, có lượng mưa nhiều, độ ẩm khoảng 80%) và mùa khô (từ tháng 12 đến tháng 4 năm sau với khí hậu khô, có lượng mưa ít), nhiệt độ trung bình khoảng 27°C.

Tp. Hồ Chí Minh đang đối diện với những vấn đề của một đô thị có mật độ dân số tăng nhanh. Trong nội ô thành phố, đường xá trở nên ùn tắc, hệ thống giao thông công cộng kém hiệu quả, môi trường thành phố đang bị ô nhiễm đặc biệt là ô nhiễm không khí, do lượng khí thải từ phương tiện giao thông lớn, các công trình xây dựng và công nghiệp sản xuất (Kiều Anh, 2008). Quận 1 có diện tích gần 8km², và dân số hơn 142.600 người, mật độ dân số hơn 18.470 người/km².

2.1.3. Phương pháp thu thập mẫu

Phương pháp thu thập mẫu được thực hiện tuân theo quy chuẩn của Chương trình ICP –Vegetation (Frontasyeva và Harmens, 2015). Khoảng cách phù hợp để thực hiện việc thu thập mẫu rêu là cách xa đường lớn khoảng 300 m và khoảng 100 m đối với đường nhỏ hoặc khu vực dân cư. Ưu tiên chọn những mẫu sinh trưởng ở trên thân cây, bờ tường, các mái nhà cũ (Hình 2.3). Để đảm bảo tính đại diện của vị trí các mẫu rêu, tại mỗi điểm lấy mẫu được thu gom trong khoảng diện tích 100 m × 100 m. Khoảng cách giữa hai mẫu gần nhất trong khoảng từ 2 km đến 10 km tùy từng vị trí của khu vực nghiên cứu. Mỗi mẫu rêu được đặt vào một túi nhựa và ghi chép cẩn thận các thông tin xung quanh khu vực nghiên cứu.



a) trên thân cây; b) trên bờ tường rào

Hình 2.3. Vị trí mẫu rêu được thu thập

2.2. Phương pháp xử lý mẫu

Trong nghiên cứu này các mẫu rêu được xử lý như sau:

Các mẫu rêu được thu thập ở Tp. Huế, NCS thực hiện xử lý mẫu theo hướng dẫn chung của ICP_Vegetation 2010 (Harmens, 2010). Quy trình này thực hiện với mục đích nghiên cứu khảo sát và sàng lọc một số loài rêu tự nhiên. Các bước xử lý mẫu được thực hiện như sau: chọn loài rêu sinh trưởng ở vị trí phù hợp (Hình 2.4.a), mẫu rêu sau khi được thu thập cần xử lý sạch để loại bỏ những tạp chất xung quanh như những loại cây cỏ hay sinh vật khác (Hình 2.4 b); sấy mẫu ở nhiệt độ phòng cho đến khi khối lượng mẫu không thay đổi (Hình 2.4 c).

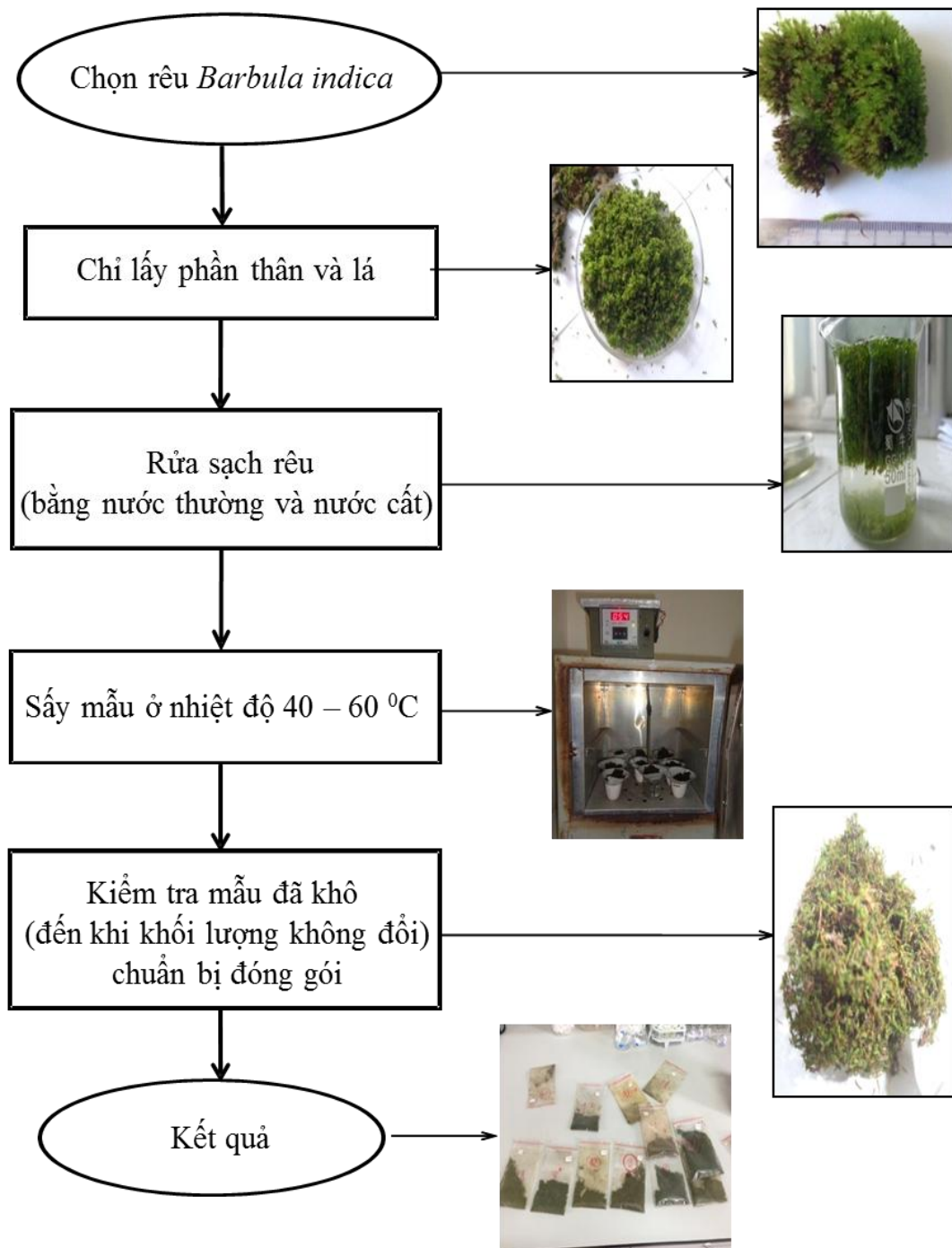


a) thu mẫu rêu; b) làm sạch; c) làm khô mẫu

Hình 2.4. Quy trình xử lý mẫu theo hướng dẫn ICP_Vegetation 2010

NCS thực hiện thu mẫu rêu *Barbula Indica* ở các khu vực nghiên cứu được trình bày trên Bảng 2.1. Quy trình xử lý mẫu rêu được thực hiện tuân thủ theo các bước được trình bày trên Hình 2.5. Trước tiên, cắt bỏ phần rễ chỉ lấy phần thân và lá của mẫu rêu. Tiếp theo, cần thực hiện thêm giai đoạn rửa sạch nhiều lần bằng nước thường để loại bỏ lớp đất bám trên bề mặt lá rêu. Mẫu rêu được ngâm bằng nước cất khoảng 30 phút. Sau đó, mẫu được sấy khô (bằng lò sấy) ở nhiệt độ từ 40°C đến 60°C cho đến khi khối lượng của mẫu rêu không thay đổi. Cuối cùng, mẫu được lưu trữ trong túi zip, mỗi mẫu rêu được đặt tên

và ghi chép vào nhật ký thu mẫu. Đây là quy trình xử lý mẫu phù hợp với rêu được thu thập ở Việt Nam.



Hình 2.5. Quy trình xử lý mẫu rêu *Barbula indica* được thu thập ở Việt Nam

2.3. Phân tích mẫu rêu bằng kỹ thuật INAA tại Viện Liên hiệp Nghiên cứu hạt nhân Dubna

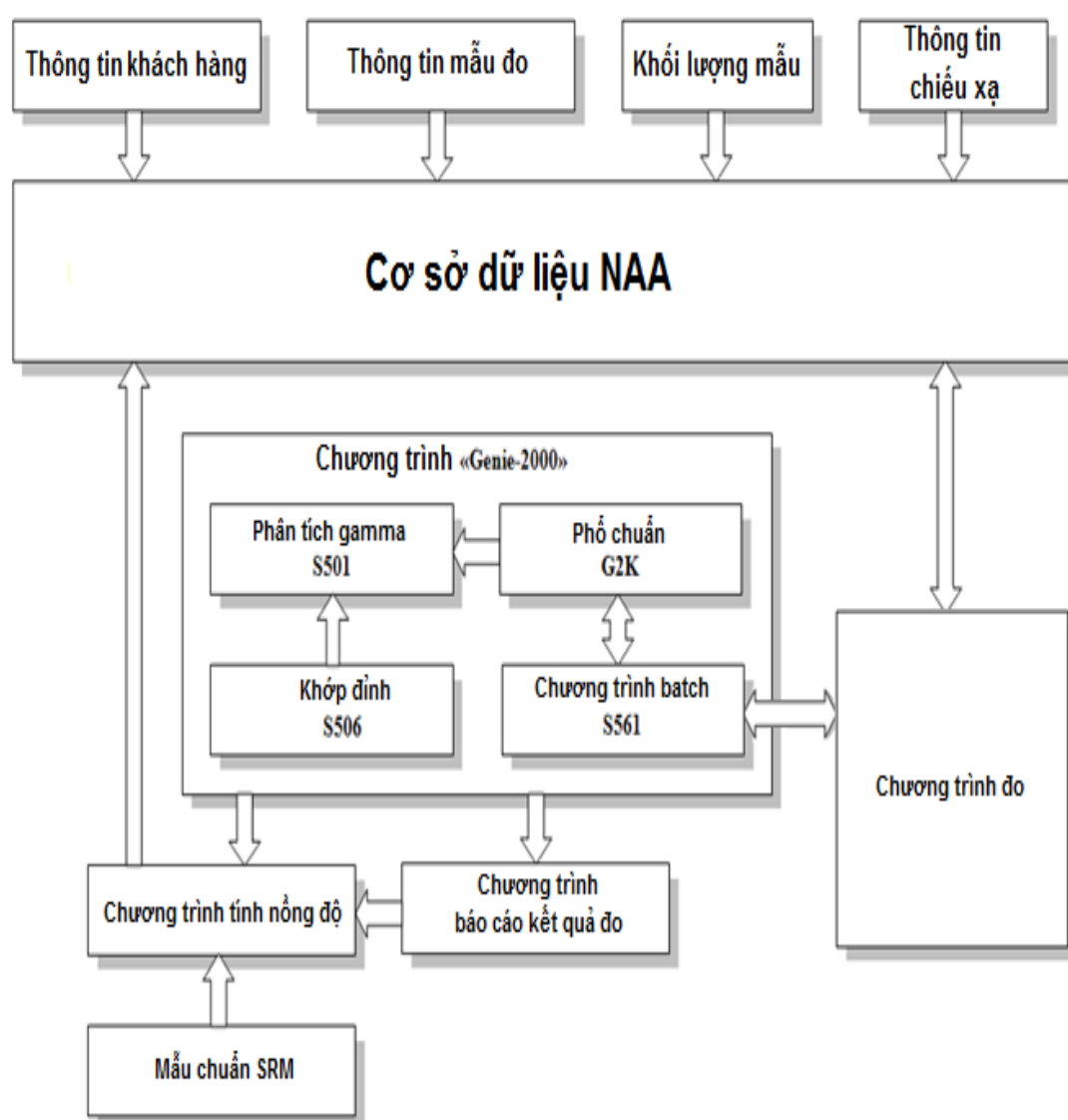
Kỹ thuật INAA tại Phòng thí nghiệm Ứng dụng vật lý neutron – JINR là một trong những kỹ thuật phân tích đa nguyên tố có độ tin cậy cao, được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như địa chất, sinh học, y học, khoa học môi trường và vật liệu ứng dụng trong nghiên cứu cả cơ bản và ứng dụng (Frontasyeva, 2011). Trong Chương trình ICP_Vegetation đã chọn kỹ thuật INAA là một trong những phương pháp phù hợp, để xác định hàm lượng các nguyên tố trong mẫu rêu cho mục đích nghiên cứu quan trắc môi trường không khí (Frontasyeva và Harmens, 2015).

Kỹ thuật INAA tại FLNP - JINR được xây dựng dựa trên kỹ thuật chuẩn tương đối. Kỹ thuật chuẩn tương đối dựa trên việc chiếu xạ đồng thời mẫu phân tích và mẫu chuẩn với cùng điều kiện chiếu, giá trị hàm lượng các nguyên tố trong mẫu chuẩn đã biết trước có chứng nhận (certified). Sau đó, phổ gamma được ghi nhận (đo) bằng phần mềm tự động ‘NAA Measurements’ và phân tích bằng phần mềm phân tích phổ Genie 2000 để xác định hoạt độ của hạt nhân có trong mẫu chuẩn và mẫu cần phân tích. Kết quả cuối cùng của NAA là hàm lượng các nguyên tố có trong mẫu cần phân tích - hàm lượng nguyên tố được tính từ phần mềm “**Concentration**” (Dmitriev và Pavlov, 2013).

Trong 10 năm trở lại đây, Phòng thí nghiệm Ứng dụng vật lý neutron có nhiều đề tài/dự án và chương trình hợp tác quốc tế, do đó số lượng mẫu cần phân tích lớn. Phòng thí nghiệm đã liên tục cải tiến và trang bị nhiều thiết bị tiên tiến có độ chính xác cao, xây dựng hệ thống quản lý cơ sở dữ liệu để thực hiện đồng bộ từ giai đoạn nhận mẫu cho đến kết quả hàm lượng nguyên tố của mẫu. Đặc biệt, hệ đo phổ kế gamma cũng đã được tự động hóa từ hệ thay chuyển mẫu tự động đến ghi nhận kết quả đo (Dmitriev, Pavlov và Frontasyeva, 2016).

2.3.1. Phần mềm quản lý cơ sở dữ liệu

Sơ đồ khối chương trình quản lý cơ sở dữ liệu được thể hiện trên Hình 2.6. Phần mềm quản lý cơ sở dữ liệu trong hệ phân tích INAA bao gồm: Các tập tin chứa thông tin nguồn gốc của mẫu, khối lượng mẫu, các thông tin loại chiếu xạ và chương trình ghi nhận phổ gamma của mẫu, kết quả đo phổ gamma, kết quả phân tích và tính toán hàm lượng các nguyên tố. Sau đó, kết quả mẫu đã phân tích được tổng hợp và chuyển lại cho khách hàng.



Hình 2.6. Sơ đồ khối chương trình quản lý cơ sở dữ liệu tại Phòng Ứng dụng vật lý neutron – JINR

2.3.2. Quy trình tạo mẫu rêu

Các thông tin của mẫu rêu cần phân tích được khai báo và lưu vào cơ sở dữ liệu NAA bao gồm nguồn gốc (quốc gia), vị trí (tọa độ), khối lượng, số nguyên tố cần xác định trong mẫu. Tiếp đó, quy trình tạo mẫu rêu trong kỹ thuật phân tích INAA được thực hiện tại phòng thí nghiệm REGATA – JINR theo các bước sau (Hình 2.7):

Bước 1: Cân mẫu với khối lượng khoảng 300mg/1mẫu, khối lượng mỗi mẫu được tự động lưu vào cơ sở dữ liệu và được sử dụng khi tính hàm lượng nguyên tố.

Bước 2: Cho mẫu vào khuôn để ép mẫu (nhựa teflon nguyên khối).

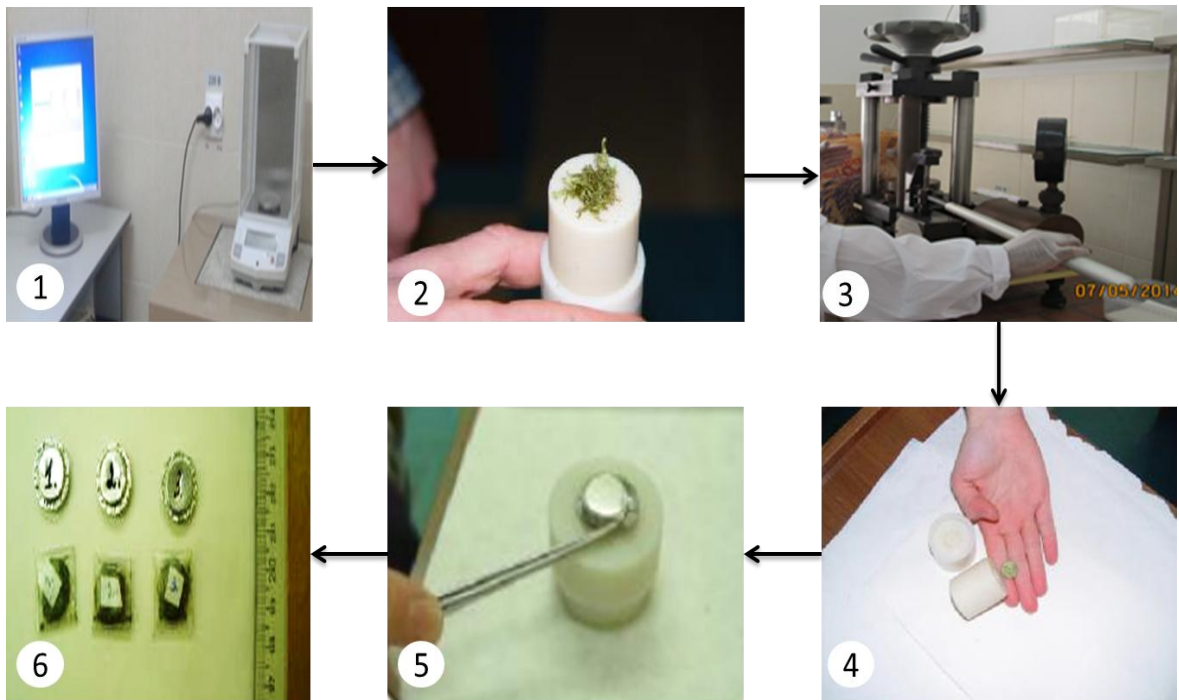
Bước 3: Ép mẫu thành viên với máy ép YL J – 20 TA.

Bước 4: Mẫu rêu sau khi ép có hình dạng tròn dẹt (đường kính 1cm).

Lưu ý: Để xác định các đồng vị có thời gian sống ngắn (SLI) – các mẫu được bọc trong túi nhựa, và đối với các đồng vị có thời gian sống dài (LLI) – bọc trong các nắp nhôm.

Bước 5: Các viên mẫu được bọc lại và hàn kín theo quy định của từng loại chiếu xạ.

Bước 6: Kiểm tra thông tin mẫu và kí hiệu lên bọc từng mẫu (trùng khớp với cơ sở dữ liệu đã lưu) và nhập mẫu vào tủ lưu trữ chờ chuyển vào phòng chiếu xạ REGATA để thực hiện quy trình kích hoạt neutron.



Hình 2.7. Quy trình tạo mẫu rêu trong phân tích INAA tại JINR

2.3.3. Kỹ thuật chiếu xạ

Phòng chiếu xạ REGATA đã thiết kế hai kênh 1, 2 để chiếu xạ mẫu sinh học và môi trường nói chung cũng như mẫu rêu nói riêng, được nối với hệ thống ống vận chuyển bằng khí nén với chiều dài từ 50 m đến 60 m, thời gian chuyển từ 3s đến 20s, áp suất không khí từ 3 bar đến 7 bar. Các mẫu được đặt vào ống chứa mẫu (container) có hình dạng viên nang theo thứ tự đã được quản lý trên cơ sở dữ liệu. Thể tích bên trong các ống đựng mẫu từ 3,5 cm³ đến 5,5 cm³ (Ø 16 mm, H: 22 mm – 35 mm). Các vật liệu để chứa mẫu chiếu xạ gồm polyetilen, nhôm, titan, teflon.

Kênh 1 được sử dụng để kích hoạt các đồng vị có thời gian sống dài, container đựng mẫu được sử dụng bằng vật liệu nhôm. Kênh 2 được ứng dụng để kích hoạt các đồng vị có thời gian sống ngắn, container đựng mẫu được sử dụng bằng vật liệu polyethylen. Các mẫu rêu được kích hoạt với thời gian chiếu, rửa mẫu và đo phổ gamma để xác định các nguyên tố trong mẫu được trình bày ở Bảng 2.2 (Frontasyeva và Pavlov, 2000).

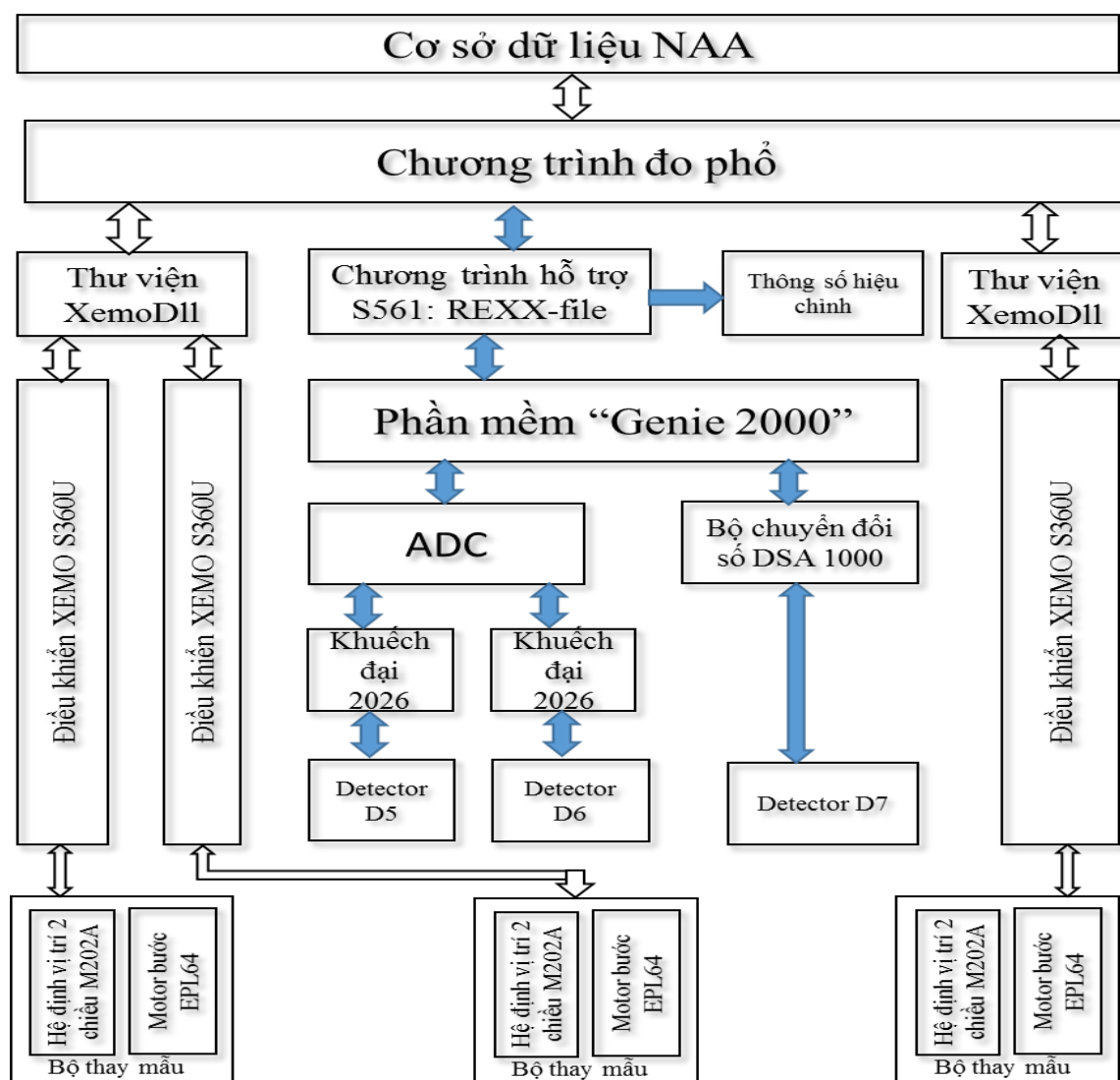
Bảng 2.2. Thời gian hoạt động các chế độ chiếu – rã – đo cho mẫu trên kênh chiếu xạ REGATA

Loại	Thời gian chiếu	Thời gian rã	Thời gian đo	Các nguyên tố có thể xác định được
Chiếu ngắn (Kênh 2)	3 phút	3 phút	15 phút	U, Dy, Ti, Mg, Al, Na, V, Al, Mn, Cl, Ca
				Sm, Mo, Lu, Np, Gd, Yb, Au, Nd,
		4 ngày	30 phút	Ba, Cd, As, ¹²² Sb, Ga, W, Br, Na, K, La
Chiếu dài (Kênh 1)	3 - 4 ngày			Tm, Gd, Ce, Yb, Se, Hg, Pa, Cr,
		20 ngày	90 phút	Hf, Ba, Sr, Nd, Ag, Zr, Nb, Cs, Co, Tb, Sc, Rb, Fe, Zn, Ta, ¹²⁴ Sb, Y

Phương pháp chuẩn tương đối được áp dụng để tính hàm lượng các nguyên tố có trong mẫu rêu. Do đó trong kỹ thuật chiếu xạ dài mẫu rêu được chiếu đồng thời với mẫu chuẩn bằng cách sắp xếp các mẫu chuẩn theo các vị trí đầu – giữa – cuối trong một container đóng mẫu (chiếu dài).

2.3.4. Quy trình đo phổ gamma

Để đáp ứng số lượng mẫu cần phân tích lớn (hàng ngàn mẫu), Phòng thí nghiệm Ứng dụng vật lý neutron – FLNF – JINR đã thiết kế ba hệ đo phổ gamma D5, D6 và D7 (đặt tại phòng REGATA), được điều khiển tự động và quản lý trên cơ sở dữ liệu (NAA database) (Hình 2.8) (Dmitriev, Pavlov và Frontasyeva, 2016). Ứng dụng phần mềm Visual Basic để thiết lập quá trình đo của hệ phổ kế và tự động trao đổi thông tin với cơ sở dữ liệu để cung cấp các thông số của hệ đo. Sử dụng thư viện Xemo S360U để điều khiển bộ gắp mẫu. Phần mềm Genie 2000 được sử dụng để ghi nhận và xử lý phổ gamma.

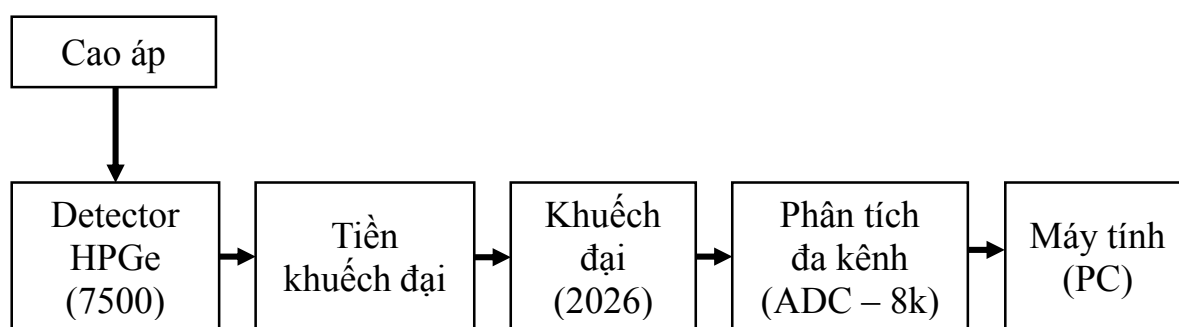


Hình 2.8. Sơ đồ điều khiển và quản lý hệ đo phổ gamma ở phòng REGATA

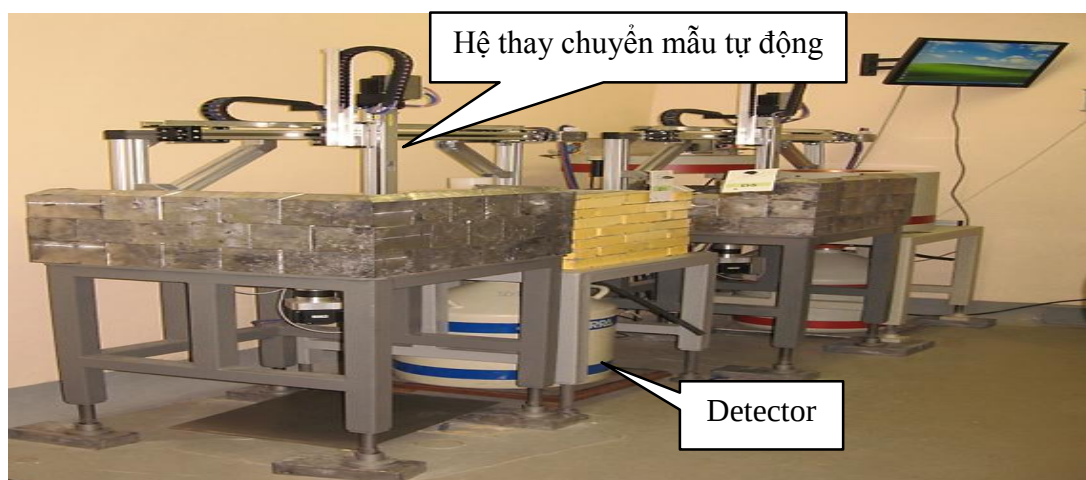
Trong quá trình đo chú ý các kí hiệu của hộp mẫu phải trùng khớp với sổ ghi chép và cơ sở dữ liệu. Danh sách các mẫu đều được cập nhật thông tin trên cơ sở dữ liệu và được xếp lên đĩa theo thứ tự.

2.3.4.1. Một hệ phổ kế gamma tiêu biểu tại phòng REGATA

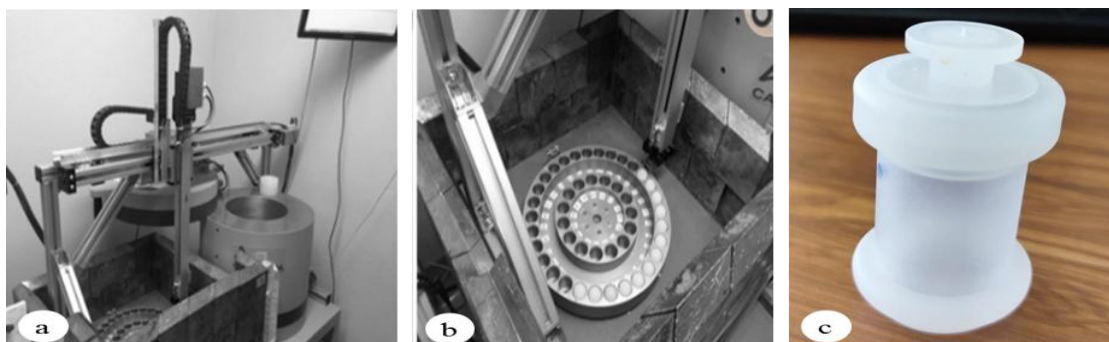
Sơ đồ khối của hệ đo phổ kế gamma và hình ảnh hệ phổ kế D5 tại phòng REGATA – FLNF – JINR được trình bày lần lượt ở Hình 2.9 và Hình 2.10. Các thiết bị detector và khối điện tử chức năng được mua của hãng Canberra – Mỹ (Dmitriev, Pavlov và Frontasyeva, 2016).



Hình 2.9. Sơ đồ khối hệ phổ kế D5 ở phòng chiếu xạ REGATA



Hình 2.10. Hình ảnh hệ phổ kế D5 được bố trí tại phòng REGATA



Hình 2.11. Hệ chuyển thay mẫu tự động

Khối detector và tiền khuếch đại

Trong hệ đo sử dụng detector bán dẫn siêu tinh khiết loại HPGe và tiền khuếch đại được thiết kế trong cùng một khối model 7500, với độ phân giải năng lượng 1,89 keV tại đỉnh 1332,5 keV của ^{60}Co và hiệu suất ghi tương đối đạt 40%. Tiền khuếch đại được đặt ngay dưới tinh thể của detector và khối này hoạt động với nguồn cao áp 5 kV DC.

Trước hệ đo phổ kế gamma được xây dựng một hệ thay chuyển đổi mẫu bán tự động với độ chính xác định vị có thể đạt 0,1 mm. Hệ chuyển mẫu trình bày ở Hình 2.11 (Dmitriev, Pavlov và Frontasyeva, 2016) bao gồm (a) cánh tay gấp mẫu (M202A), (b) một đĩa lớn có 45 ô, (c) hộp đựng mẫu sử dụng trong quy trình đo phổ gamma. Trên mỗi hệ chuyển đổi mẫu được trang bị một máy quay (camera) để theo dõi và lưu ảnh trong quá trình thực hiện đặt mẫu vào hệ đo, việc này cũng để tránh sai sót trong quá trình đặt mẫu vào đĩa.

Khối khuếch đại và khối chuyển đổi tín hiệu tương tự sang số (ADC):

Khối khuếch đại phổ sử dụng model 2026 được gắn vào NIM, với nhiệm vụ nhận tín hiệu xung từ khối tiền khuếch đại và khuếch đại biên độ của xung có giá trị nằm trong khoảng từ 0V đến 10V, hiệu chỉnh dạng phổ lỗi ra đơn cực là dạng Gauss, thời gian tạo xung 6 μ s. Lỗi ra khối khuếch đại nối với khối ADC 8 K.

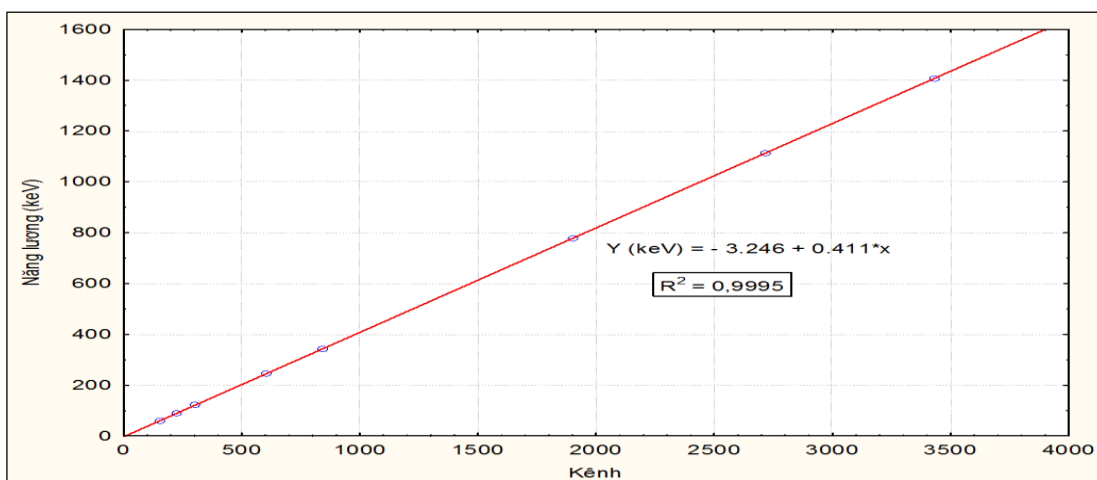
Buồng chì: Gồm các khối chì có kích thước 20cm x 10cm x 10cm được đặt xung quanh detector của hệ đo phổ kế và khu vực buồng đặt mẫu đã chiếu xạ, để giảm bớt phong bức xạ do các đồng vị phóng xạ tự nhiên và nhân tạo tồn tại trong môi trường phòng đo phổ kế.

Đường chuẩn năng lượng và đường cong hiệu suất ghi của hệ đo phổ kế gamma D5:

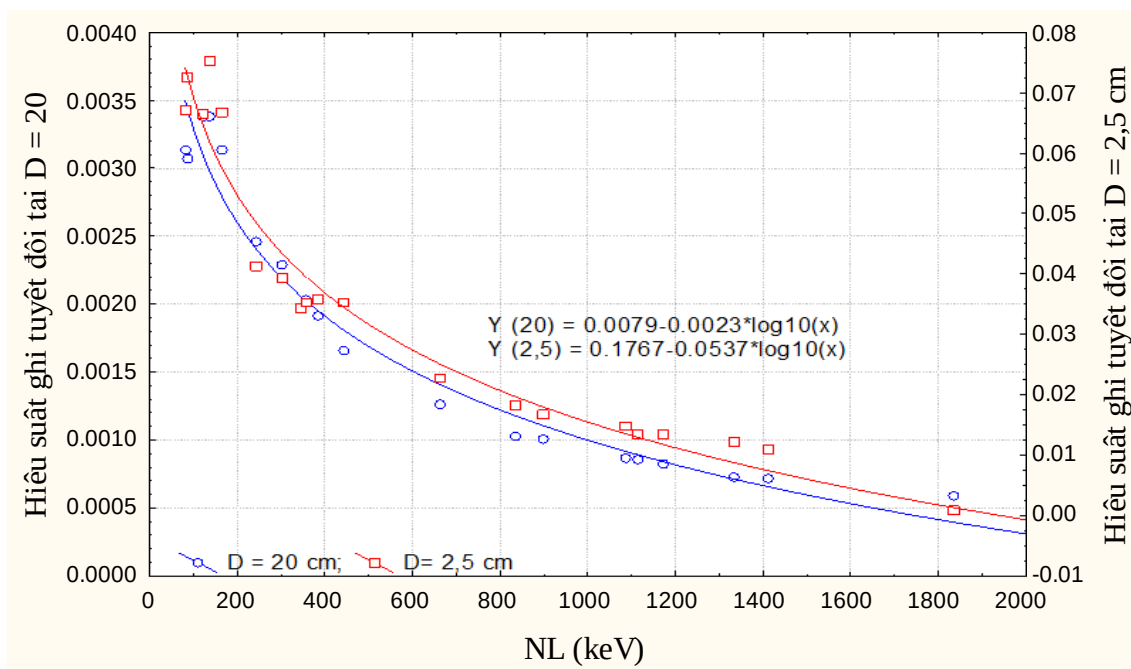
Trước khi đưa hệ đo phổ kế gamma vào sử dụng cần thực hiện xây dựng đường chuẩn năng lượng để xác định số kênh của máy phân tích biên độ đa kênh (MCA) với mức năng lượng tia gamma phát ra. Đồng thời, để xác định hàm lượng các nguyên tố trong mẫu cần phân tích theo phương pháp phổ gamma, cần biết hiệu suất ghi detector ứng với vạch hấp toàn phần của bức xạ gamma đặc trưng.

Nhóm kỹ thuật chiếu xạ đã thực hiện chuẩn năng lượng và xây dựng đường cong hiệu suất ghi đối với mỗi hệ đo phổ kế gamma bằng bộ nguồn

chuẩn (^{241}Am , ^{109}Cd , ^{57}Co , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{152}Eu) của phòng thí nghiệm. Các giá trị hiệu chuẩn được trích xuất trên cơ sở dữ liệu bằng phần mềm Genie 2000. Đường chuẩn năng lượng và đường cong hiệu suất ghi tiêu biểu của hệ đo phổ kế gamma D5 được hiển thị trên Hình 2.12 và Hình 2.13 bằng phần mềm Statistica 8.0.



Hình 2.12. Đường chuẩn năng lượng của phổ kế D5 (sử dụng detector HPGe)



Hình 2.13. Đường cong hiệu suất ghi của hệ phổ kế gamma D5 sử dụng detector HPGe (7500) ở các vị trí đặt mẫu so với đầu dò D = 20 cm (đường màu xanh) và D = 2,5 cm (đường màu đỏ)

2.3.4.2. Quy trình thực hiện đo

Trước khi thực hiện đo phổ gamma của mẫu rêu, những thông số cần thiết như đường chuẩn năng lượng, hiệu suất ghi, các hệ số hiệu chỉnh của mỗi hệ đo được cập nhật vào cơ sở dữ liệu của phòng thí nghiệm Ứng dụng vật lý neutron – FLNF – JINR.

Quá trình đo phổ gamma được điều khiển bằng phần mềm tự động ‘NAA Measurements’ và hiển thị bằng phần mềm Genie 2000. Trong quá trình đo phổ những thông tin cần thiết thường xuyên được cập nhật cho đến khi kết thúc thời gian đo. Chương trình tự động truy cập các tệp chứa thông tin của hệ đo như hiệu suất ghi và hiệu chuẩn năng lượng theo vị trí tương ứng với vị trí đã đặt mẫu đo và ghi lại các hiệu chuẩn trong quang phổ. Khi kết thúc phép đo phổ, chương trình sẽ lưu trữ phổ vào đĩa cứng của máy tính (PC) và tệp (file) của phổ đo được chuyển vào cơ sở dữ liệu NAA. Sau khi kết thúc quy trình đo một mẫu, hệ thống điều khiển thực hiện trả mẫu đã đo về lại vị trí cũ và thực hiện quy trình chuyển các mẫu ở ô tiếp đến vị trí đặt mẫu trên detector, quá trình thực hiện cho đến khi hết mẫu trên đĩa.

Một tập phổ được lưu lại trên cơ sở dữ liệu sau khi đã đo hết các mẫu cần phân tích. Tên của tập phổ được đặt: Mã lô (quốc gia) và mẫu cần đo, kiểu đo, thời gian đầu chiếu xạ, thời gian kết thúc chiếu xạ, khối lượng của mẫu, vị trí đặt mẫu trên detector và tên của người làm thí nghiệm. Cụ thể, tập mẫu rêu Việt Nam đã được chiếu xạ và đo phổ gamma được trả về tập tin “VN-04-19-79” thể hiện các thông tin cụ thể các mẫu như sau: kí hiệu ‘VN’ là Việt Nam, ‘04’ thực hiện 4 loại chiếu xạ và đo là ngắn (SLI) 1, 2 và dài (LLI 1, 2), số ‘19’ là thời gian chiếu xạ mẫu năm 2019, ‘79’ là số lô mẫu. Các kí hiệu SLI và LLI tương ứng là mẫu được chiếu xạ và đo để xác định các nguyên tố có thời gian sống ngắn và sống dài. Mã file phổ “5006289” gồm số ‘5’ đầu tiên có nghĩa là mẫu được đo trên detector số 5, tiếp đến số ‘0’ kí hiệu mẫu được thực hiện

chiếu xạ và đo để xác định các đồng vị có thời gian sống ngắn (SLI), ‘06289’ là kí hiệu của mẫu.

2.3.5. Phân tích phổ gamma

Trong nghiên cứu này NCS thực hiện phân tích phổ gamma bằng phần mềm Genie 2000 theo các bước như sau: xác định vị trí đỉnh (Peak locate) bằng phương trình vi phân bậc hai không xác định. Vùng đỉnh (Peak area) được xác định bằng hàm khớp bình phương tối thiểu phi tuyến, trong chương trình có hỗ trợ hiệu chỉnh vị trí “cursor” để xác định vùng đỉnh tối ưu. Độ lớn chính xác của đỉnh gamma (số đếm do hệ phổ kế gamma ghi nhận được) được xác định sau khi vùng đỉnh phổ đã trừ đi phổ nền (background). Các ảnh hưởng từ hệ đo (hiệu suất ghi ở các vị trí đặt mẫu khác nhau), từ đỉnh phổ gần hoặc trùng nhau, từ chuỗi phân rã hạt nhân mẹ - con, giới hạn phát hiện hoạt độ tối thiểu (MDA – minimum detectable activity) cũng đã được hiệu chỉnh phù hợp. Kết quả của xử lý phổ được lưu trữ thành một tệp (*.RPT), chứa các thông tin sau: xác định hạt nhân theo đỉnh năng lượng, độ tin cậy, giá trị hoạt độ, giá trị sai số hoạt độ của từng hạt nhân được ghi nhận trong phổ gamma. Các giá trị trong tệp tin này được sử dụng để tính hàm lượng các nguyên tố trong mẫu cần phân tích bằng phần mềm “**Concentration**”.

2.3.6. Xác định hàm lượng nguyên tố

Phần mềm “**Concentration**” tính hàm lượng nguyên tố có trong mẫu cần phân tích bằng kỹ thuật INAA tại phòng thí nghiệm Ứng dụng vật lý neutron - FLNP - JINR được xây dựng dựa trên phương pháp chuẩn tương đối. Phần mềm có tính đến sự khác biệt về thông lượng chùm neutron trong quá trình chiếu xạ của mẫu cần phân tích và chất chuẩn tại các thời điểm khác nhau hoặc vị trí khác nhau trong kênh chiếu xạ. Phần mềm này sử dụng các giá trị hoạt độ đồng vị của các mẫu, mẫu chuẩn và monitor trong các tệp đầu ra của kết quả phân tích phổ bằng phần mềm Genie 2000 (file.RPT) và hoạt động dựa vào tệp

“table_nuclides.txt”. Tập này chứa danh sách các đồng vị được phát hiện và loại phổ đã được đo (theo các loại chiếu xạ) để xác định đồng vị. Kết quả nhận dạng đồng vị trong phép đo tốt nhất được xác định được đánh giá vào các giá trị sai số thấp nhất và cường độ cao nhất. Ngoài ra, phần mềm có thể phát hiện lỗi của kết quả phân tích (Dmitriev và Pavlov, 2013).

2.3.6.1. Quy trình xác định chọn mẫu chuẩn

Quy trình xác định chọn mẫu chuẩn cho nguyên tố được thực hiện đo trên cùng một hệ phổ kế gamma được trình bày trên Hình 2.14.

Đầu tiên: Hoạt độ đồng vị của các mẫu chuẩn được hiệu chỉnh dựa trên thông số của monitor theo công thức (2.1).

$$A_{chuẩn (hiệu chỉnh)} = \frac{A_{chuẩn} \cdot A_{monitor, chuẩn cơ sở}}{A_{monitor, chuẩn}} \quad (2.1)$$

Sai số tương đối trong mẫu chuẩn được xác định theo công thức (2.2):

$$\sigma_{chuẩn (hiệu chỉnh)} = 100 \cdot \frac{\Delta A_{chuẩn}}{A_{chuẩn}} \quad (2.2)$$

Trong đó: $\Delta A_{chuẩn}$: sai số hoạt độ đồng vị trong mẫu chuẩn

Giá trị hàm lượng của đồng vị sau khi đã hiệu chỉnh trong các mẫu chuẩn theo công thức (2.3) và giá trị sai số được tính theo công thức truyền sai số.

$$C_{chuẩn (GSS)} = \frac{C_{chuẩn(công bố)} \cdot A_{chuẩn(hiệu chỉnh)}}{A_{GSS}} \quad (2.3)$$

Trong đó:

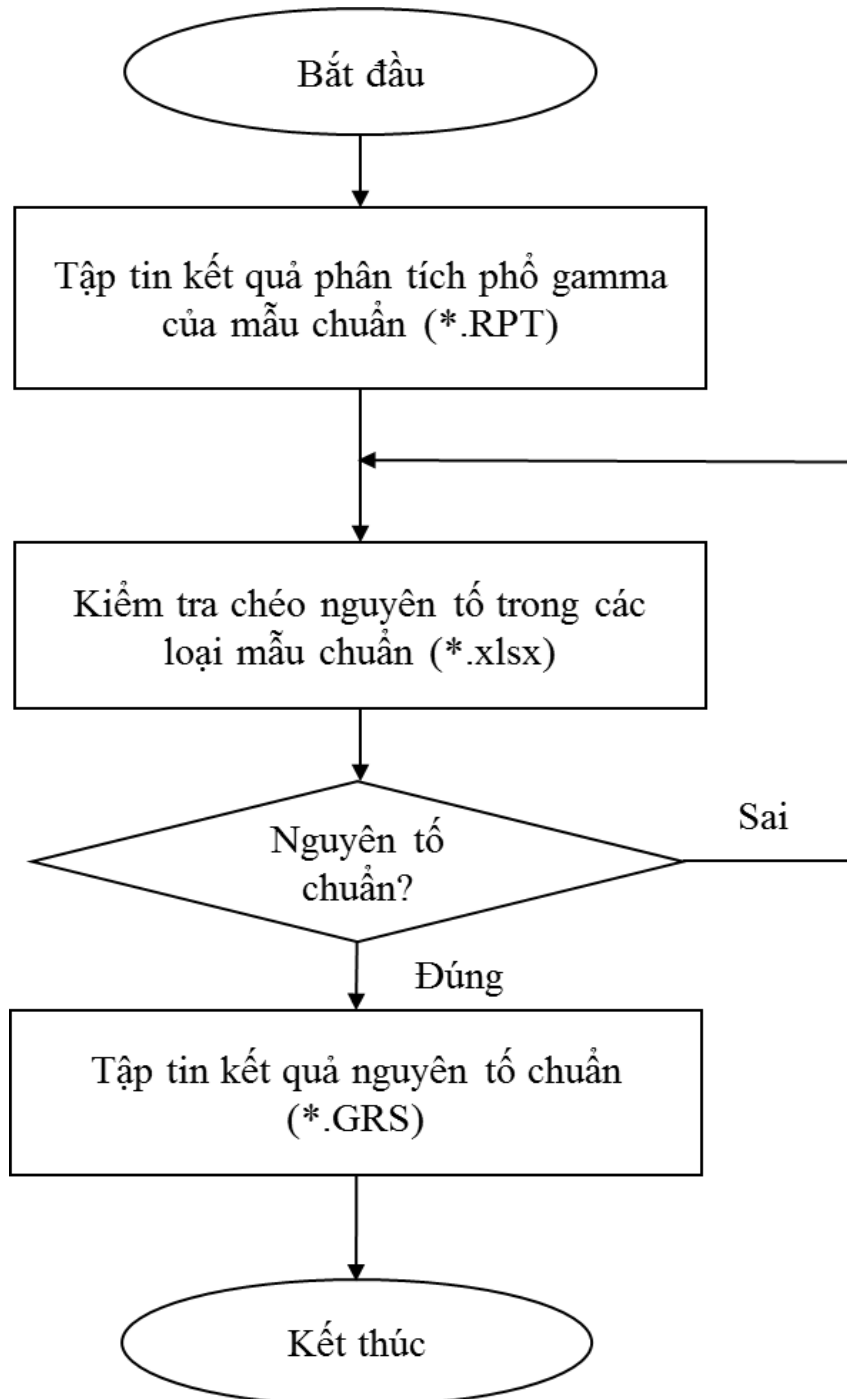
$C_{chuẩn (GSS)}$: hàm lượng nguyên tố trong mẫu chuẩn được tính từ nhóm chuẩn

$C_{chuẩn(công bố)}$: hàm lượng nguyên tố trong mẫu chuẩn được công bố

A_{GSS} : Hoạt độ đồng vị trong nhóm mẫu chuẩn.

Sau đó, người phân tích kiểm tra chéo kết quả giữa các mẫu chuẩn (*.xlsx) và xác định chọn chất chuẩn. Kết quả kiểm tra chéo các giá trị tương ứng trên các hệ đo là cơ sở để xác định chất chuẩn cho đồng vị nguyên tố. Kết quả các

giá trị chuẩn (hàm lượng và sai số tương đối) được gán với giá trị đã công bố (certified). Tập kết quả hàm lượng đồng vị các nguyên tố chuẩn (tên loại chiếu xạ *.GRS) được sử dụng để tính hàm lượng các nguyên tố trong mẫu rêu.



Hình 2.14. Quy trình tính hàm lượng mẫu chuẩn được đo trên cùng một hệ phổ kế gamma

Cụ thể trong nghiên cứu này các mẫu chuẩn được sử dụng là 1632c (Trace elements in coal), 2709a (San Joaquin soil) và BCR2 (Basalt, Columbia River). Bảng 2.3 trình bày các giá trị của đồng vị nguyên tố Na trong ba mẫu chuẩn gồm 1632c, 2709a và BCR2 được đo trên hệ phổ kế gamma D5; kết quả hàm lượng đồng vị Na trong chất chuẩn BCR2 được chọn là giá trị hàm lượng nguyên tố Na chuẩn.

Bảng 2.3. Kết quả hàm lượng đồng vị Na trong ba mẫu chuẩn 1632c, 2709a và BCR2 đo trên hệ phổ kế gamma D5

A	B	Na-24					
		C	D	E	F	G	H
Tên file	Tên mẫu chuẩn	Hàm lượng phân tích (mg/kg)	Hàm lượng theo công bố (mg/kg)	Sai số (phân tích) (%)	Sai số (theo công bố) (%)	Sai khác (%)	χ^2
5107801.RPT	1632c	354,76	298,8	4,2	1,6	18,7	10,5
5107802.RPT	2709a	12037,104	12200	4,1	2,5	-1,3	2,2
5107803.RPT	BCR2	23400	23400	4,1	3,4	0	0

Trong tệp nhóm chuẩn được thực hiện tuần tự từ đồng vị của nguyên tố Na đến U. Kết quả tập tin chứa tập mẫu chuẩn cho tất cả các nguyên tố trong kết quả chiếu xạ dài 1 (LLI 1) và đo trên detector số 5 (tên file 5DJI1.GRS) (Hình 2.15). Cụ thể cột 1 là tên mẫu chuẩn, cột 2 là tên đồng vị của nguyên tố, cột 3 là khối lượng mẫu chuẩn được phân tích, cột 4 là giá trị hoạt độ trên khối lượng mẫu chuẩn phân tích, cột 5 sai số tương đối, cột 6 là hàm lượng nguyên tố (mg/kg), cột 7 sai số theo tài liệu công bố.

5DJI1.GRS - Not						
File Edit Format View Help						
Сводная таблица активностей стандартных образцов: 5107801.RPT;5107802.RPT;5107803.RPT;						
имя образца	нуклид	достав. идент.	средневзвешен. активность, uCi/gram	погр., %	концентр., mg/kg	погреш., %
①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
BCR2	NA-24	0.772	7.34E+02	1.56	2.34E+04	3.40
BCR2	K-42	0.683	7.88E+01	5.82	1.49E+04	2.70
2709a	SC-46	0.999	6.37E+00	1.73	1.11E+01	1.00
BCR2	FE-59	0.964	1.53E+01	3.15	9.65E+04	1.60
2709a	ZN-65	0.997	3.70E+00	5.48	1.03E+02	3.90
BCR2	GA-72	0.469	8.36E+00	6.11	2.30E+01	8.70
2709a	AS-76	0.907	1.80E+01	1.85	1.05E+01	2.90
1632c	BR-82	0.954	1.11E+01	0.68	1.87E+01	2.10
BCR2	RB-86	0.992	9.83E+00	11.80	4.80E+01	4.20
BCR2	MO-99	0.984	1.16E+01	2.12	2.48E+02	6.90
2709a	SB-122	0.979	2.66E+00	1.64	1.50E+00	3.90
2709a	SB-124	0.887	1.29E+00	3.89	1.50E+00	3.90
2709a	BA-131	0.996	3.18E+00	1.49	9.79E+02	2.90
2709a	CS-134	0.959	2.65E+01	1.81	5.00E+00	2.00
2709a	LA-140	0.964	3.63E+00	1.13	2.17E+01	1.80
BCR2	ND-147	0.963	5.37E-01	9.18	2.80E+01	7.10
1632c	SM-153	0.972	9.74E+00	5.71	1.08E+00	2.60
BCR2	TB-160	0.949	5.27E+00	1.32	1.07E+00	30.00
BCR2	YB-175	0.993	7.27E-01	13.27	3.50E+00	5.70
BCR2	LU-177	0.898	3.32E-01	8.84	5.10E-01	30.00
2709a	TA-182	0.962	4.69E+00	2.83	7.00E-01	30.00
2709a	PA-233	0.947	8.48E+00	1.69	1.09E+01	1.80
2709a	NP-239	0.971	7.20E+00	1.58	3.15E+00	1.60

Ghi chú: file được trích xuất theo phiên bản tiếng nga, kí hiệu DJI – loại chiếu xạ dài (LLI)

Hình 2.15. Kết quả hàm lượng đồng vị các nguyên tố (chiếu xạ dài 1) trong các mẫu chuẩn được đo trên cùng hệ phổ kế D5 (5DJI1*.GRS)

Các mẫu được thực hiện đo phổ gamma trên hai hệ phổ kế gamma D5 và D7, do đó giá trị hàm lượng của đồng vị theo mẫu chuẩn được thực hiện kiểm tra (để đồng nhất 1 đồng vị của nguyên tố chuẩn chọn trong 1 loại mẫu chuẩn). Bảng 2.4 cho thấy giá trị đồng vị của nguyên tố Na được chọn trong chất chuẩn BCR2 trên cả hệ phổ kế D5 và D7. Kết quả kiểm tra chéo các giá trị tương ứng trên hai hệ phổ kế gamma D5 và D7 đã xác định được chất chuẩn BCR2 cho đồng vị nguyên tố Na.

Bảng 2.4. Kết quả hàm lượng nguyên tố Na trong ba mẫu chuẩn 1632c, 2709a và BCR2 đo trên hệ phổ kế gamma D5 và D7

		Na-24					
A	B	C	D	E	F	G	H
Tên file	Tên mẫu chuẩn	Hàm lượng phân tích (mg/kg)	Hàm lượng theo công bố (mg/kg)	Sai số (phân tích) (%)	Sai số (theo công bố) (%)	Sai khác (%)	χ^2
5107801.RPT	1632c	354,76	298,8	4,2	1,6	18,7	10,5
5107802.RPT	2709a	12037,104	12200	4,1	2,5	-1,3	2,2
5107803.RPT	BCR2	23400	23400	4,1	3,4	0	0
7107801.RPT	1632c	348,205	298,8	4,4	1,6	16,5	8,2
7107802.RPT	2709a	11954,237	12200	4,2	2,5	-2	5
7107803.RPT	BCR2	23400	23400	4,2	3,4	0	0

Sau khi các giá trị của đồng vị của các nguyên tố được xác định, kết quả ghi lại thành một bảng chuẩn duy nhất để thuận tiện việc đánh giá. Nhóm chất chuẩn cuối cùng được tạo ra với giá trị hàm lượng đồng vị của nguyên tố đã tính đúng bằng hàm lượng nguyên tố theo công bố với độ chính xác $\pm 2\sigma_{\text{cal.GSS}}$

2.3.6.2. Quy trình xác định hàm lượng nguyên tố trong mẫu cần phân tích

Phần mềm tính hàm lượng nguyên tố trong mẫu cần phân tích có tính đến sự khác biệt về thông lượng chùm neutron trong quá trình chiếu xạ của mẫu cần phân tích và mẫu chuẩn tại các thời điểm khác nhau hoặc vị trí khác nhau trong kênh chiếu xạ. Hàm lượng nguyên tố trong mẫu cần phân tích được tính theo công thức (2.4)

$$C_{mẫu} = \frac{C_{chuẩn(công\ bố)} \cdot A_{mẫu} \cdot A_{monitor,chuẩn}}{A_{Gss} \cdot A_{monitor,mẫu}} \quad (2.4)$$

Trong đó:

$A_{mẫu}$: hoạt độ đồng vị của mẫu cần phân tích

$A_{monitor,mẫu}$: hoạt độ của monitor của mẫu đã phân tích

Hàm lượng nhỏ nhất của nguyên tố phát hiện được (MDC: Minimum detectable concentration) được tính theo công thức (2.5):

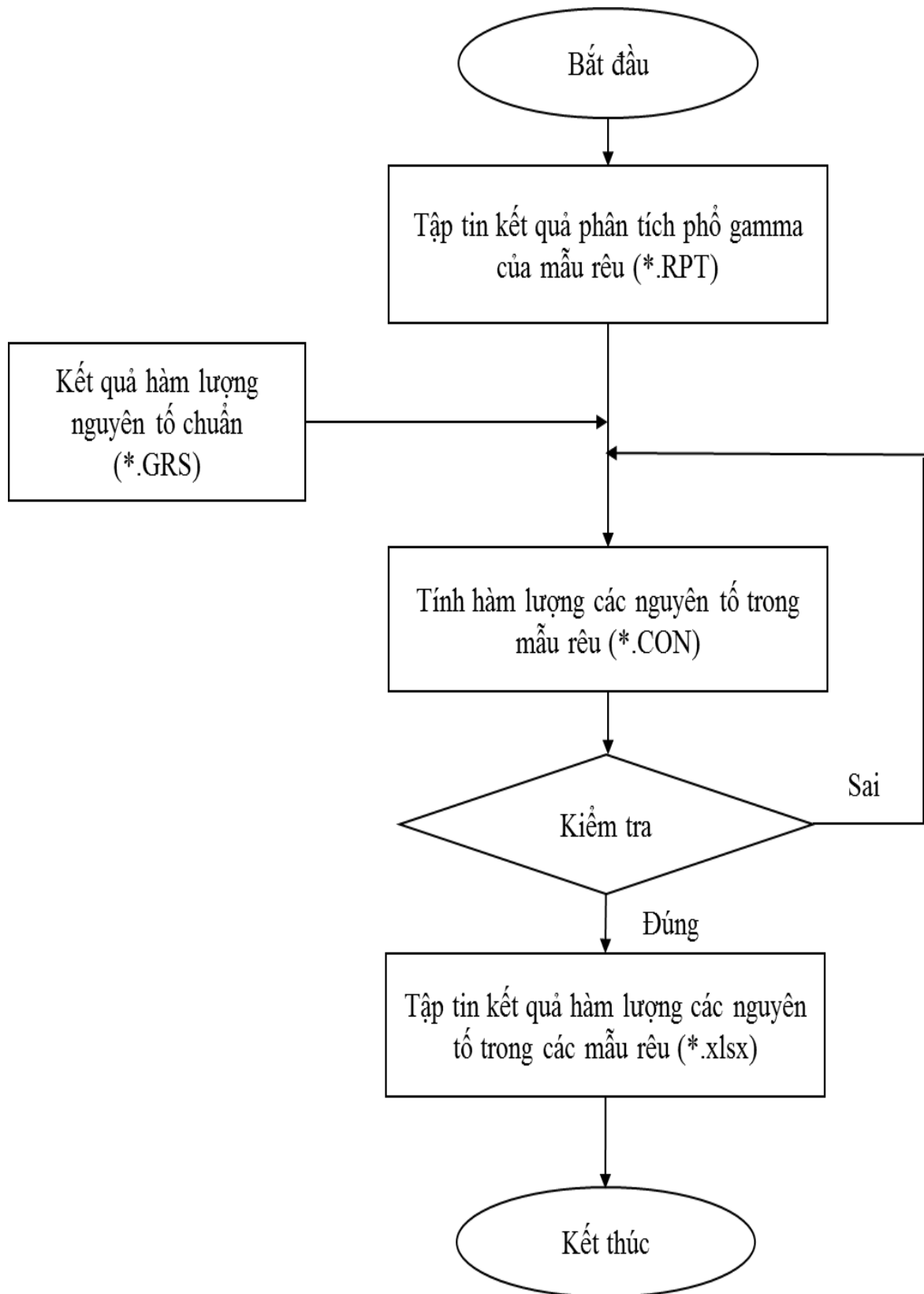
$$C_{MDC,mẫu} = C_{chuẩn\ (công\ bố)} \cdot \frac{A_{MDA,mẫu} \cdot A_{monitor,chuẩn}}{A_{Gss} \cdot A_{monitor,mẫu}} \quad (2.5)$$

Trong đó:

$A_{MDA,mẫu}$: hoạt độ nhỏ nhất của đồng vị phát hiện được trong mẫu cần phân tích ($\mu\text{Ci/g}$).

Giá trị sai số tương đối của mẫu được tính theo công thức truyền sai số.

Quy trình thực hiện tính hàm lượng các nguyên tố trong mẫu cần phân tích theo từng loại chiếu xạ được trình bày trên Hình 2.16. Trong quy trình này, trước tiên kiểm tra lại độ chính xác các thông số trong tập tin kết quả phân tích phổ gamma của mẫu rêu. Tiếp theo thực hiện tính hàm lượng các nguyên tố của mẫu rêu (*.CON). Kiểm tra hàm lượng các nguyên tố trong mẫu thật qua kết quả bảng trung gian. Sau cùng mới có kết quả chính xác hàm lượng các nguyên tố có trong tập hợp các mẫu rêu cần phân tích.



Hình 2.16. Quy trình tính hàm lượng các nguyên tố trong mẫu rêu

Sau khi thực hiện theo các quy trình xác định hàm lượng nguyên tố trong mẫu rêu. Kết quả hàm lượng các nguyên tố đã được xác định trong mẫu rêu có tên phổ ‘5107778’ được hiển thị ở Hình 2.17

 РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

Дата создания файла : 16.03.2020 14:54:53
 Имя образца : --12
 Описание : Pavlov_S.S.
 Код : -a
 Тип : LLI-1
 Геометрия : 2,5
 Вес : 2.581E-001 gram
 Групповой стандарт : 5DJ11.GRS

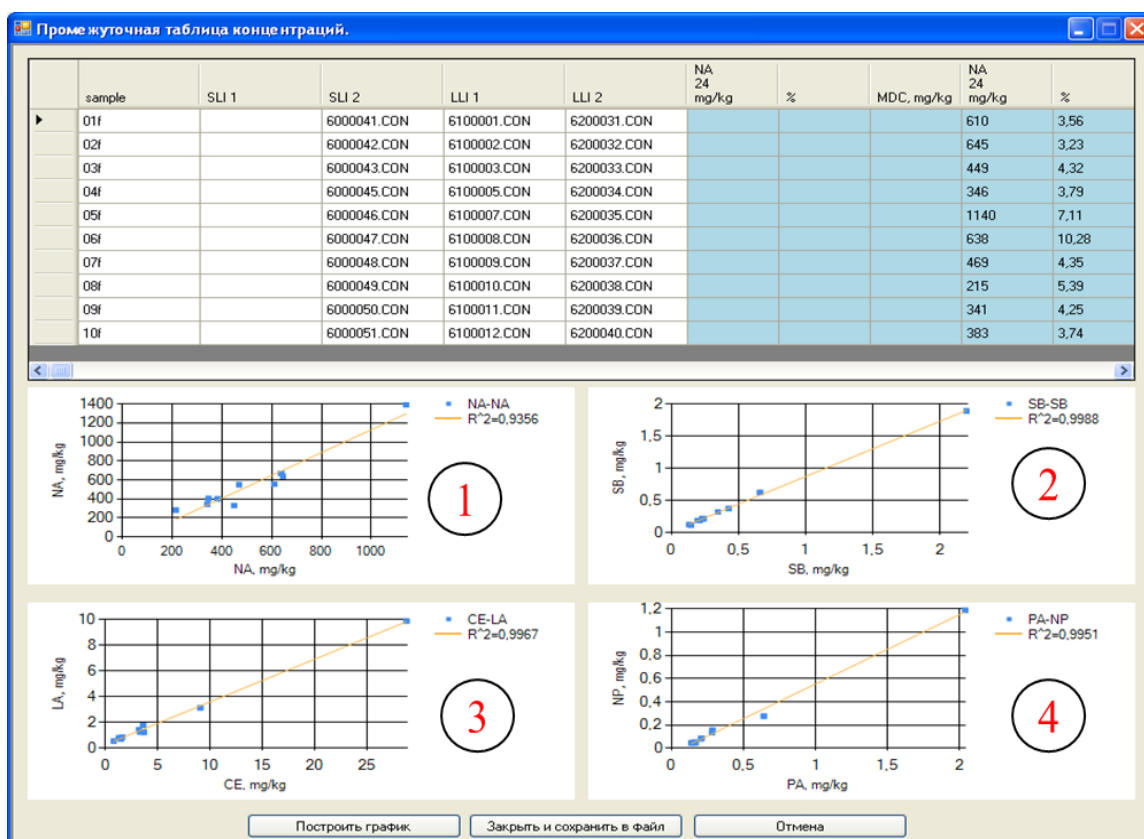
 ЗНАЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦЕ

Тен	Хмм лурмм	Сай смм	Гммр хммр фммх мм
элемент	концентр., мг/гр	погр., %	предел обнаруж., мг/гр
NA-24	2.64E+02	4.13	3.06E+00
K-42	1.23E+04	8.28	3.69E+02
SC-46	2.56E+00	2.74	9.44E-02
FE-59	6.64E+03	4.89	3.53E+02
ZN-65	1.30E+02	7.52	8.43E+00
GA-72	4.35E+00	12.35	8.45E-01
AS-76	2.29E+00	3.93	3.58E-02
BR-82	2.91E+00	2.33	3.42E-02
RB-86	3.53E+01	17.15	8.84E-01
MO-99	1.04E+00	8.41	1.15E-01
SB-122	4.41E-01	4.60	6.65E-03
SB-124	4.71E-01	6.55	4.92E-02
BA-131	8.03E+01	4.04	7.30E+00
CS-134	1.39E+00	3.48	9.43E-02
LA-140	8.34E+00	2.40	8.55E-02
ND-147	0.00E+00	0.00	2.17E+00

Hình 2.17. Kết quả hàm lượng các nguyên tố trong mẫu rêu “5107778”

Phần mềm “**Concentration**” thiết lập một bảng kết quả trung gian trước khi xuất ra kết quả phân tích cuối cùng (*.xlsx). Bảng kết quả trung gian giúp người phân tích có thể tự kiểm tra và phát hiện lỗi trước khi trích xuất bảng kết quả. Đối với mỗi đồng vị có bốn cột: ngắn 1, ngắn 2, dài 1, dài 2. Đối với một số nguyên tố, hàm lượng có thể được xác định từ các loại phổ khác nhau (trong 4 loại kích hoạt đã nêu). Các đồ thị hồi quy tuyến tính giữa các nguyên tố có mối liên hệ với nhau (sơ đồ phân rã tia gamma) được xem như một cách phát hiện lỗi trong kết quả đã phân tích.

Cụ thể, Hình 2.18 thể hiện ‘bảng trung gian’- kết quả giá trị hàm lượng các nguyên tố có trong các mẫu rêu đã phân tích. Nguyên tố Na, kết quả ghi nhận hạt nhân ^{24}Na có chu kỳ bán rã 15h, với thời gian chiếu xạ, thời gian đo và phân rã mẫu, kết quả đã xác định hàm lượng nguyên tố Na trong loại chiếu xạ ngắn (SLI) và cả trong loại chiếu xạ dài 1 (LLI 1). Đồ thị (1) cho thấy hàm lượng nguyên tố Na trong SLI và LLI 1 có mối tương quan đồng biến với hệ số tương quan $R^2 = 0,925$ và điều này cho thấy là kết quả phân tích phổ đáng tin cậy. Tiếp theo cần xác định trong kết quả phân tích trong loại chiếu xạ dài LLI 1 và LLI 2, theo đồ thị số 2 cho thấy hàm lượng của nguyên tố Sb với hai đồng vị ^{122}Sb (LLI 1) và ^{124}Sb (LLI 2) có hệ số tương quan $R^2 = 0,998$ và điều này cho thấy kết quả phân tích giữa LLI 1 và LLI 2 có độ chính xác cao, tương tự như đồ thị 3 (Ce, La) và 4 (Pa, Np).



Hình 2.18. Kết quả hàm lượng các nguyên tố - gọi là ‘bảng trung gian’

Cuối cùng, kết quả hàm lượng các nguyên tố Na đã được phân tích trong các mẫu rêu của Việt Nam được trình bày trên Bảng 2.5 (định dạng *.xlsx). Với kết quả hàm lượng nguyên tố Na được xác định trong cả hai loại chiếu xạ ngắn 2 (SLI2) và dài 1 (LLI1). So sánh các giá trị của nguyên tố Na trong hai loại chiếu xạ cho thấy rằng đối với kết quả phân tích trong LLI1 có các giá trị hàm lượng cao hơn và sai số thấp hơn so với trong SLI2. Vì vậy, kết quả hàm lượng nguyên tố Na trong mẫu cần phân tích được xác định trong kết quả phân tích của mẫu được chiếu xạ dài 1 (LLI1).

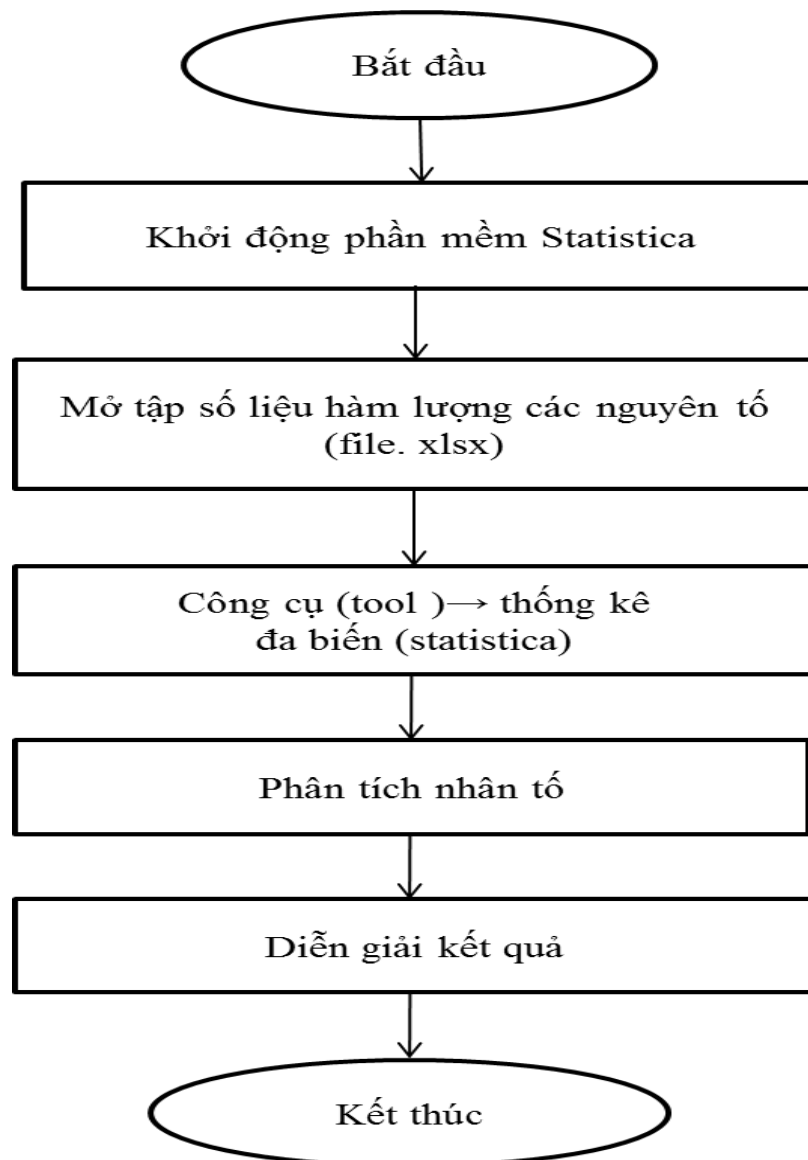
Bảng 2.5. Hàm lượng nguyên tố Na đã được phân tích trong các mẫu rêu của Việt Nam trên hệ phổ kế D5

A	B	C	D					
			Na-24					
			SLI-2			LLI-1		
			Hàm lượng, µg/g	Sai số, %	Giới hạn phát hiện, µg/g	Hàm lượng, µg/g	Sai số, %	Giới hạn phát hiện, µg/g
SLI-2	LLI-1	LLI-2						
5006287. CON	5107778. CON	52071341. CON	183	9	31	264	5	3,06
5006288. CON	5107779. CON	52071351. CON	1840	8	36	2240	5	9
5006289. CON	5107798. CON	52071361. CON	1060	8	39	1170	5	5
5006290. CON	5107799. CON	52071371. CON	606	8	52	701	5	3,8
5006291. CON	5107800. CON	52071381. CON	450	8	38	477	5	3

2.4. Phương pháp phân tích thống kê đa biến

2.4.1. Quy trình phân tích thống kê đa biến bằng phần mềm Statistica 8.0

Bộ số liệu đa biến của mẫu rêu gồm hàm lượng các nguyên tố được phân tích bằng kỹ thuật INAA và những vị trí mà mẫu được thu thập. Phần mềm thống kê ‘Statistica’ là một công cụ mạnh để giải những bài toán liên quan đến bộ số liệu đa biến. NCS sử dụng công cụ phân tích nhân tố để truy tìm nguồn ô nhiễm phát ra trong không khí ở xung quanh khu vực nghiên cứu bằng phần mềm ‘Statistica 8.0’. Quy trình phân tích nhân tố được hiển thị trên Hình 2.19.



Hình 2.19. Sơ đồ quy trình phân tích nhân tố

2.4.2. Thực nghiệm phân tích thống kê với bộ số liệu của mẫu rêu

Trong gói phần mềm Statistica 8.0 với ứng dụng phân tích nhân tố chính (FA) đã có sẵn chuẩn hóa bộ số liệu đầu vào x_{ij} : hàm lượng nguyên tố j (cột) của vị trí mẫu i (hàng) sang không gian chuẩn hóa z_{ij} theo công thức

$$z_{ij} = (x_{ij} - \bar{x}_i) / s_i \quad (2.6)$$

Trong đó z_{ij} là giá trị đã được chuẩn hóa; x_{ij} : hàm lượng nguyên tố j (cột) của vị trí i (hàng); $\bar{x}_i$: giá trị trung bình hàm lượng nguyên tố i ; s_i : giá trị độ lệch chuẩn của nguyên tố i . Phân tích nhân tố chính sử dụng giá trị z_{ij} thay vì sử dụng giá trị x_{ij} .

NCS thực hiện phân tích nhân tố bằng phần mềm ‘Statistica 8.0’ để giải bài toán truy tìm nguồn phát qua kết quả phân tích nguồn nhận (cây rêu) theo các bước như sau:

Bước 1: Khởi động chương trình Statistica 8.0 và thực hiện các bước trên thanh công cụ chọn file → open document → office document → excel.

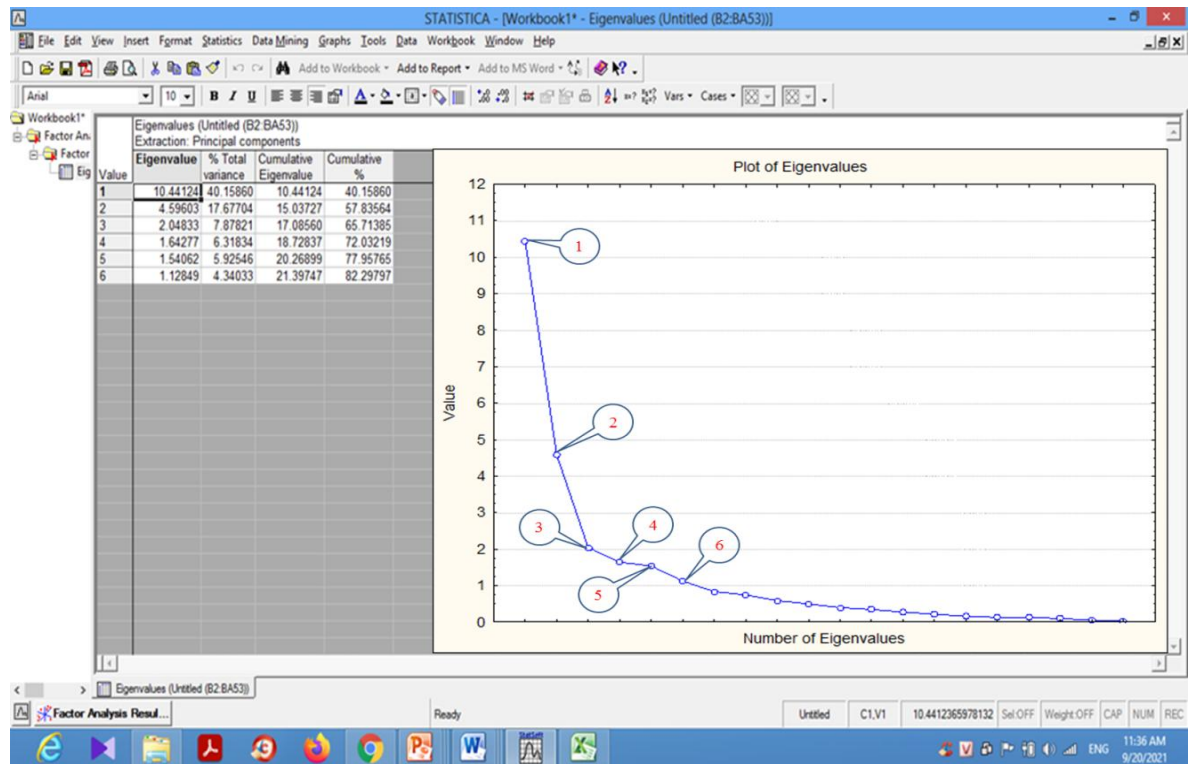
Bước 2: Chọn bộ số liệu đầu vào x_{ij} là ma trận hai chiều gồm giá trị hàm lượng các nguyên tố theo số lượng mẫu cần phân tích. Bảng giá trị hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu rêu được lưu ở dạng file excel.

Bước 3: Thực hiện phân tích thống kê đa biến với ứng dụng phân tích nhân tố được tiến hành các lựa chọn như sau: trên thanh công cụ (Tool) → chọn tính năng Statistica → Multivariate Exploratory techniques → Factor analysis.

Bước 4: Chọn số lượng các nguyên tố (hàm lượng nguyên tố) từ kết quả phân tích phù hợp với số lượng mẫu (vị trí đã thu thập mẫu) để phân tích nhân tố. Trong hộp thoại “Factor rotation” chọn “varimax normalized” để xoay các nhân tố có giá trị dương.

Số nhân tố được chọn dựa trên tiêu chí giá trị riêng lớn hơn 1 (Eigenvalues > 1), điều này được Kaiser (1960) lý giải một nhân tố được trích xuất ra phải có giá trị ít nhất bằng mức tương đương với một biến ban đầu.

Kết quả phân tích nhân tố được thể hiện ở Hình 2.20, bảng giá trị phương sai đã nhóm được 6 nhân tố với tỷ lệ phần trăm giải thích các biến so với nhân tố, trên biểu đồ 'Plot' cho thấy mối liên hệ giữa giá trị (Value) và nhân tố.



Hình 2.20. Kết quả giá trị phương sai

Bước 5: Kết quả phân tích nhân tố được đánh giá bởi giá trị trị riêng của nhân tố (Eigenvalue), hiệu suất giải thích số liệu đầu vào (cumulative %). Diễn giải kết quả phân tích nhân tố được hiển thị qua giá trị tải trọng nhân tố (Factor loading) và điểm nhân tố (Factor score) tương ứng các tham số a_{ik} và f_{kj} ở vế phải theo công thức (1.20) trang 35.

Ứng dụng phân tích nhân tố để giải bài toán trên mô hình thụ thể tức là mỗi nhân tố (FA) được đánh giá là một nguồn phát gây ô nhiễm trong không khí mà rêu hấp thụ được (thể hiện qua hàm lượng các nguyên tố). Điểm nhân tố (FS) cho biết các vị trí bị ảnh hưởng bởi các nguồn gây ô nhiễm không khí, ngoài ra có thể kiểm chứng độ chính xác kết quả phân tích. Trong nghiên cứu này, điều kiện để chọn giá trị $FL > 0,4$ và giá trị điểm nhân tố $FS > 1$.

2.5. Tổng kết Chương 2

Nội dung Chương 2 NCS đã trình bày các quy trình thực nghiệm, từ việc các mẫu rêu được thu thập tại Việt Nam đến ứng dụng kỹ thuật INAA và phân tích thống kê đa biến – tại Phòng Ứng dụng vật lý neutron – FLNF – JINR – Liên bang Nga.

Quy trình thu thập và xử lý mẫu rêu trước khi phân tích tuân theo quy định chung của Chương trình ICP_Vegetation. Quy trình xử lý mẫu rêu *Barbula indica* được thu thập tại Việt Nam được bổ sung thêm bước làm sạch mẫu bằng nước thường và nước cất. Đây là một kỹ thuật xử lý mẫu phù hợp đối với mẫu rêu được thu thập ở các nước có môi trường khí hậu ôn đới.

Quy trình thực hiện kỹ thuật phân tích INAA tại phòng REGATA – Phòng Ứng dụng Vật lý neutron – FLNF – JINR bao gồm: kỹ thuật tạo mẫu rêu trong chiếu xạ loại ngắn và dài, kỹ thuật xử lý phổ gamma và xác định hàm lượng nguyên tố trong mẫu rêu.

Các bước thực hiện phân tích thống kê đa biến bằng phần mềm Statistica 8.0 để chọn bộ số liệu phù hợp và trích xuất bảng giá trị phương sai, tải trọng nhân tố và điểm nhân tố (FL, FS) ứng dụng giải thích các nguồn gây ô nhiễm không khí.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả sàng lọc một số loài rêu tự nhiên để chọn một loài rêu dùng làm chỉ thị chung trong nghiên cứu ô nhiễm không khí

3.1.1. Kết quả điều tra và thu thập một số loài rêu tự nhiên

Kết quả điều tra và thu thập một số loài rêu sinh trưởng tự nhiên bao gồm: 12 mẫu rêu ở Tp. Huế trong đó có 5 mẫu *Hypnum*, 5 mẫu *Barbula*, 2 mẫu *Leucobryum*; 7 mẫu rêu ở Tp. Đà Lạt trong đó có 3 *Hypnum*, 2 mẫu *Leucobryum* và 2 mẫu *Barbula*; 2 mẫu rêu *Barbula* ở Tp. Nha Trang.

Kết quả xác định loài rêu bằng hình ảnh được hiển thị ở Hình 3.1 (so sánh giữa loài rêu thu thập được với hình ảnh rêu được công bố trên danh sách các loài rêu). Những đặc điểm đặc trưng hình thái dễ phân biệt như cách mọc của cây rêu và lá rêu được trình bày cụ thể như sau:

Loài rêu *Hypnum commutatum* được tìm thấy ở các thân cây hoặc khúc gỗ mục, có một lớp vỏ cây ẩm ướt làm đế cho cây rêu mọc và phát triển. Rêu *Hypnum* có hình nhánh như xương cá, có chiều cao từ 2cm đến 10cm được xem là loại có kích thước trung bình. Với điều kiện khí hậu nhiệt đới nên rất khó phân biệt tuổi đời của loài rêu này, không có phân bố rộng ở Việt Nam (ngoại trừ vùng cao có khí hậu lạnh).

Về hình dạng, loài rêu *Leucobryum aduncum* có chiều cao rất ngắn (dài nhất cỡ 0,5cm), có lá dạng kim, mỗi cây mọc tách biệt nhau. Rêu này có phân bố rộng, được tìm thấy chủ yếu trên mặt đất ẩm, mọc theo từng mảng nhỏ, do đó việc thu thập mẫu khó thực hiện vì chất bần bám xung quanh rất nhiều.

Loài rêu *Barbula indica* mọc theo từng mảng lớn, có kết cấu từng cây riêng rẽ, có lá hình bầu dục có khả năng hứng các chất lơ lửng trong không khí, chiều cao khoảng 2cm – 3cm (có khi lên đến 5cm), việc thu thập mẫu được thực hiện dễ dàng. Loài rêu này có phân bố rộng, mật độ mọc dày. Điều đáng chú ý, có thể xác định đồng bộ thời gian sống của mẫu rêu này. Vì sau mỗi mùa

khô rêu sẽ chết đi (rêu có màu nâu hoặc đen), rêu bắt đầu sinh trưởng trở lại (màu xanh) vào đầu mùa mưa, và đến cuối mùa mưa rêu bắt đầu vòng đời sinh sản xuất hiện các bào tử – đây là thời điểm thích hợp để thực hiện thu mẫu rêu.

Tên loài	Mẫu rêu được thu thập ở Việt Nam	Mẫu nguồn (http://www.theplantlist.org)
<i>Hypnum commutatum</i>		
<i>Leucobryum aduncum</i>		
<i>Barbula indica</i>		

Hình 3. 1. So sánh hình ảnh ba loài rêu thu được ở Việt Nam với hình ảnh rêu đã công bố

3.1.2. Kết quả so sánh hàm lượng các nguyên tố trong các loài rêu được thu thập ở thành phố Đà Lạt và thành phố Huế

Trong 21 mẫu rêu tự nhiên được thu thập tại các thành phố thuộc khu vực miền Trung, 4 mẫu rêu *Barbula indica* ở Tp. Đà Lạt và Nha Trang có khối lượng khô dưới 100mg không đạt yêu cầu để thực hiện phân tích INAA tại Phòng thí nghiệm FLNF – JINR – Liên bang Nga.

Các mẫu rêu được thu thập ở Tp. Huế vào tháng 11 năm 2013, đây là những mẫu rêu được thu thập đầu tiên và không thực hiện thêm bước rửa mẫu bằng nước thường và nước cất (Harmens, 2010). Kết quả phân tích 12 mẫu rêu bằng kỹ thuật INAA đã xác định được hàm lượng của 23 nguyên tố gồm Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, I, Cs, Ba, La, Th, và U với sai số tương đối từ 2% đến 18%. Tỷ lệ hàm lượng trung bình các nguyên tố trong ba loài rêu thu thập được thành phố Huế cho thấy trong rêu *Hypnum* và *Leucobrym* có hệ số trong khoảng từ 0,5 đến 2,6; trong rêu *Barbula* và *Hypnum* có hệ số trong khoảng từ 0,4 đến 2,3; trong rêu *Barbula* và *Leucobrym* có hệ số trong khoảng từ 0,3 đến 2,9 (Bảng 3.1).

Các mẫu rêu được thu thập ở Tp. Đà Lạt vào tháng 1 năm 2014, trong quy trình làm sạch mẫu thực hiện thêm bước rửa mẫu. Kết quả phân tích 5 mẫu rêu bằng kỹ thuật INAA đã xác định được hàm lượng của 21 nguyên tố gồm Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Zn, As, Br, Sr, I, Cs, Ba, La, Th, và U với sai số tương đối từ 2% đến 18%. Tỷ lệ hàm lượng trung bình các nguyên tố trong rêu *Hypnum* và *Leucobrym* có hệ số trong khoảng từ 0,4 đến 3,7 (Bảng 3.2).

Bảng 3.1. Hàm lượng (mg/kg) trung bình và tỷ số các nguyên tố có trong các loài rêu được thu thập ở thành phố Huế

	<i>Hypnum</i>	<i>Leucobryum</i>	<i>Barbula</i>	Tỷ lệ		
				H/L	H/B	B/L
Na	500±20	530±21	400±16	0,9	1,3	0,8
Mg	2860±114	1730±69	1310±52	1,7	2,2	0,8
Al	4300±86	7900±158	2900±58	0,5	1,5	0,4
Cl	380±38	500±50	500±50	0,8	0,8	1,0
K	12000±1200	17200±1720	11700±1170	0,7	1,0	0,7
Ca	13600±816	5300±318	9000±540	2,6	1,5	1,7
Sc	0,6±0,18	1,5±0,45	0,3±0,09	0,4	2,0	0,2
Ti	280±50	500±90	400±72	0,6	0,7	0,8
V	6,40±0,38	11,00±0,66	5,30±0,32	0,6	1,2	0,5
Mn	123±6	47,5±2	88±4	2,6	1,4	1,9
Fe	2200±220	3100±310	1200±120	0,7	1,8	0,4
Co	0,75±0,08	0,90±0,10	0,40±0,04	0,8	1,9	0,4
Zn	120±10	80±6	120±10	1,5	1,0	1,5
As	1,90±0,08	3,60±0,14	1,10±0,04	0,5	1,7	0,3
Br	12,8±1,4	10,4±1,1	6,4±0,7	1,2	2,0	0,6
Rb	22,6±4,1	30,2±5,4	11,3±2,0	0,7	2,0	0,4
Sr	28,8±4,3	39,3±5,9	18,3±2,7	0,7	1,6	0,5
I	15,80±2,37	7,48±1,12	6,82±1,02	2,1	2,3	0,9
Cs	0,55±0,04	0,90±0,06	0,20±0,01	0,6	2,8	0,2
Ba	48,5±3,9	72,2±5,8	24,9±2,0	0,7	1,9	0,3
La	2,57±0,18	5,19±0,36	1,17±0,08	0,5	2,2	0,2
Th	1,15±0,05	2,50±0,10	0,50±0,02	0,5	2,3	0,2
U	0,36±0,02	0,50±0,03	0,14±0,01	0,7	2,6	0,3

Chú thích: H: *Hypnum*; L: *Leucobryum*; B: *Barbula*.

Bảng 3.2. Hàm lượng (mg/kg) trung bình và tỷ lệ các nguyên tố có trong các loài rêu được thu thập ở thành phố Đà Lạt

	<i>Hypnum</i>	<i>Leucobryum</i>	Tỷ lệ H/L
Na	190±11	430±26	0,4
Mg	1100±44	300±12	3,7
Al	630±13	1090±22	0,6
Cl	60±6	110±11	0,5
K	4800±480	1900±190	2,5
Ca	1460±87	1100±66	1,3
Ti	20±4	40±7	0,5
V	0,79±0,05	0,87±0,05	0,9
Mn	32±2	15±1	2,2
Fe	900±117	1400±182	0,6
Co	0,45±0,06	0,65±0,08	0,7
Zn	55±7	35±4	1,6
As	0,70±0,06	1,25±0,10	0,6
Br	9,1±0,9	8,4±0,8	1,1
Sr	66,1±8,6	15,0±1,9	4,4
I	2,75±0,41	1,77±0,27	1,6
Cs	0,50±0,06	0,30±0,04	1,7
Ba	44,4±4,4	18,0±1,5	3,0
La	0,59±0,07	1,30±0,16	0,5
Th	0,35±0,02	1,00±0,07	0,4
U	0,10±0,01	0,23±0,02	0,4

Chú thích: H: *Hypnum*; L: *Leucobryum*.

Qua kết quả so sánh hàm lượng các nguyên tố trong ba loài rêu tự nhiên được thu thập ở thành phố Huế và thành phố Đà Lạt cho thấy rằng với hai quy

trình làm sạch mẫu khác nhau nhưng khả năng hấp thụ các nguyên tố trong 3 loài rêu có chiều hướng *Leucobryum* > *Hypnum* > *Barbula*. Tuy nhiên, do đặc trưng môi trường khí hậu ở nước ta, các mẫu rêu thu thập được có lớp bụi bao phủ trên mặt rêu, do đó trong quy trình làm sạch rêu cần thực hiện thêm bước rửa sạch mẫu bằng nước thường và nước cất. Quy trình này đã được bổ sung và quy trình thu thập mẫu trong chương trình ICP_Vegetation 2015 (Frontasyeva và Harmens, 2015; 2020).

3.1.3. Kết quả so sánh hàm lượng các nguyên tố có trong rêu tự nhiên thu thập ở Huế (Việt Nam) với rêu ở Bosnia – Herzegovina và South Urals

Trong nghiên cứu này, NCS sử dụng kết quả hàm lượng các nguyên tố hấp thụ các mẫu rêu *Hypnum*, *Barbula* được thu thập ở thành phố Huế để đánh giá với kết quả hàm lượng nguyên tố trong rêu *Hypnum* ở các nước Bosnia – Herzegovina và South Urals (Liên bang Nga) (Frontasyeva và cộng sự, 2004) thuộc khu vực Châu Âu (Bảng 3.3) vì những lý do sau: (1) số mẫu rêu thu thập được ở thành phố Huế nhiều hơn ở thành phố Đà Lạt; (2) tuổi rêu tương đương (do rêu *Hypnum* ở Đà Lạt khó xác định được tuổi rêu vì đặc trưng khí hậu mát mẻ quanh năm nên vào mùa khô loài rêu *Hypnum* vẫn sinh trưởng bình thường); (3) cách lấy rêu và xử lý mẫu rêu trước khi phân tích theo hướng dẫn chung của chương trình ICP_Vegetation (Harmens, 2010).

Kết quả so sánh ở Bảng 3.3 cho thấy rằng hàm lượng các nguyên tố Na, Mg, Al, Cl, Ca, Ba, As, V, Fe, Co, La và U có trong mẫu rêu *Hypnum* thu thập được ở thành phố Huế có giá trị trung vị, Min, Max không khác biệt lớn so với các mẫu rêu *Hypnum* ở Bosnia – Herzegovina và South Urals. Ngoại trừ hàm lượng các nguyên tố Br, I, Ti cao hơn vì đặc trưng tỉnh Thừa Thiên Huế giáp biển Đông. Với giá trị tỷ số hàm lượng trung vị trong rêu *Hypnum* và rêu *Barbula* trong khoảng từ 1 đến 2, điều này cũng có thể cho thấy tỷ lệ hấp thụ các nguyên tố trong môi trường không khí giữa hai loài rêu là xác định (Bảng 3.1).

Bảng 3.3. Hàm lượng (mg/kg) nhỏ nhất (Min), lớn nhất (Max) và giá trị trung vị của các nguyên tố có trong các loài rêu thu thập được ở Tp. Huế (Việt Nam) so sánh tương ứng với rêu *Hypnum* ở Bosnia – Herzegovina và South Urals (Liên bang Nga)

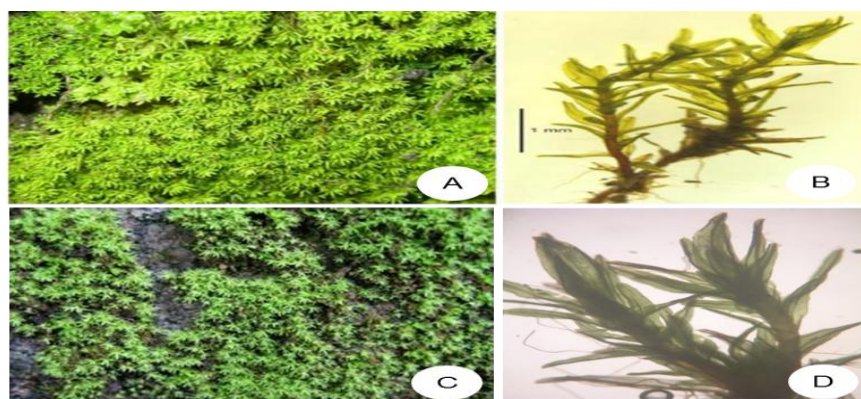
Nguyên tố	Bosnia – Herzegovina		South Urals		Tp. Huế (Việt Nam)			
	<i>Hypnum</i>		<i>Hypnum</i>		<i>Hypnum</i>		<i>Barbula</i>	
	Trung vị	Min - Max	Trung vị	Min - Max	Trung vị	Min - Max	Trung vị	Min - Max
Na	360	91 - 1100	346	104 - 1304	499	435 - 749	373	323 - 686
Mg	2670	1040 - 9520	3096	1188 - 15400	2860	1340 - 3110	1280	810 - 3500
Al	6270	2305 - 20740	2300	810 - 8877	4290	1760 - 8230	2510	1080 - 13200
Cl	344	156 - 715	250	55 - 1114	375	281 - 720	402	292 - 786
K	4820	1950 - 6820	6954	3011 - 13260	12000	6870 - 23400	7670	5960 - 26700
Ca	10310	5323 - 34330	3972	1720 - 13800	13600	9340 - 40700	7300	4800 - 28000
Ti	57	14 - 222	-	-	284	179 - 483	332	100 - 671
V	11	2,89 - 34	7	2,0 - 28,8	6,37	3,06 - 8,8	4,41	2,7 - 17,9
Mn	503	38 - 1770	285	59 - 1402	123	48,2 - 165	60,4	34,6 - 117
Fe	1600	439 - 4750	1689	335 - 20730	2230	1200 - 3200	1340	934 - 4000

Co	1,09	0,18 - 7	0,57	0,14 - 2,75	0,75	0,55 - 1,07	0,53	0,29 - 0,94
Zn	25	10 - 57	58	15 - 304	118	88,6 - 155	80,2	72 - 167
As	1,12	0,31 - 3,7	1,57	0,37 - 9,68	1,93	1,59 - 2,03	1,22	0,94 - 5,96
Br	4,31	1,99 - 8,1	4,3	0,09 -25,40	12,8	8,8 - 14,7	7,62	5,27 - 11,4
Rb	9	3 - 19	10	2,8 - 38,6	22,6	20,8 - 31	12,7	9 - 39,2
Sr	0,25	0,068 - 1,5	0,5	0,08 - 3,46	0,90	0,807 - 1,05	0,83	0,73 - 1,54
I	1,8	0,6 - 3	-	-	15,8	6,96 - 50,2	6,33	5,8 - 20,4
Ba	41	8 - 90	43	6 - 129	48,5	44,5 - 64,5	29,2	18,8 - 91,7
La	3,11	0,82 - 8	1,3	0,37 - 12,58	2,57	1,47 - 4,11	1,54	0,91 - 7,52
Th	0,38	0,11 - 1,5	0,29	0,05 - 2,42	1,15	0,57 - 2,35	0,66	0,45 - 3,31
U	0,21	0,05 - 0,61	0,19	0,05 - 4,60	0,36	0,16 -0,52	0,195	0,11 - 0,61

3.1.4. Kết quả chọn chỉ thị sinh học rêu làm đối tượng nghiên cứu chung

Kết quả phân tích trong Bảng 3.1 và Bảng 3.2 cho thấy rằng đa số hàm lượng các nguyên tố trong rêu *Leucobrym* lớn nhất; nhưng kết quả này bị ảnh hưởng lớn từ tạp chất bám xung quanh như bụi đất, thêm vào đó chiều cao của rêu *Leucobrym* quá ngắn không đạt yêu cầu chọn làm đối tượng chỉ thị. Rêu *Hypnum* là một trong những loài rêu được sử dụng làm chỉ thị sinh học chung để điều tra lắng đọng không khí ở Châu Âu (Pháp, Na Uy, Nga, Bosnia – Herzegovina,...) (Harmens và cộng sự, 2013c). Tuy nhiên mật độ phân bố của rêu *Hypnum* ở Việt Nam rất ít (chỉ tìm thấy rải rác ở một số tỉnh có khí hậu như Cao Bằng, Đà Lạt, Huế (rất ít)) và không xác định được tuổi của loài rêu này do đặc trưng khí hậu của nước ta (không có mùa đông lạnh giá như ở các nước có khí hậu ôn đới).

Trong khi đó, kết quả đối sánh giữa rêu *Hypnum* và rêu *Barbula* và ở thành phố Huế cho thấy tỷ lệ hàm lượng giữa các nguyên tố trong hai loại rêu này theo một tỷ lệ nhất định. Kết quả điều tra cho thấy tuổi của loài rêu *Barbula* được xác định theo chu kỳ mùa mưa của các khu vực nghiên cứu và có mật độ phân bố rộng ở nhiều tỉnh thành của nước ta. Đặc điểm hình thái của rêu *Barbula* cho thấy lá rêu rộng có lớp lông mao bao phủ làm tăng khả năng hứng các chất lơ lửng trong không khí, mỗi cây tách rời nhau, mọc theo từng mảng lớn nên việc thu mẫu và xử lý mẫu thực hiện dễ dàng.



Hình 3.2. Kết quả so sánh hình thái rêu *Barbula indica*

Như vậy, kết quả sàng lọc một số rêu tự nhiên thu thập được ở thành phố Huế và thành phố Đà Lạt đã chọn chỉ thị sinh học rêu *Barbula indica* là phù hợp, để nghiên cứu điều tra ô nhiễm không khí chung ở Việt Nam. Đây là một đóng góp mới của luận án và có ý nghĩa khoa học góp phần hoàn thiện một phương pháp quan trắc môi trường không khí sử dụng chỉ thị sinh học, nghiên cứu có hệ thống từ việc đánh giá khả năng hấp thụ các nguyên tố trong không khí (kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố trong mẫu) để chọn đối tượng rêu chung. Hình 3.2 là kết quả ảnh chụp mẫu rêu *Barbula indica* được thu thập tại thành phố Huế (Hình 3.2 C, D) được đối chiếu với hình mẫu được công bố bởi Hook (Hình 3.2 A, B) (*Barbula indica* (Hook.), 1975).

Thêm vào đó, việc rửa mẫu bằng nước trước khi phân tích là phù hợp đối với các mẫu rêu được thu thập ở Việt Nam – đây là bước mới so với quy trình làm sạch rêu trong nghiên cứu của nhóm Nguyễn Việt Hùng cũng như ở các quốc gia thuộc Châu Âu (Harmens, 2010).

Kết quả chọn rêu *Barbula indica* làm đối tượng chỉ thị sinh học và quy trình xử lý mẫu (có rửa) đã được phổ biến và triển khai đồng nhất ở nhiều khu vực nghiên cứu tại Việt Nam như: Tp. Hồ Chí Minh, Đồng Nai, Lâm Đồng, Khánh Hòa, Quảng Nam, Huế, Hà Nội, Hưng Yên. Kết quả này cũng đã được bổ sung thêm đối tượng rêu và bước làm sạch rêu trong hướng dẫn thu thập mẫu rêu (đối với các quốc gia có môi trường khí hậu nhiệt đới) của chương trình chung ICP_Vegetation (Frontashyeva và Harmens, 2015; 2020). Đây là một kết quả mới và có ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án.

3.2. Kết quả hàm lượng các nguyên tố trong rêu *Barbula indica* và đánh giá mức độ ô nhiễm không khí ở các khu vực nghiên cứu

Theo Chương trình ICP_Vegetation, các mẫu rêu được thu thập và đánh giá kết quả theo chu kỳ (5 năm). Các mẫu rêu được thu thập ở các khu vực nghiên cứu bao gồm 5 tỉnh Thừa Thiên Huế, Quảng Nam, Khánh Hòa, Lâm

Đồng và Tp. Hồ Chí Minh trong giai đoạn từ 2015 đến 2019. Trong nghiên cứu này các mẫu rêu *Barbula indica* được thu thập và xử lý mẫu theo quy trình có rửa mẫu. Tất cả các mẫu được phân tích bằng kỹ thuật INAA tại Phòng thí nghiệm Ứng dụng vật lý neutron – FLNF – JINR – Liên bang Nga, và cho kết quả hàm lượng các nguyên tố có độ tin cậy cao.

Kết quả phân tích đợt 1 (2015) (các mẫu thuộc tỉnh Thừa Thiên Huế, Quảng Nam và thành phố Hồ Chí Minh) đã xác định được hàm lượng 33 nguyên tố là Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Br, Sr, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Tb, Yb, Ta, Th, U với sai số tương đối dưới 15%, ngoại trừ nguyên tố Se (sai số 20%) ở tỉnh Quảng Nam và Tp. Hồ Chí Minh, Si (21%) ở tỉnh Thừa Thiên Huế.

Kết quả phân tích đợt 2 (2020) (các mẫu thuộc tỉnh Khánh Hòa và Lâm Đồng) đã xác định được hàm lượng của 39 nguyên tố, cụ thể là Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Mo, Sn, Sb, I, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Hf, Ta, Th, và U với sai số tương đối từ 3% đến 13%.

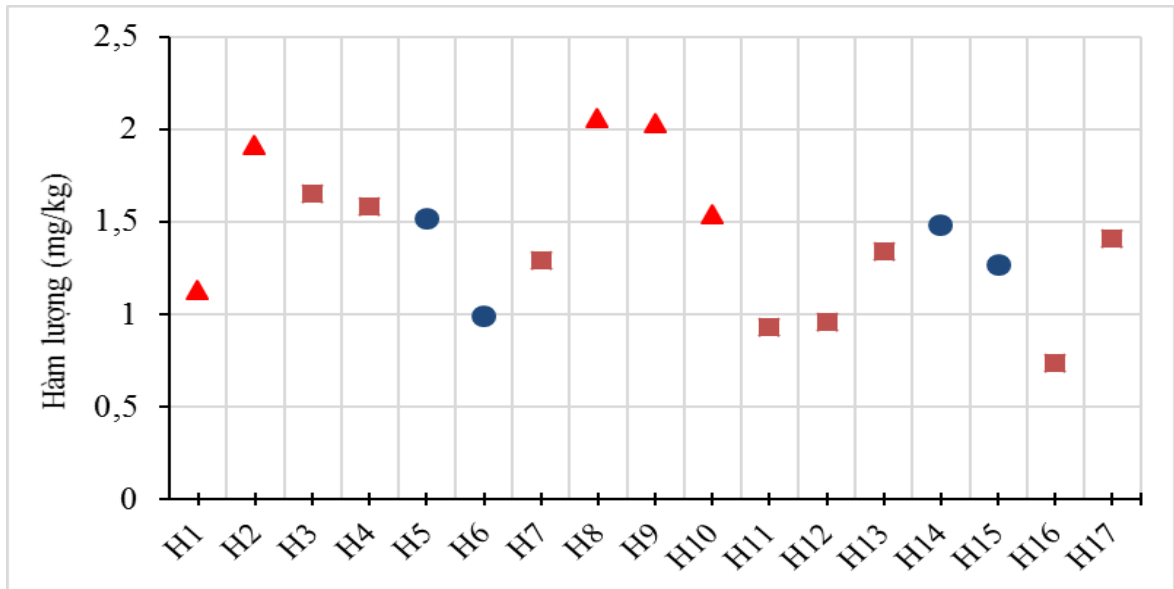
Đặt kí hiệu chung như sau khu vực 1 (hình vuông): thành phố; khu vực 2 (hình tròn): vùng ven; khu vực 3 (hình tam giác): nông thôn/ vùng núi

3.2.1. Tỉnh Thừa Thiên Huế

Kết quả hàm lượng các nguyên tố trong 17 mẫu rêu được thu thập tại tỉnh Thừa Thiên Huế được trình bày Phụ lục A. Trong đó: khu vực 1 (Thành phố Huế) gồm các vị trí : H3, H4, H7, H11, H12, H13, H16, H17; khu vực 2 (Hương Thủy, Hương Trà) gồm các vị trí: H5, H6, H14, H15; khu vực 3 (Huyện Phú Vang) gồm các vị trí: H1, H2, H8, H9, H10.

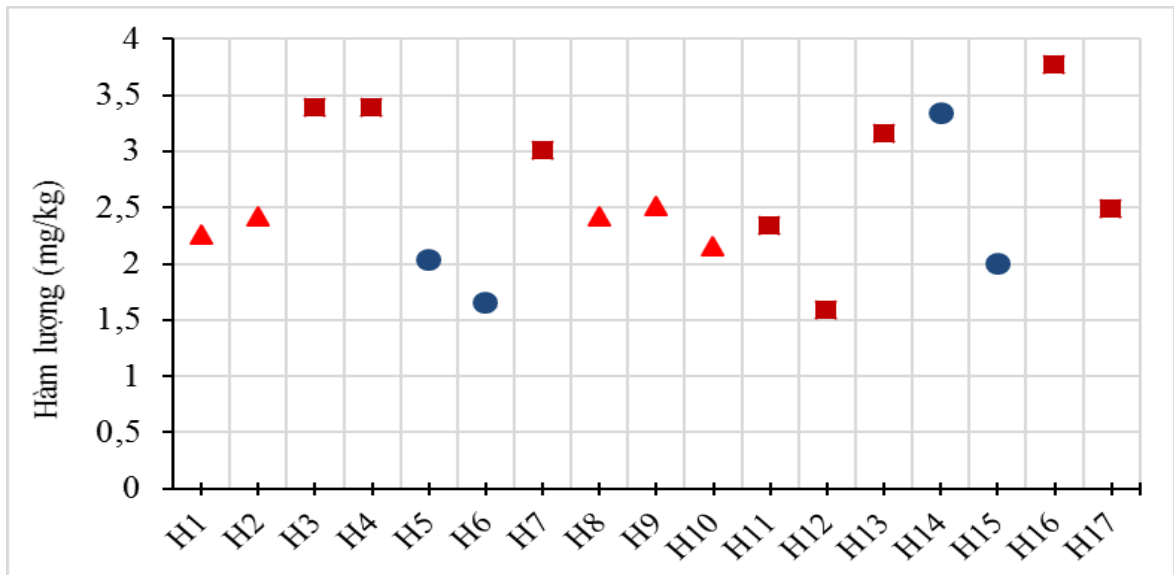
Nhìn chung, hàm lượng các nguyên tố các mẫu rêu có giá trị sự khác biệt rất rõ giữa khu vực thành phố, vùng ven và nông thôn. Diễn hình như hàm lượng nguyên tố antimon (Sb) trong các mẫu rêu thuộc khu vực 3 có giá trị cao

hơn thuộc khu vực 1 và 2 (Hình 3.3). Trong khi đó hàm lượng nguyên tố cadmi (Cd) trong các mẫu rêu thuộc khu vực 1 có giá trị cao hơn thuộc khu vực 2 và 3 (Hình 3.4).



Kí hiệu: ■ : thành phố; ● : vùng ven; ▲ : nông thôn.

Hình 3.3. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố antimon (Sb) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Thừa Thiên Huế



Kí hiệu: ■ : thành phố; ● : vùng ven; ▲ : nông thôn.

Hình 3.4. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố cadmi (Cd) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Thừa Thiên Huế

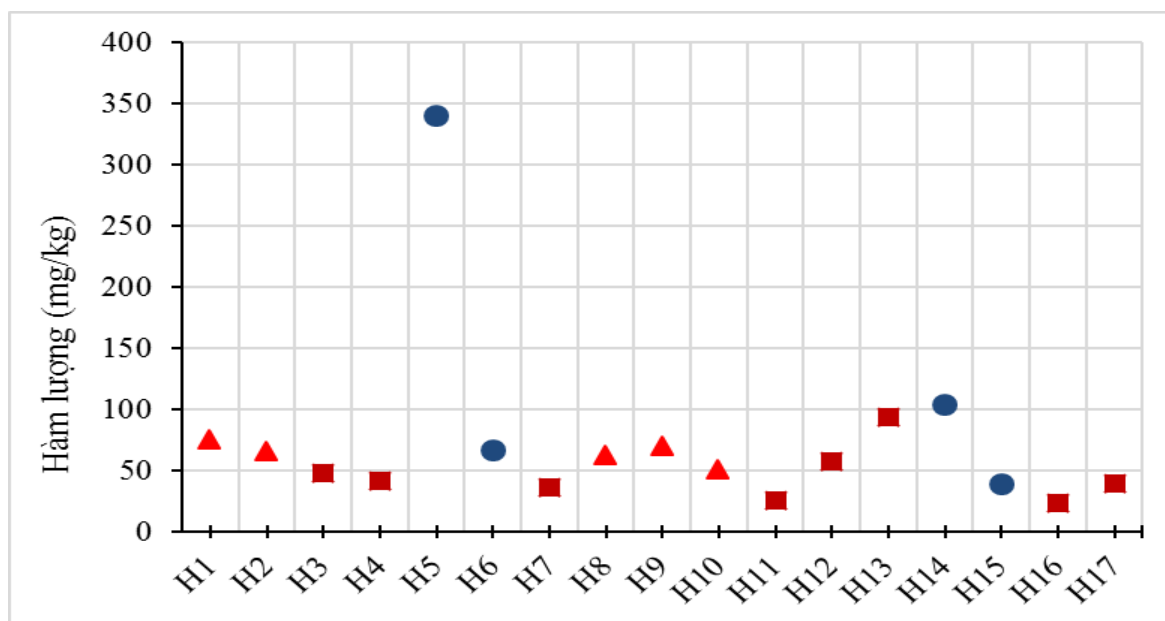
Ngoài ra, kết quả phân tích đã hiển thị giá trị hàm lượng các nguyên tố trong mẫu rêu được thu thập ở một số vị trí đặc biệt. Cụ thể, kết quả phân tích cho thấy rằng hàm lượng các nguyên tố kim loại như Al (12.700mg/kg), Si (42.400mg/kg), V (19,5mg/kg), Fe (7030mg/kg), Ni (9,58mg/kg) và Co (2,17mg/kg) có giá trị lớn nhất (max), hàm lượng nguyên tố Ti (694mg/kg) và Mn (114mg/kg) lớn thứ hai được tìm thấy trong mẫu rêu được thu thập ở vị trí H13 – đây là khu vực thuộc hạ lưu sông Hương.

Hàm lượng lớn nhất các nguyên tố Ca (15.500mg/kg), Cr (21,7mg/kg), Se (2,22mg/kg), Br (12mg/kg), Sb (2,06mg/kg) được xác định ở trong mẫu rêu được thu thập ở vị trí H8 - thuộc đường Nguyễn Lâm – Cao Thắng, cách xa đường Nguyễn Văn Linh.

Kết quả phân tích mẫu rêu được thu thập ở vị trí H14 thuộc khu vực Hương Bình, cách Lăng Minh Mạng khoảng 4km với các con đường chính vẫn là đường đất (đỏ bazan) đã xác định hàm lượng các nguyên tố Sc (2,12mg/kg), La (7,68mg/kg), Sm (1,01mg/kg), Gd (1,04mg/kg), Tb (0,53mg/kg), Yb (0,66mg/kg), Ta (0,17mg/kg), Th (3,25mg/kg) và U (0,96mg/kg).

Trong khi đó, kết quả phân tích mẫu rêu thu thập ở vị trí H16 với hàm lượng các nguyên tố có giá trị nhỏ nhất bao gồm: Sc, Ti, Mn, Fe, Ni, Co, As, Sb, Ba, La, Sm, Gd, Tb, Yb và Ta, nhưng hàm lượng nguyên tố Cd (3,77mg/kg) có giá trị lớn nhất. Vị trí thu mẫu tại Làng An Việt – Thiên An – Ngự Bình, cách đường Minh Mạng 500m, vùng xa trung tâm thành phố, dân cư thưa thớt.

Mẫu rêu được thu thập ở H5 gần cầu An lỗ – Tứ Hạ, cách đường Cách Mạng Tháng Tám khoảng 1km, gần đường quốc lộ (1A), gần khu công nghiệp Tứ Hạ - Hương Vân. Khu vực thu mẫu H5 có hàm lượng max của các nguyên tố Zn (456mg/kg), As (3,33mg/kg), Ba (340mg/kg) - cao khác biệt so với các vị trí còn lại (Hình 3.5) và nguyên tố Cd (2,03mg/kg) có giá trị cao thứ hai (giá trị lớn nhất là 3,77mg/kg).



Kí hiệu: ■ : thành phố; ● : vùng ven; ▲ : nông thôn.

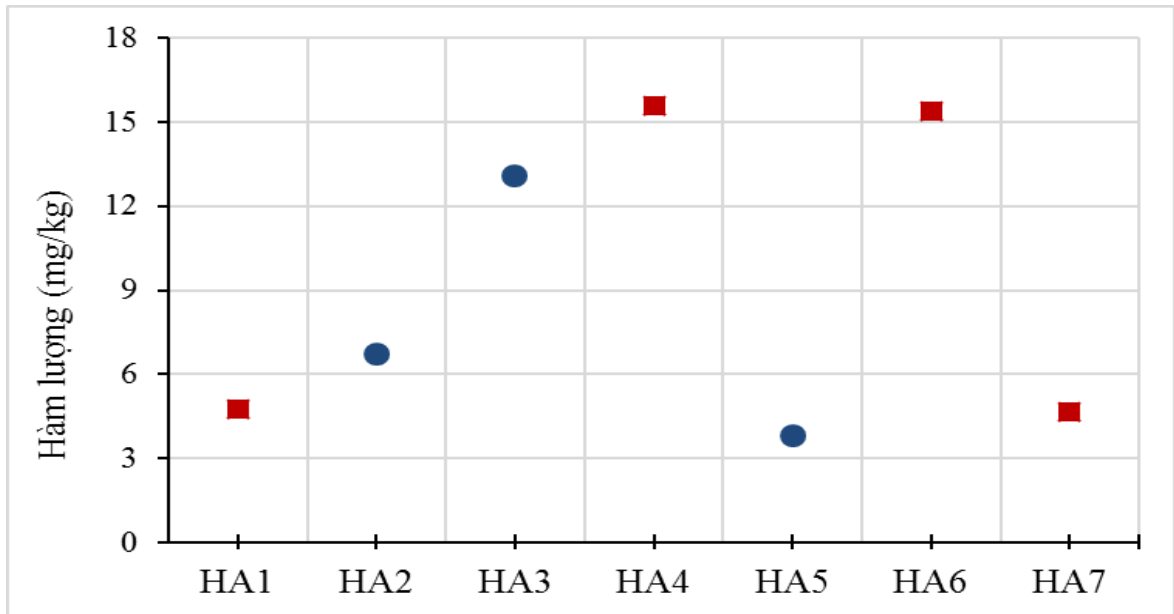
Hình 3.5. Biểu đồ đánh giá giá trị hàm lượng nguyên tố bari (Ba) trong các mẫu râu được thu thập ở tỉnh Thừa Thiên Huế

3.2.2. Tỉnh Quảng Nam

Kết quả xác định hàm lượng 33 nguyên tố có trong mẫu râu *Barbula indica* thu thập ở 7 vị trí thuộc tỉnh Quảng Nam gồm khu vực 1 (thành phố Hội An): HA1, HA4, HA6, HA7; khu vực 2 (thị xã Điện Bàn): HA2, HA3 và HA5 được trình bày Phụ lục B. Kết quả cho thấy hàm lượng các nguyên tố không có sự khác biệt nhiều giữa khu vực 1 và 2. Tuy nhiên, kết quả rất đặc trưng đối với mỗi vị trí thu mẫu. Cụ thể, mẫu râu được thu thập ở vị trí HA1 - xa trung tâm phố cổ Hội An (có mật độ dân cư thưa) cho thấy đa số hàm lượng nguyên tố có giá trị nhỏ nhất (min). Với mẫu râu được thu thập ở vị trí HA3 - thuộc Phước Điền (Điện Bàn) có hàm lượng nguyên tố Si, Sb lớn nhất, và hàm lượng nguyên tố Zn, Cr, Ni cũng ở mức cao.

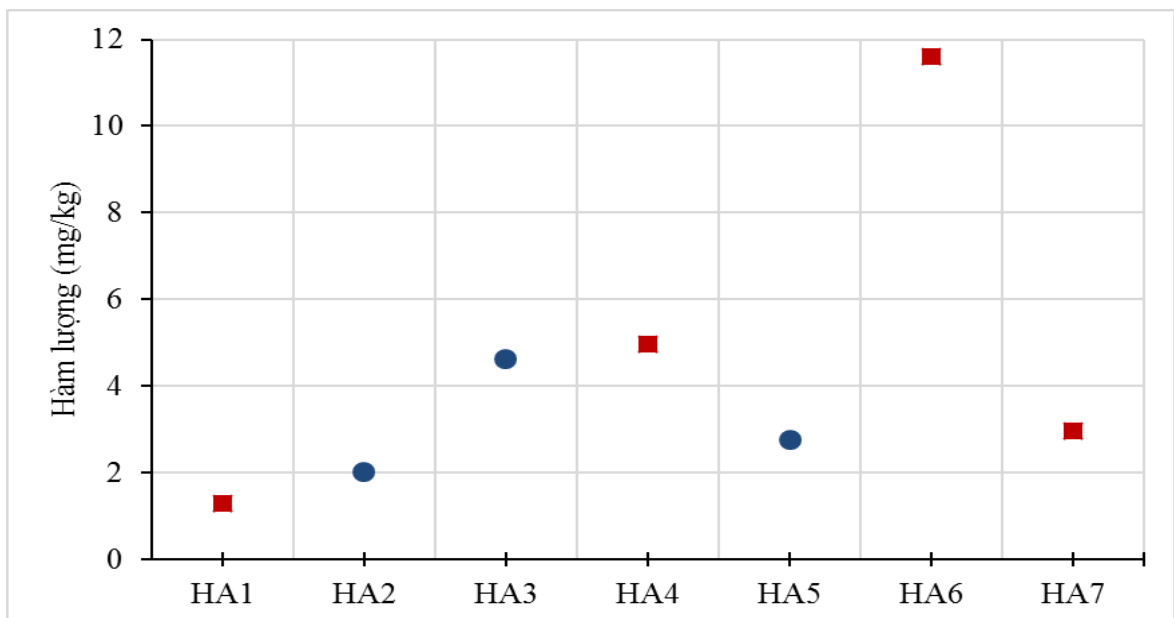
Một số nguyên tố kim loại nặng có giá trị lớn nhất được tìm thấy trong mẫu râu được thu thập ở vị trí HA4 bao gồm Co, Se, Cr (Hình 3.6) và lớn thứ

hai gồm nguyên tố Cd và Sb; Vị trí HA4 ở giao lộ của các đường Bà Triệu – Hai Bà Trưng – Trần Hưng Đạo, nơi lượng xe du lịch lưu thông lớn.



Kí hiệu: ■: thành phố; ●: vùng ven.

Hình 3.6. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố crom (Cr) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Quảng Nam



Kí hiệu: ■: thành phố; ●: vùng ven.

Hình 3.7. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố asen (As) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Quảng Nam

Đáng chú ý nhất mẫu rêu được thu thập ở vị trí HA6 (ở gần biển Cửa Đại) có giá trị lớn nhất hàm lượng đa số nguyên tố bao gồm: Br, Ca, Al, Mg, Ni, Cr, Sr, Ti, Mn, Fe, V, Sc, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Tb, Ta, Th và U. Đặc biệt hàm lượng nguyên tố As cao khác biệt với các vị trí còn lại (Hình 3.7).

Những vị trí HA2 và HA5 thuộc thị xã Điện Bàn, dân cư thừa thớt chủ yếu trồng hoa màu theo hộ gia đình, điều này cũng được phản ánh trong kết quả hàm lượng đa số các nguyên tố trong mẫu rêu ở mức thấp

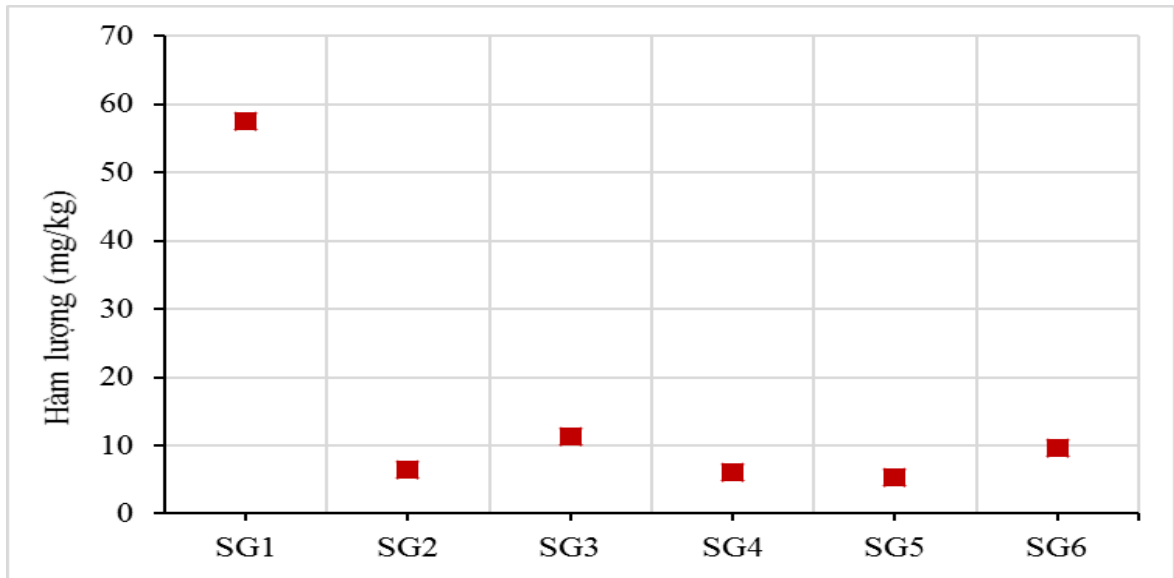
3.2.3. Thành phố Hồ Chí Minh

Kết quả hàm lượng các nguyên tố có trong các mẫu rêu *Barbula indica* được thu thập ở Quận 1 thuộc Tp. Hồ Chí Minh được trình bày ở Phụ lục C.

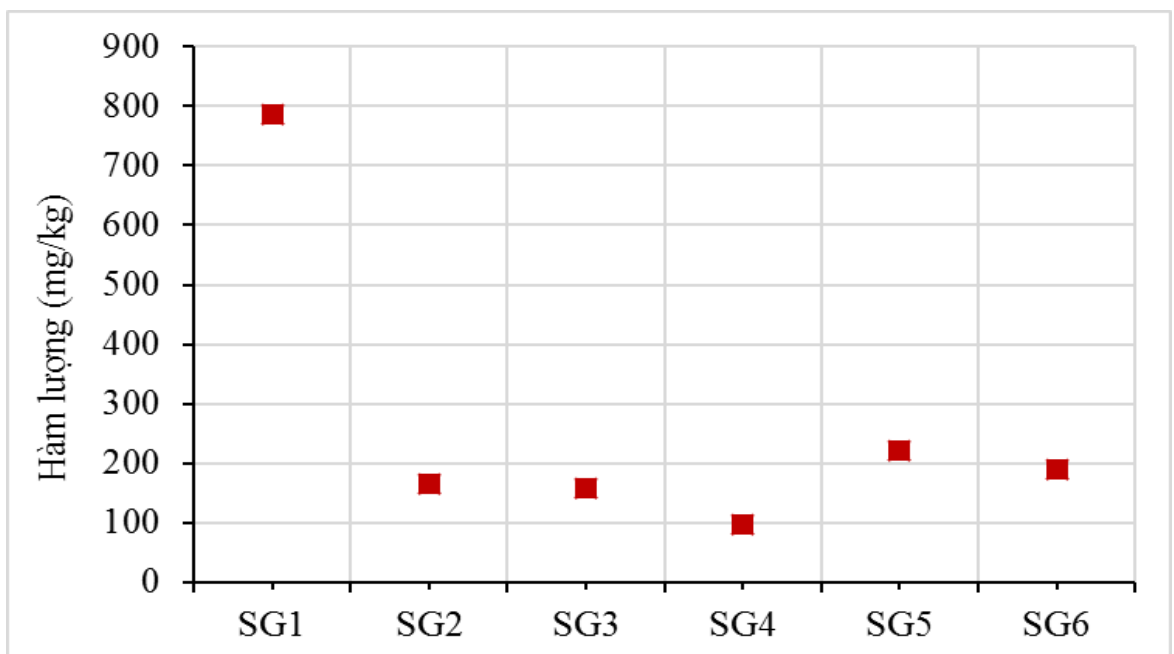
Thành phố Hồ Chí Minh có đặc điểm nhiệt độ và mật độ đô thị hóa cao do đó, các thu mẫu rêu thu thập được ở trong công viên và nơi có nhiều cây cỏ thụ. Kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố có giá trị khác nhau rõ rệt giữa các địa điểm thu mẫu (Hình 3.8, Hình 3.9, Hình 3.10 và Hình 3.11).

Cụ thể, mẫu rêu được thu thập ở vị trí SG1 - thuộc đường Công Quỳnh có hàm lượng một số nguyên tố kim loại nặng đạt giá trị cao nhất bao gồm: Ti (titan), Sb (antimon), Zn (kẽm), Cr (crom), Mn (mangan) và Cd (cadmi), ngoài ra còn có nguyên tố Al (nhôm) và V (vanadium). Đặc biệt hàm lượng nguyên tố V và Zn cao từ 5 – 10 lần so với 5 vị trí còn lại (Hình 3.8 và Hình 3.9). Mẫu rêu được thu thập ở vị trí SG6 – cây cỏ thụ gần dinh Thống Nhất có giá trị hàm lượng nguyên tố Ni lớn nhất và nguyên tố crom lớn thứ hai - đây là khu vực tập trung đông khách du lịch, hàng quán nhỏ, gần đường lớn, có nhiều loại phương tiện lưu thông (Hình 3.10). Mẫu rêu được thu thập ở vị trí SG5 - công viên Lê Văn Tám có giá trị hàm lượng nguyên tố niken và kẽm cao thứ hai (Hình 3.11), trong khi đó hàm lượng nguyên tố crom có giá trị thấp nhất (Hình 3.10). Mẫu rêu có hàm lượng lớn nhất các nguyên tố Sc, As, Se, La, Ce, Sm, và Th được tìm thấy ở vị trí thu mẫu SG3 – công viên Tao Đàn. Mẫu rêu thu thập được ở

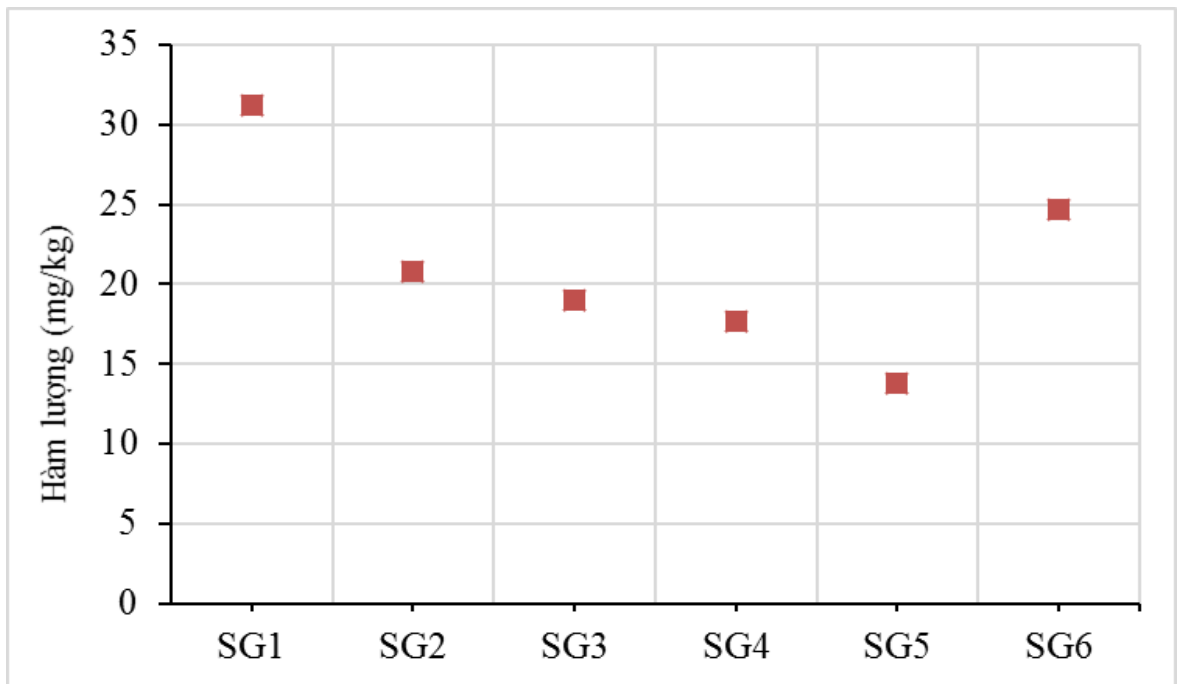
vị trí SG2 – Thảo Cầm Viên và SG4 – đường hầm nhỏ (gần quận Gò Vấp) có giá trị hàm lượng các nguyên tố Ni, Zn, V thấp nhất, nhưng giá trị hàm lượng nguyên tố Na, Br, Sr có giá trị lớn nhất.



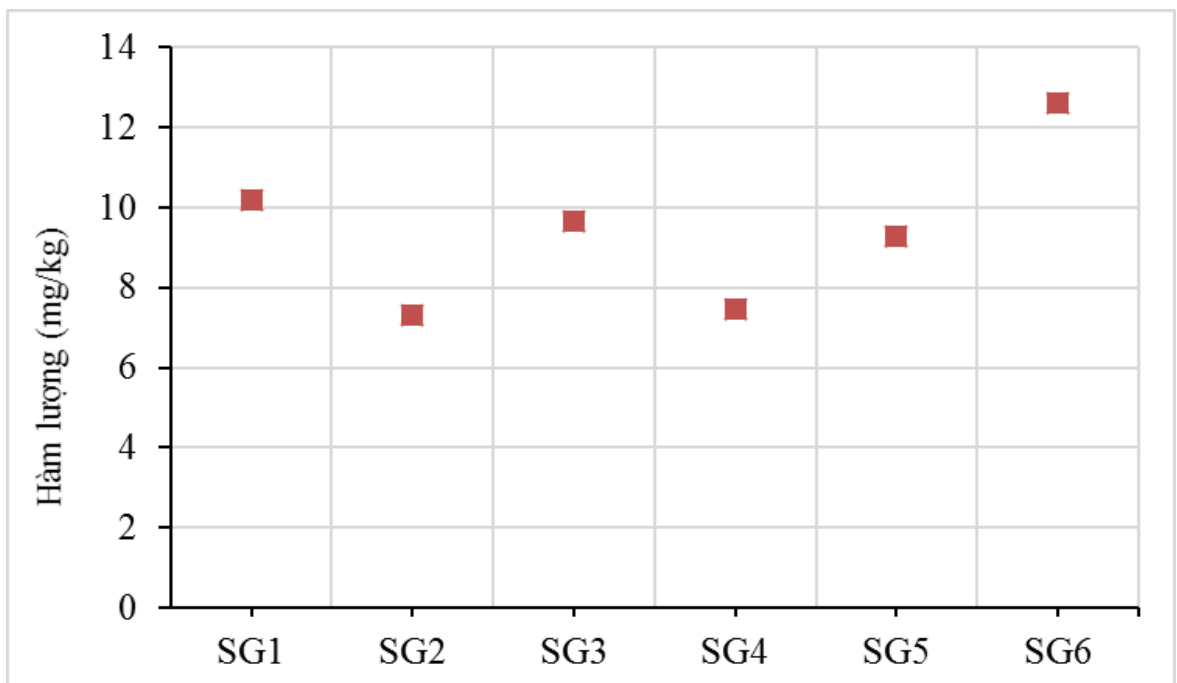
Hình 3.8. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố vanadi (V) trong các mẫu rêu được thu thập ở Tp. Hồ Chí Minh



Hình 3.9. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố kẽm (Zn) trong các mẫu rêu được thu thập ở Tp. Hồ Chí Minh



Hình 3.10. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố crom (Cr) trong các mẫu rêu được thu thập ở Tp. Hồ Chí Minh



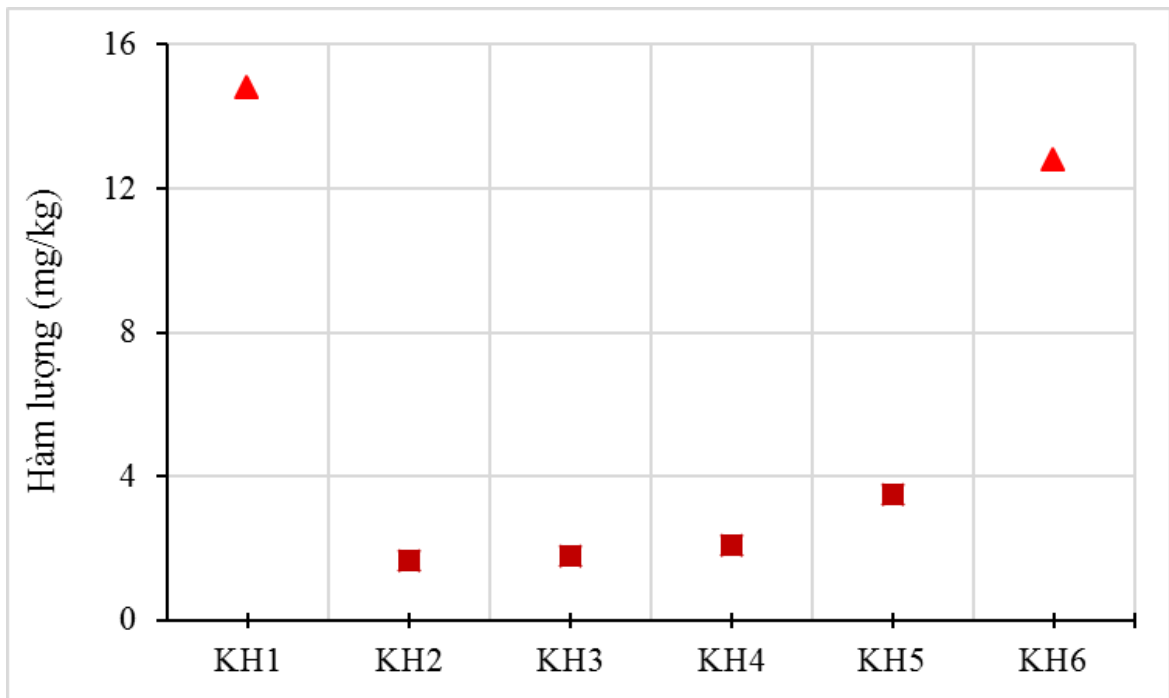
Hình 3.11. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố niken (Ni) trong các mẫu rêu được thu thập ở Tp. Hồ Chí Minh

3.2.4. Tỉnh Khánh Hòa

Kết quả xác định hàm lượng các nguyên tố có 6 mẫu rêu thu thập được ở 2 khu vực nghiên cứu thuộc tỉnh Khánh Hòa được trình bày ở Phụ lục D. Khu vực 1 (Tp. Nha Trang) gồm KH2, KH3, KH4, KH5); khu vực 3 (huyện Khánh Vĩnh) gồm các KH1 và KH6 (gần đường quốc lộ 27C). Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng nguyên tố As có giá trị cao khác biệt giữa khu vực 1 và khu vực 3 (Hình 3.12).

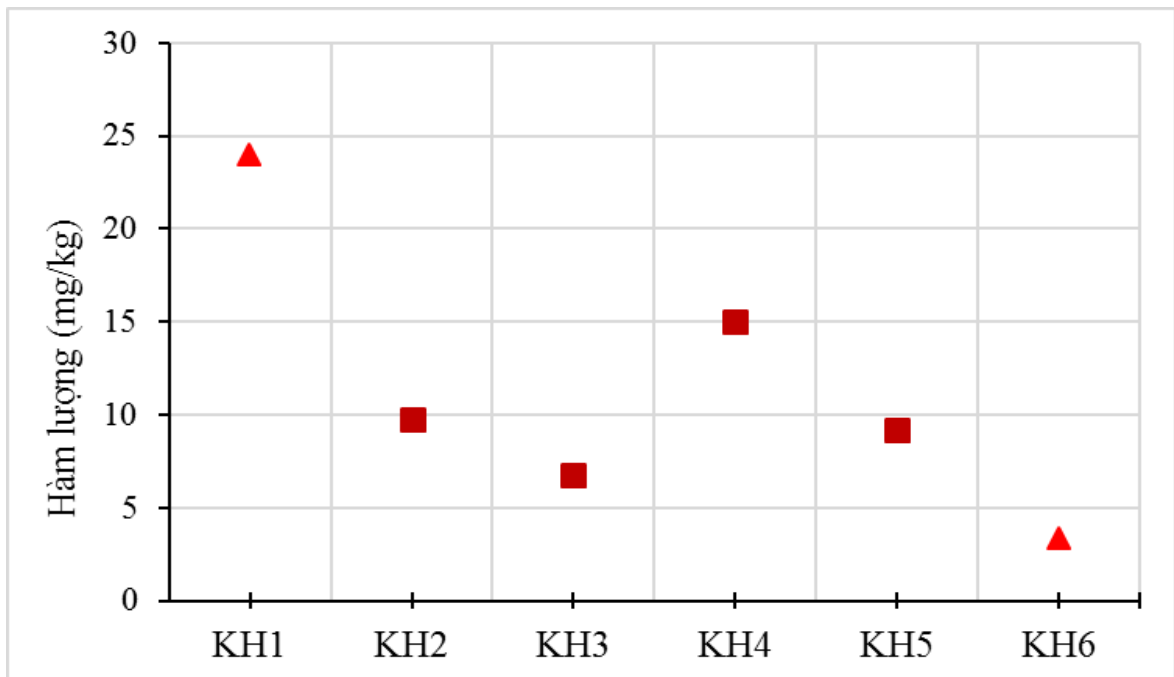
Trong 4 vị trí thuộc khu vực 1, mẫu rêu được thu thập ở vị trí KH4 - trung tâm thành phố (phường Lộc Thọ), gần bờ biển - kết quả ghi nhận được hàm lượng các nguyên tố Mg, Ca, Zn và Sn có giá trị lớn nhất, hàm nguyên tố iot (I) và brom (Br) (Hình 3.13) có hàm lượng cao thứ hai. Kết quả phân tích cho thấy đa số hàm lượng các nguyên tố như Na, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Rb, Zr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Th và U có giá trị nhỏ nhất trong mẫu rêu được thu thập ở các vị trí còn lại (KH2 và KH3 – vị trí thu mẫu xa trung tâm thành phố (Phước Đồng); KH5 – vị trí thu mẫu xa đường lớn (Phước Long)).

Đối với các mẫu rêu được thu thập ở khu vực 3 (huyện Khánh Vĩnh): KH1 và KH6, có nhiều giá trị đáng quan tâm (Hình 3.12; Hình 3.13; Hình 3.14; Hình 3.15). Cụ thể, đa số hàm lượng các nguyên tố có trong mẫu rêu ở vị trí thu mẫu KH6 có giá trị lớn nhất, đặc biệt trong đó có nhóm nguyên tố kim loại nặng như: Si, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Sb, Zr, Hf; nhóm các nguyên tố Na, Al, Sc, Rb, Ba; nhóm các nguyên tố đất hiếm gồm La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd và nhóm Th, U. Kết quả cũng đã ghi nhận hàm lượng các nguyên tố Mn, Co, Br và I có giá trị lớn nhất ở mẫu KH1 – Vị trí thu mẫu thuộc khu du lịch sinh thái Yang Bay – Khánh Vĩnh.



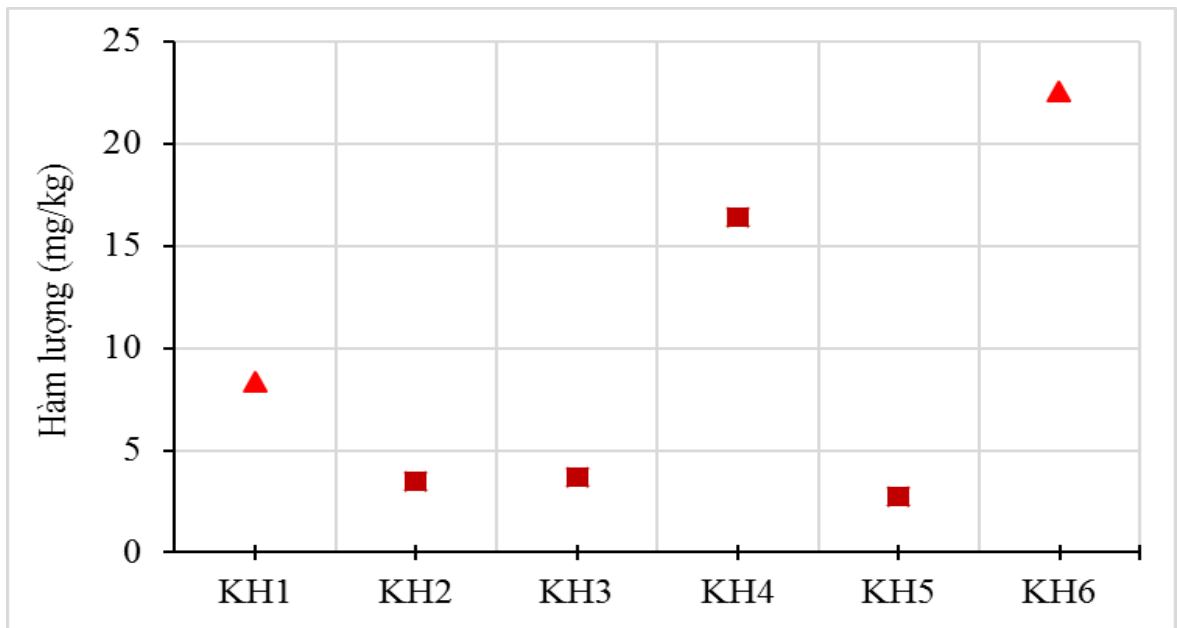
Kí hiệu: ■ : thành phố; ▲ : nông thôn.

Hình 3.12. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố arsen (As) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Khánh Hòa



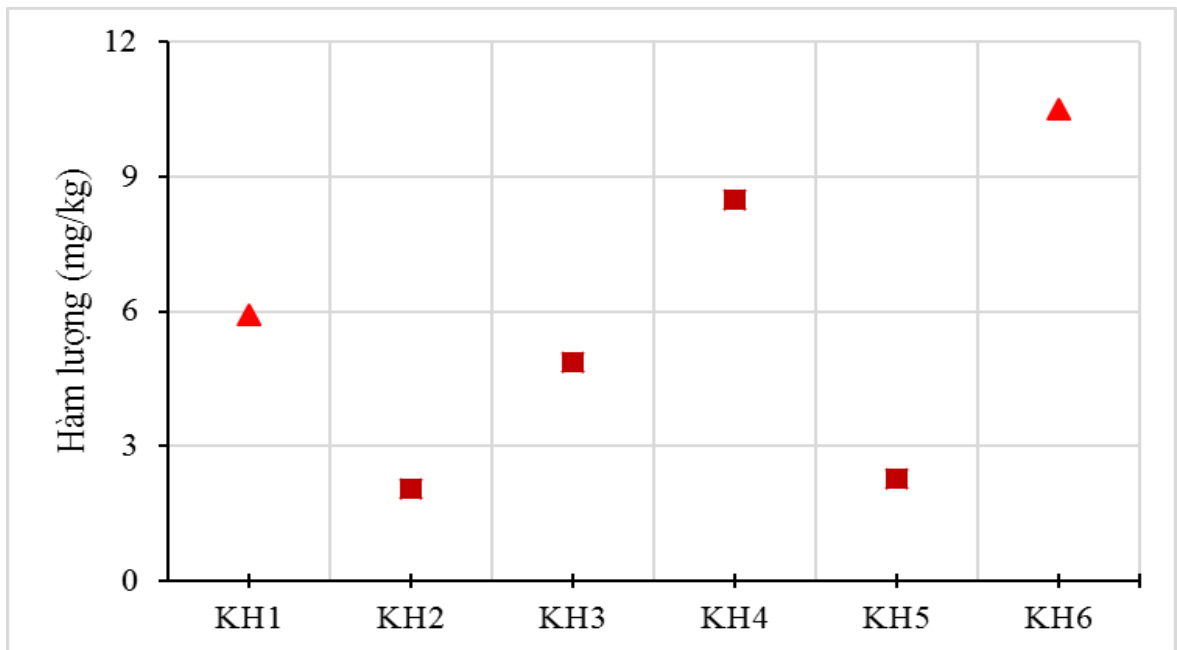
Kí hiệu: ■ : thành phố; ▲ : nông thôn.

Hình 3.13. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố brom (Br) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Khánh Hòa



Kí hiệu: ■ : thành phố; ▲ : nông thôn.

Hình 3.14. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố crom (Cr) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Khánh Hòa



Kí hiệu: ■ : thành phố; ▲ : nông thôn.

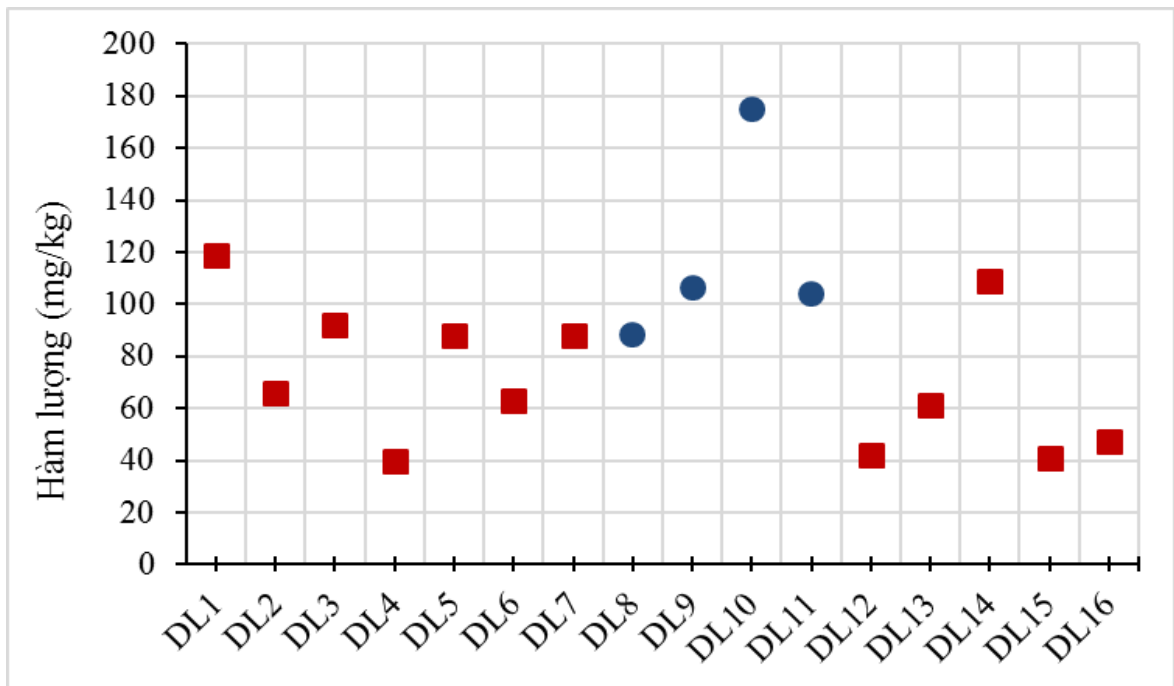
Hình 3.15. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố niken (Ni) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Khánh Hòa

3.2.5. Tỉnh Lâm Đồng

Kết quả phân tích đã xác định được hàm lượng các nguyên tố có trong 16 mẫu rêu thu tại 2 khu vực thuộc tỉnh Lâm Đồng bao gồm khu vực 1 (Tp. Đà Lạt) và khu vực 2 gồm: DL8, DL9 (Xuân Thộ), DL10, DL11(Xuân Trường) được trình bày Phụ lục E.

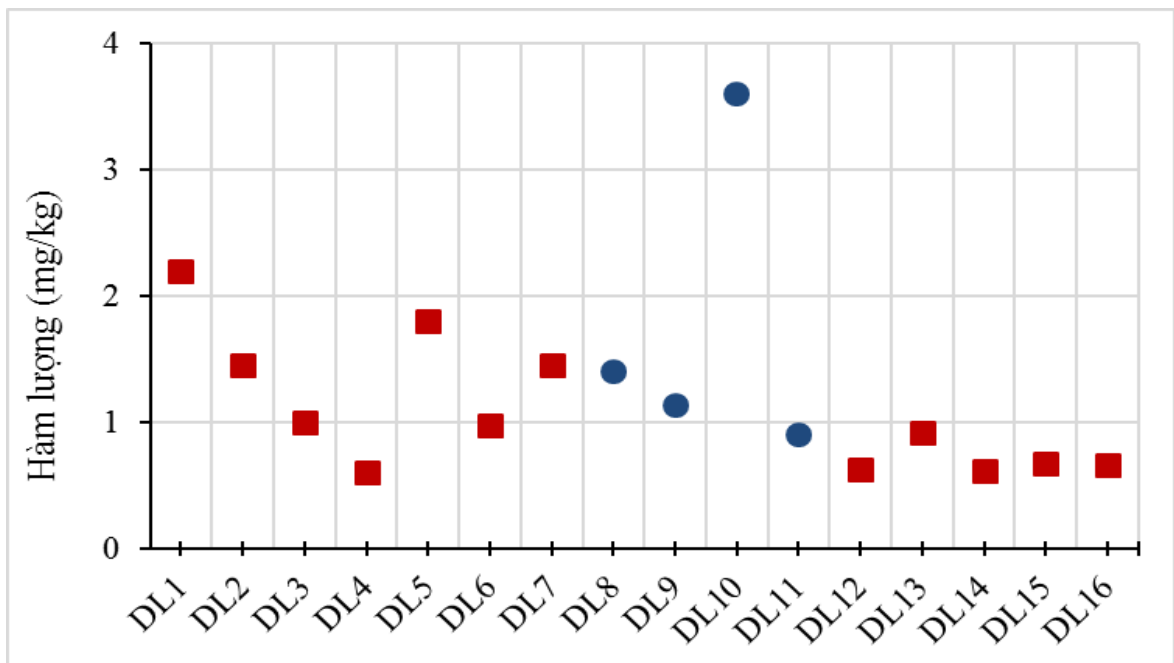
Các mẫu rêu được thu thập ở vị trí thành phố Đà Lạt có giá trị hàm lượng các nguyên tố ở mức trung bình. Ngoài trừ mẫu rêu được thu thập ở vị trí DL14 (2 Trần Phú, phường 10) có đa số các nguyên tố (Al, Si, Cl, K, Sc, V, Cr, Fe, As, Rb, Zr, Mo, I, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Hf, Th, và U) có giá trị hàm lượng thấp nhất.

Kết quả hàm lượng một số nguyên tố trong mẫu rêu được thu thập ở khu vực vùng ven thuộc Xuân Trường và Xuân Thộ có giá trị khác biệt - đặc biệt hai vị trí DL9 và DL10. Hàm lượng của đa số các nguyên tố trong mẫu rêu thu ở vị trí DL10 có giá trị lớn nhất như: Na, Mg, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, As, Rb, Zr, Sn, Cs, I, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Hf và U (21mg/kg). Đặc biệt hàm lượng nguyên tố Mn và Co có giá trị cao khác biệt so với các vị trí còn lại (Hình 3.16; Hình 3.17), với vị trí thu mẫu cách nhà máy xử lý chất thải rắn vẫn đang hoạt động khoảng 500m, xung quanh dân cư thưa, có nhiều cánh đồng hoa màu nhưng một phần trồng trong nhà kính. Ngoài ra còn có hàm lượng U cao gấp 10 lần các vị trí khác (Hình 3.18). Mẫu rêu thu ở vị trí DL9 ghi nhận hàm lượng lớn nhất của các nguyên tố Al, Cl, Zn, Ta, Th. Khu vực này có dân cư trung bình, có các khu du lịch sinh thái, trồng nhiều hoa và nông sản. Đặc biệt hàm lượng nguyên tố Th (22mg/kg) có giá trị cao khác biệt so với mẫu rêu thu ở các vị trí còn lại (Hình 3.19).



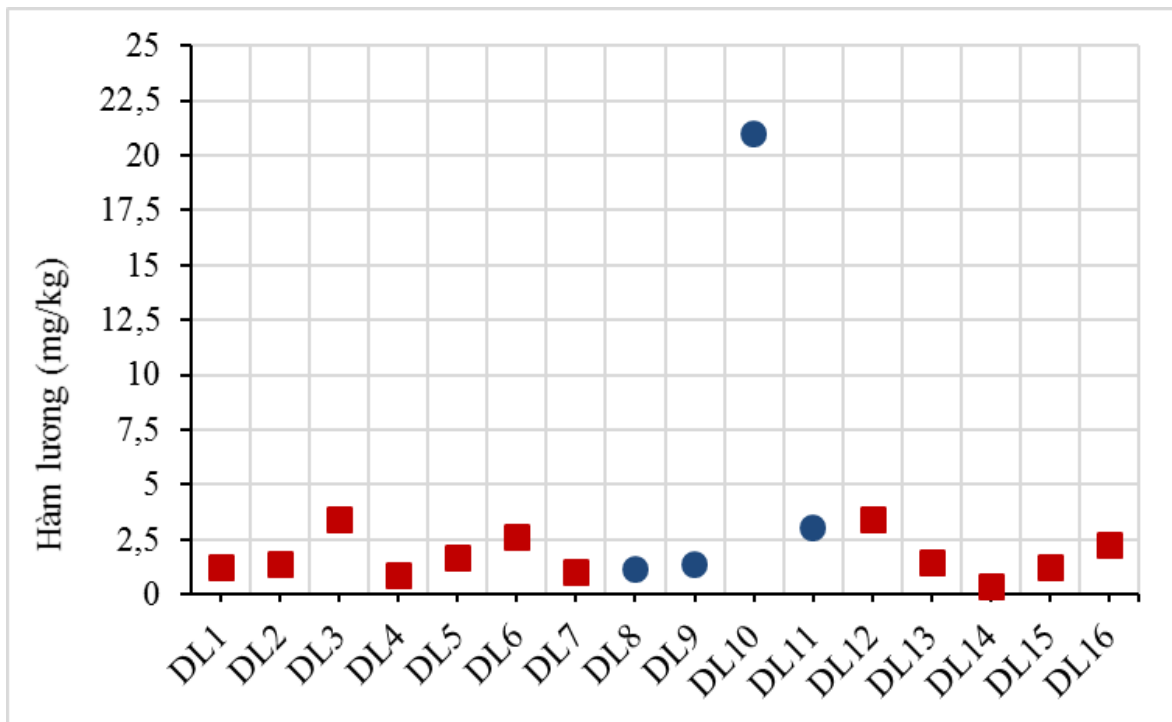
Kí hiệu: ■: thành phố; ●: vùng ven.

Hình 3.16. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố mangan (Mn) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Lâm Đồng



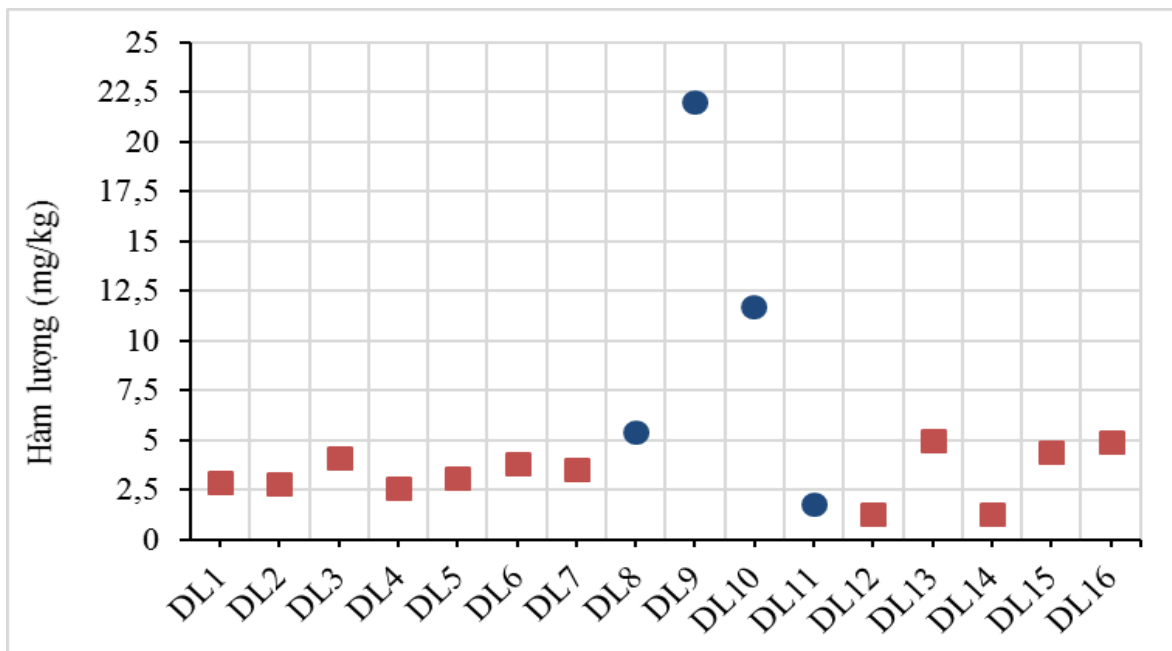
Kí hiệu: ■: thành phố; ●: vùng ven.

Hình 3.17. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố coban (Co) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Lâm Đồng



Kí hiệu: ■ : thành phố; ● : vùng ven.

Hình 3.18. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố urani (U) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Lâm Đồng



Kí hiệu: ■ : thành phố; ● : vùng ven.

Hình 3.19. Biểu đồ đánh giá hàm lượng nguyên tố thori (Th) trong các mẫu rêu được thu thập ở tỉnh Lâm Đồng

3.2.6. Đánh giá mức độ ô nhiễm không khí ở các khu vực nghiên cứu

Đối với mỗi khu vực nghiên cứu có những đặc trưng về địa lý, địa chất, khí hậu, hoạt động kinh tế khác nhau do đó các tác nhân ảnh hưởng lên môi trường xung quanh cũng như thành phần các nguyên tố hóa học trong cây rêu cũng khác nhau. Trong kết quả phân tích xác định được hơn 30 nguyên tố trong mẫu rêu, có một số nguyên tố kim loại nặng và độc tố cao gây ảnh hưởng lớn đến sức khỏe con người và môi trường sống. Cơ quan nghiên cứu ung thư quốc tế (International Agency for Research on Cancer – IARC) đã xác định các nguyên tố như Cr, Cd, Ni, As, Sb có độc tố cao gây tác động xấu đến sức khỏe, là nguyên nhân gây ra một số bệnh về hô hấp và nghiêm trọng hơn bệnh ung thư (Cogliano và cộng sự, 2011).

Trong nghiên cứu này, NCS thực hiện so sánh các giá trị ngưỡng (hàm lượng nhỏ nhất (Min), lớn nhất (Max)) và hàm lượng trung vị (mean) trong tập rêu *Barbula indica* của các tỉnh Thừa Thiên Huế, Quảng Nam và Tp. Hồ Chí Minh (Bảng 3.4); Khánh Hòa và Lâm Đồng (Bảng 3.5) để đánh giá chung về mức độ ô nhiễm không khí mỗi tỉnh. Vì các mẫu rêu thu được ở các tỉnh không đồng đều, kết quả hàm lượng các nguyên tố trong mẫu tập mẫu có giá trị đột biến (cao gấp 5 - 10 lần so với các mẫu còn lại).

Bảng 3.4. Hàm lượng (mg/kg) nhỏ nhất (Min), lớn nhất (Max) và giá trị trung vị của các nguyên tố có trong mẫu rễ *Barbula indica* được thu thập ở Thừa Thiên Huế, Quảng Nam và Tp. Hồ Chí Minh

Nguyên tố	Thừa Thiên Huế			Quảng Nam			Tp. Hồ Chí Minh		
	Min	Max	Trung vị	Min	Max	Trung vị	Min	Max	Trung vị
Na	300	1280	620	540	2510	1310	440	1340	930
Mg	830	1930	1550	1080	2730	1620	870	1970	1290
Al	1000	12700	5800	1700	7800	3200	2500	15300	4800
Cl	550	3600	1700	1300	4000	2100	530	970	780
K	6500	26000	16000	14000	30000	17000	9300	16000	12000
Ca	4900	16000	11000	6700	30000	9800	9400	34000	14000
Sc	0,24	2,12	1,09	0,44	1,9	0,8	0,81	2,2	1,81
Ti	129	741	271	92	465	205	204	914	524
V	2,55	19,5	12,2	3,39	44,7	5,11	5,26	57,4	8,08
Cr	2,1	21,7	11	3,8	15,6	6,8	13,8	31,2	19,9
Mn	41	121	74	29	112	88	45	170	77
Fe	1120	7030	3720	1580	5270	4810	3080	19600	5430
Co	0,32	2,17	1,4	0,73	3,81	1,01	1,75	3,41	3,28

Ni	1,09	9,6	4,2	1,48	7,7	2,7	7,3	12,6	9,5
Zn	71	460	126	144	470	254	96	790	178
As	0,99	3,3	2,3	1,29	11,6	3	1,95	5,5	4,1
Se	0,84	2,2	1,4	0,6	0,96	0,7	0,32	0,5	0,39
Br	6	19,9	10,4	6,4	50,1	7,7	8,7	24,7	12,8
Sr	32	70	46	24	100	29	56	275	90
Cd	1,59	3,8	2,4	0,25	2,9	2	0,25	1,07	0,8
Sb	0,74	2,1	1,4	0,53	1,6	0,89	0,68	1,6	1
Cs	0,71	3,4	1,58	0,44	1,63	1,18	2,2	14,1	5,3
Ba	23	340	58	24	127	83	83	260	101
La	0,95	7,7	3,1	0,91	7,9	2,24	2,89	8,8	5,6
Ce	2,3	18,3	6,2	1,4	16,9	4,2	6,1	18,3	11,7
Sm	0,13	1,01	0,51	0,14	1,2	0,35	0,59	1,74	1,15
Tb	0,02	0,52	0,09	0,02	0,15	0,05	0,07	0,33	0,17
Ta	0,03	0,16	0,09	0,05	0,19	0,06	0,07	0,22	0,15
Th	0,44	3,30	1,78	0,40	3,50	0,86	0,72	2,00	1,49
U	0,19	0,96	0,62	0,14	2,20	0,23	0,32	1,53	1,10

Ghi chú: giá trị in đậm là giá trị lớn nhất; giá trị đậm nghiêng là giá trị nhỏ nhất.

Bảng 3.4 trình bày ngưỡng (giá trị Min – Max) và giá trị trung vị (mean) của các mẫu rêu *Barbula inica* được thu thập trong năm 2015 tại ba tỉnh thành phố Hồ Chí Minh, Quảng Nam và Thừa Thiên Huế. Kết quả cho thấy rằng trong các mẫu rêu thu ở khu vực thành phố Hồ Chí Minh có hàm lượng trung vị và hàm lượng lớn nhất của các nguyên tố Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Br, Sr, Cs, Ba, La, Ce, Sm đạt giá trị cao nhất. Đặc biệt các nguyên tố kim loại nặng có độc tố cao như Cr, Fe, Co, Ni – đặc trưng có trong khí thải từ các phương tiện giao thông, hoạt động trong sinh hoạt con người như đốt nhiên liệu rắn (than, củi ở các hàng quán nhỏ) (Pacyna & Pacyna, 2001; Sonntag và cộng sự, 2014). Thêm vào đó, thành phố Hồ Chí Minh có mật độ dân cư cao cũng góp phần làm tăng hàm lượng bụi mịn trong không khí. Điều này cũng khẳng định rằng Tp. Hồ Chí Minh bị ô nhiễm bụi, trong đó có thành phần kim loại nặng lơ lửng trong không khí (Hien và cộng sự, 2001) dẫn đến tỷ lệ người dân sống ở Tp. Hồ Chí Minh mắc các bệnh về hô hấp tăng cao đặc biệt đối với trẻ nhỏ (Luong và cộng sự, 2020). Như vậy, hàm lượng nguyên tố lắng đọng trong các mẫu rêu thu ở thành phố Hồ Chí Minh có liên quan đến các hoạt động trong ngành công nghiệp nhẹ và mức độ đô thị hóa cao.

Trong khi đó, thành phần nguyên tố trong các mẫu rêu thu ở Quảng Nam tương đối phức tạp có thể liên quan đến từng vị trí thu mẫu. Kết quả ghi nhận cả hàm lượng trung vị và hàm lượng lớn nhất của các nguyên tố Natri (Na), Clorua (Cl), Magie (Mg), Kali (K) là có giá trị cao nhất và hàm lượng lớn nhất của nguyên tố Brom (Br) trong ba tỉnh thành phố được nghiên cứu – các nguyên tố này có thể bị ảnh hưởng hàm lượng hơi muối trong không khí (có nguồn gốc từ sol khí biển) và hoạt động từ nông nghiệp (Bradl, 2005). Do các mẫu rêu thu được thuộc thành phố Hội An và thị xã Điện Bàn – có vị trí địa lý gần biển (Hình 2.2 trang 42) và hoạt động kinh tế chủ yếu là du lịch và nông nghiệp. Ngoài ra, tác giả cũng chưa lý giải được lý do hàm lượng lớn nhất của nguyên

tổ coban và asen cũng được tìm thấy ở đây. Cả hàm lượng trung vị và hàm lượng lớn nhất của các nguyên tố Se, Cd, Sb có giá trị cao nhất trong các mẫu rêu thu ở tỉnh Thừa Thiên Huế (Hình 2.2 trang 42). Các nguyên tố Se, Cd, Sb được xác định có trong thành phần của các chất khí được giải phóng bởi quá trình đốt cháy nhiên liệu rắn bao gồm rác thải trong sinh hoạt và nông nghiệp (Wielgosinski, 2012). Như vậy, các nguyên tố trong các mẫu rêu thu ở Thừa Thiên Huế và Quảng Nam cho thấy liên quan đến đặc trưng địa lý và hoạt động kinh tế.

Bảng 3.5. Hàm lượng (mg/kg) nhỏ nhất (Min), lớn nhất (Max) và giá trị trung vị của các nguyên tố có trong mẫu rêu *Barbula indica* được thu thập ở Khánh Hòa và Lâm Đồng

Nguyên tố	Khánh Hòa			Lâm Đồng		
	Min	Max	Trung vị	Min	Max	Trung vị
Na	428	2240	847	282	1790	446
Mg	1366	2772	1575	760	2428	1226
Al	2800	34600	9345	4710	32700	10650
Si	17800	62800	40050	17500	84900	27900
Cl	162	2900	458	74	2430	298
K	6390	13100	8095	4600	12500	7085
Ca	8500	30600	12750	7520	15800	10700
Sc	0,3	6,7	1,14	0,7	7,2	1,59
Ti	153	1750	380	338	1250	559
V	3,7	39	8,65	5,1	22	13,2
Cr	2,77	22,5	6	5,1	14,8	8,85
Mn	96	525	152	40	175	88
Fe	1040	17600	3965	2250	15800	4850
Co	0,49	7,2	1,33	0,61	3,6	0,99

Ni	2,06	10,5	5,38	2	7,7	3,21
Zn	39	301	142	44	749	80
As	1,64	14,8	2,8	2,3	30	12,8
Br	3,3	24	9,5	2,4	8,3	4,2
Sr	43	241	75	33	158	49
Zr	7,4	109	38	14,8	73	30
Mo	0,63	3,8	1,33	0,42	6	0,95
Sn	2,43	4,9	3,11	1,43	3,6	2,24
Sb	0,22	1,37	0,44	0,19	1	0,32
I	2,40	11,80	6,45	1,15	5,70	2,30
Cs	0,75	3,6	1,53	0,3	5	0,79
Ba	31,4	131	52,5	27	107	38
La	1,37	16,7	4,58	1,9	36,4	4
Ce	2,8	43	10,5	4	65	10,9
Sm	0,19	2,85	1,33	0,28	8	0,73
Tb	0,03	0,41	0,23	0,07	1,44	0,17
Hf	0,21	3,9	1,22	0,56	2,40	1,11
Ta	0,04	0,81	0,31	0,10	1,20	0,24
Th	0,47	11,00	5,20	1,30	22,00	3,68
U	0,42	3,30	1,77	0,38	21,00	1,45

Ghi chú: giá trị in đậm là giá trị lớn nhất; giá trị đậm nghiêng là giá trị nhỏ nhất.

Bảng 3.5 trình bày ngưỡng (giới trị Min – Max) và giá trị trung vị của các mẫu rêu *Barbula inica* được thu thập tại hai tỉnh Khánh Hòa và Lâm Đồng trong năm 2019. Kết quả cho thấy rằng cả hàm lượng trung vị và hàm lượng lớn nhất của các nguyên tố Na, Cl, Mg, Ca, Mn, Br, Sr, Zr, Sn, I, Co, Ni, Sb, Hf có giá trị cao nhất trong các mẫu rêu thu ở tỉnh Khánh Hòa. Khu vực Khánh Hòa có nhiều mỏ khoáng sản như đá garnite, mỏ Titan (Ilmenite), mỏ cát Silic...

(Imrich, 2000), do đó hàm lượng nguyên tố kim loại nặng như Mn, Sr, Zr, Sn, Co, Hf có thể ảnh hưởng từ hoạt động khai thác khoáng sản tại khu vực nghiên cứu (McKay và cộng sự, 1986). Thành phố Nha Trang tiếp giáp biển nên có thể bị ảnh hưởng từ hơi nước biển (Na, Cl, Br, Mg, Ca) phát tán trong không khí .

Kết quả phân tích cho thấy cả hàm lượng trung vị và hàm lượng lớn nhất của nguyên tố As có giá trị lớn nhất trong các mẫu rêu được thu thập ở khu vực Lâm Đồng. Điều này cũng được lý giải hàm lượng nguyên tố As cao trong môi trường không khí có thể bị ảnh hưởng từ hàm lượng nguyên tố As trong môi trường khác cao như từ hoạt động khai thác nước ngầm (Polya và cộng sự, 2010; Nguyễn Đình Trung, 2016), trong đất (Hahn & Hoang, 2015). Cũng theo nghiên cứu Imrich (2000), tỉnh Lâm Đồng (khu vực Tây Nguyên) có nhiều mỏ khoáng sản được hình thành từ quá trình phong hóa như mỏ cao lanh (Kaolin), mỏ bô xít (Bauxit), ... – chứa hàm lượng lớn các nguyên tố đất hiếm và phóng xạ (Höhn, Frimmel, & Pašava, 2014; Fairclough và Tulsidas, 2019; Elliot, 2018, Bùi Thế Vinh & Trần Phương Duy, 2019). Trong Bảng 3.5 cũng cho thấy rằng hàm lượng lớn nhất của các nguyên tố thuộc nhóm nguyên tố đất hiếm (La, Ce, Sm, Tb) và phóng xạ thorium (max = 22mg/kg), uranium (max = 21mg/kg) có giá trị cao nhất. Điều này được lý giải hàm lượng các nguyên tố trong mẫu rêu thu ở Lâm Đồng có thể bị ảnh hưởng do hoạt động khai thác mỏ cao lanh và bauxit ở xung quanh vị trí thu mẫu (Phạm Xuân Tích, 2015).

Như vậy, kết quả ở Bảng 3.4 và Bảng 3.5 cho thấy rằng đa số thành phần nguyên tố có trong mẫu rêu *Barbula Indica* thu được đã phản ánh rõ thành phần vật chất có trong môi trường không khí - liên quan đến đặc trưng địa lý, hoạt động kinh tế, môi trường sống, ... ở các khu vực nghiên cứu (Hình 2.2).

Trong nội dung nghiên cứu của luận án này: cây rêu được xem xét là đối tượng đã tiếp nhận các nguồn vật chất lơ lửng trong không khí (nguồn phát có thể gây ô nhiễm trong môi trường không khí với hàm lượng tích lũy cao). Kết

quả phân tích theo phương pháp INAA cho giá trị hàm lượng nguyên tố (không xác định được các liên kết hóa trị của nguyên tử) trong khi vật chất (nguồn phát thải) tồn tại dưới dạng hợp chất (các liên kết hóa trị khác nhau). Do đó, dựa trên kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố ghi nhận được trong mẫu rêu để xác định nguồn thải là chưa chính xác. Vì vậy, NCS sử dụng kết hợp thêm phương pháp phân tích nhân tố để truy suất và suy đoán các nguồn phát thải trong không khí mà mẫu rêu có thể ghi nhận và được trình bày trong mục tiếp theo.

3.3. Kết quả phân tích thống kê đa biến và tìm nguồn gốc ô nhiễm trong không khí

Với bộ số liệu hai chiều gồm giá trị hàm lượng các nguyên tố và vị trí thu mẫu sử dụng phân tích thống kê đa biến với ứng dụng phân tích nhân tố để nghiên cứu nguồn gốc ô nhiễm phát ra trong không khí (FL) và điểm nhân tố để xác định các vị trí có ảnh hưởng từ các nguồn ô nhiễm đó (FS). Với phần mềm thống kê Statistica 8.0 có đầy đủ các tính năng để phân tích tải trọng nhân tố và điểm nhân tố.

3.3.1. Kết quả trích xuất phương sai

Đặc thù của nghiên cứu này là xác định mối quan hệ đồng biến thuận giữa hàm lượng các nguyên tố nên giá trị tải trọng nhân tố (FL) phải có giá trị dương từ đó suy đoán nguồn phát ra gây ô nhiễm trong môi trường không khí qua kết quả phân tích một chỉ thị sinh học (nguồn nhận).

Với bộ số liệu sử dụng hàm lượng của 26 nguyên tố có trong 52 vị trí thu mẫu rêu được đưa phân tích đa biến bằng phần mềm Statistica 8.0. NCS dựa vào giá trị phương sai tích lũy (thể hiện phần trăm đóng góp của bộ số liệu) để phân tích đánh giá và xác định 6 nhân tố (kí hiệu là FA1, FA2, FA3, FA4, FA5 và FA6) với tổng phần trăm phương sai toàn phần hơn 82% như ở Bảng 3.6.

Bảng 3.6. Kết quả phân tích nhân tố với các giá trị phương sai

	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6
Phương sai tích lũy (%)	40,16	17,68	7,88	6,32	5,93	4,34
Phương sai toàn phần (%)	40,16	57,84	65,71	72,03	77,96	82,30

3.3.2. Diễn giải các nhân tố phân tích

Kết quả phân tích nhân tố đã xác định được 6 nhóm nhân tố đặc trưng cho 6 nguồn ô nhiễm phát ra trong không khí được trình bày ở Bảng 3.7.

Bảng 3.7. Kết quả phân tích tải trọng nhân tố

	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6
Na	0,38	0,35	0,04	0,28	0,54	0,04
Mg	0,25	-0,07	0,37	0,63	0,37	0,13
Al	0,78	0,24	0,41	0,06	-0,33	0,02
K	-0,21	0,01	0,12	0,00	0,81	-0,13
Ca	-0,16	0,13	-0,04	0,89	-0,04	0,14
Sc	0,89	0,38	0,10	-0,01	-0,07	0,00
Ti	0,66	0,58	0,13	0,12	-0,28	0,00
V	0,31	0,54	0,20	0,63	-0,08	-0,08
Cr	0,09	0,86	0,03	0,19	0,18	0,03
Mn	0,28	0,14	0,11	0,21	-0,21	0,81
Fe	0,64	0,54	-0,02	0,00	-0,04	0,04
Co	0,38	0,58	0,03	0,08	0,06	0,62
Ni	0,09	0,81	0,18	0,13	0,16	0,26
Zn	-0,13	0,19	0,78	0,17	0,24	-0,02
As	0,72	-0,03	0,24	0,07	-0,35	-0,03
Br	-0,07	0,17	-0,16	0,49	0,43	0,46
Sb	-0,20	0,47	-0,01	0,09	0,57	-0,09

Ba	0,02	0,58	0,07	-0,27	0,43	0,36
La	0,93	0,20	-0,09	0,05	0,12	0,23
Ce	0,94	0,23	0,12	0,00	0,01	0,13
Sm	0,93	0,10	-0,09	0,02	0,16	0,18
Gd	0,30	0,52	-0,19	0,01	0,56	0,15
Tb	0,94	-0,08	0,10	-0,02	0,00	0,14
Ta	0,64	0,01	0,63	-0,09	-0,22	0,14
Th	0,67	0,01	0,64	-0,08	-0,20	0,12
U	0,92	-0,09	-0,16	0,06	0,10	0,03

Nhân tố 1 (FA1) giải thích được 40,17% giá trị các biến. Với nhân tố 1 là tập hợp gồm các nguyên tố nhôm (Al), scandi (Sc), titan (Ti), sắt (Fe), arsen (As), lantan (La), xeri (Ce), samari (Sm), terbi (Tb), tantan (Ta), thori (Th) và urani (U) với hệ số tải trọng từ 0,64 đến 0,94. Ngoài ra còn có một số nguyên tố có hệ số tải trọng lớn hơn 0,3 bao gồm Na (0,38), V (0,31) và Co (0,38). Theo các công bố cũng chỉ ra rằng thành phần một số khoáng chất nặng tồn tại ở lớp vỏ trái đất như các nguyên tố titan, sắt, cobalt, ... (Hien và cộng sự, 2001; Fairclough và Tulsidas, 2019), và các nguyên tố đất hiếm, Th và U có thành phần lớn trong các loại đá granite và Ryolite (Ellioptt, 2018). Thêm vào đó, nguyên tố arsen hiện diện ở nhân tố FA1 phản ánh sự ô nhiễm arsen trong môi trường đất của Việt Nam (Hahn và Hoang, 2015). Do đó, nguồn phát các nguyên tố trong nhóm nhân tố 1 có thể suy đoán là nguồn từ bụi đá, đất tồn tại ở lớp vỏ trái đất xung quanh vị trí thu mẫu.

Nhân tố 2 (FA2) giải thích được 17,68% giá trị các biến. Tập hợp các nguyên tố với hệ số tải trọng lớn hơn 0,5 bao gồm: crôm (0,86), niken (0,81), titan (0,58), coban (0,58), bari (0,58) vanadi (0,54), sắt (0,54) và gadoli (0,52). Nhóm các nguyên tố Cr, Ni, Ti, Co, Ba, V, Fe thuộc nhóm có nguồn phát thải chính từ xăng dầu do hoạt động của phương tiện giao thông (Sonntag và cộng

sự, 2014). Theo kết quả nghiên cứu khác cũng được ghi nhận từ kết quả phân tích các nguyên tố có trong hạt bụi PM_{2,5} đã chỉ ra rằng nhóm nguyên tố có trong thành phần khí thải trong xăng, dầu diesel bao gồm: Co, Ba, Cr, Fe, Ni, Na (Yang và cộng sự, 2019). Ngoài ra với kết quả ghi nhận hệ số tải trọng của các nguyên tố vanadi (0,54), nguyên tố scandi (0,38), natri (0,35) có thành phần trong hạt bụi đường do quá trình các phương tiện khi tham gia giao thông thì sẽ có các hạt bụi bị cuốn theo (Department of Health and Human Services, 2012). Như vậy, nhân tố FA2 có nguồn phát do phương tiện giao thông từ khí thải ở dạng khí hoặc dưới dạng các hạt bụi nhỏ, có khả năng di chuyển xa trong khí quyển trước khi chúng chạm tới mặt đất được coi là một nguồn ô nhiễm không khí đáng kể đã phát hiện tại các điểm thu mẫu.

Nhân tố 3 (FA3) giải thích 7,88% giá trị các biến. Các nguyên tố ảnh hưởng trong nhân tố 3 gồm: kẽm, tantan và thori với hệ số tải trọng lớn hơn 0,5. Nguyên tố kẽm có hệ số tải trọng lớn nhất (0,78) được xem là có ảnh hưởng lớn trong nhân tố 3. Nguyên tố kẽm được xác định có nguồn gốc từ các hạt mài mòn lốp xe, với quá trình lưu thông có sự bào mòn các lốp xe và bay vào trong môi trường không khí (Councell và cộng sự, 2004). Nhóm nguyên tố Th, Zn, As (0,24) và Al (0,37) có trong thành phần địa chất có thể chứa các hạt nhân phóng xạ (Pham và cộng sự, 1996; Fairclough và Tulsidas, 2019), cũng như nguyên tố thori cao trong đá cao lanh (Kaolin) (Adagunodo và cộng sự, 2018) và các mỏ quặng bôxít (Vind và cộng sự, 2018; Borra và cộng sự, 2016). Như vậy, nhân tố 3 được xác định có đóng góp lớn từ hoạt động vận chuyển các phương tiện có tải trọng lớn ảnh hưởng từ hạt sol khí chứa nguyên tố kẽm do sự ma sát giữa lốp xe mà mặt đường khi tham gia giao thông, từ hoạt động khai thác và vận chuyển khoáng sản đi nơi khác.

Nhân tố 4 (FA4) giải thích 6,32% giá trị các biến, bao gồm các nguyên tố Mg (0,63), Ca (0,89), V (0,63) và Br (0,49). Tập hợp các nguyên tố Mg, Ca, V

và Br có thành phần trong nước và cát biển (Ilmenite – chứa lượng lớn titan) (Mehdilo và cộng sự, 2015; Costigan và cộng sự, 2001). Như vậy nhân tố 4 ảnh hưởng đặc trưng nguồn liên quan đến biển.

Nhân tố 5 (FA5) giải thích được 5,93% giá trị các biến, bao gồm các nguyên tố Na (0,54), K (0,81), Sb (0,57), Ga (0,56), Br và Ba có hệ số tải trọng 0,43. Nhóm các nguyên tố có trong phân kali (K) thường được bổ sung để cải thiện năng suất và chất lượng của cây trồng (trong đó có cây lúa), và trong trạng thái tự nhiên muối K thường kết hợp với các muối Na và Mg(0,37) (Hartati và Purnomo, 2018). Nhóm nguyên tố Sb, Br là thành phần từ chất đốt các nguyên liệu rắn như củi, than (Pacyna và Pacyna, 2001;). Như vậy, nhân tố 5 có ảnh hưởng từ trong hoạt động nông nghiệp như phân bón, chất đốt từ các sản phẩm của nông sản (thân cây, cỏ).

Nhân tố 6 (FA6) giải thích được 4,34% giá trị các biến, bao gồm các nguyên tố Mn (0,81), Co (0,64) các nguyên tố này thành phần có trong nguồn nước xả thải từ sinh hoạt hoặc nhà máy (Barrio-Parra và cộng sự, 2018). Ngoài ra có thêm nguyên tố Br (0,46) có thành phần trong quặng Thiếc (SnI, SnI₄, SnBr, SnBr₄). Như vậy, nhân tố 6 đặc trưng các nguồn thải khác

3.3.3. Phân tích điểm nhân tố

Kết quả phân tích điểm nhân tố (FS) để kiểm chứng các vị trí thu mẫu chịu ảnh hưởng bởi các nguồn phát (nhân tố) trong không khí như thế nào? Kết quả phân tích điểm nhân tố của các khu vực nghiên cứu thuộc 5 tỉnh thành phố được trình bày trong Bảng 3.8.

Bảng 3.8. Kết quả phân tích điểm nhân tố

	FS1	FS2	FS3	FS4	FS5	FS6
H1	-0,16	0,66	0,07	-0,22	0,84	-0,60
H2	-0,37	-0,19	0,14	-0,38	0,78	-0,23

H3	-0,57	-0,46	0,31	-0,10	1,31	-0,54
H4	-0,45	-0,76	0,24	0,06	1,49	-0,65
H5	-0,61	0,89	0,87	-2,37	2,00	0,87
H6	-0,38	-0,42	-0,40	-0,28	0,28	0,36
H7	-0,52	-0,64	-0,27	-0,13	0,49	-0,37
H8	-0,46	0,91	-0,22	0,43	0,34	-0,49
H9	-0,38	1,29	-0,09	-0,31	0,38	-0,59
H10	-0,35	-0,21	-0,56	0,41	0,25	0,30
H11	-0,74	-0,35	-0,61	0,39	-0,39	-0,51
H12	-0,07	-0,09	-0,24	-0,35	0,54	-0,66
H13	-0,23	1,52	-0,12	-0,11	-0,01	-0,25
H14	0,17	0,91	-0,70	-0,75	0,23	0,14
H15	-0,64	-0,32	-0,81	0,15	-0,59	0,05
H16	-0,53	-1,20	-0,46	0,30	-0,01	-0,54
H17	-0,68	-0,58	-0,33	0,41	-0,02	0,09
HA1	-0,63	-1,20	0,58	0,13	0,37	-0,01
HA2	-0,52	-0,72	-0,43	-0,51	0,36	-0,45
HA3	-0,25	0,54	0,46	-0,60	0,82	-0,43
HA4	-0,31	0,26	0,15	0,56	1,41	0,62
HA5	-0,48	-0,93	-0,02	-0,76	0,93	-0,28
HA6	0,34	0,16	-0,12	3,87	2,29	0,72
HA7	-0,47	-1,14	1,05	-0,18	1,79	-0,68
KH1	0,52	-0,27	-0,06	-0,16	-1,60	5,82
KH2	-0,04	-1,41	-0,30	0,15	-0,37	0,50
KH3	0,59	-1,42	1,43	-0,97	0,18	0,91
KH4	-0,55	-0,16	0,37	2,40	-0,48	1,14
KH5	-0,58	-1,43	-0,76	1,58	-0,40	0,43

KH6	2,19	2,97	1,05	-0,21	-0,89	-0,39
DL1	-0,33	0,44	0,60	-0,05	-0,54	0,52
DL2	0,03	-0,56	-0,24	0,25	-0,36	-0,23
DL3	0,98	0,02	-0,27	0,34	-1,35	-0,89
DL4	-0,07	-0,44	-0,46	-0,59	-1,02	-0,59
DL5	0,34	0,05	-0,01	-0,02	-0,99	-0,28
DL6	0,38	0,14	-0,41	-0,29	-1,54	-0,93
DL7	0,20	0,12	0,16	0,57	-0,92	-0,61
DL8	0,30	-0,02	-0,36	-0,06	-1,30	-0,15
DL9	1,07	-0,74	5,61	-0,32	-0,73	-0,15
DL10	5,95	-1,04	-1,36	0,41	1,74	-0,26
DL11	-0,24	-0,97	0,68	-0,24	-0,17	-0,02
DL12	-0,01	-0,41	-0,94	-0,06	-1,30	-0,79
DL13	0,18	-0,46	0,01	-0,44	-1,26	-0,51
DL14	-0,49	-0,65	-0,74	-0,52	-1,29	0,18
DL15	0,36	0,24	-0,30	-0,77	-1,64	-1,20
DL16	0,28	-0,63	-0,29	-0,47	-1,18	-0,60
SG1	-0,77	2,71	1,41	3,26	-0,83	-0,74
SG2	-0,15	0,50	-0,56	0,06	0,67	0,61
SG3	0,04	1,33	-0,76	-0,25	0,33	0,89
SG4	0,05	1,41	-1,53	-0,48	0,27	0,05
SG5	-0,75	0,52	-0,17	-0,94	0,08	0,28
SG6	-0,18	2,24	-0,31	-1,81	1,01	1,16

FS1: Ảnh hưởng liên quan đến thành phần đặc trưng của lớp vỏ trái đất

Kết quả phân tích điểm nhân tố ở Bảng 3.19 chỉ ra rằng các địa điểm tương ứng với nhân tố FA1 có hệ số điểm cao (FS) như: KH6 (2,19) vị trí thu mẫu ở đèo Khánh Lê thuộc huyện Khánh Vĩnh – Khánh Hòa; DL9 (1,07) Cánh

đồng cảm tú cầu, đường Lộc Quí, Thiên Lộc, Xã Xuân Thọ; DL10 (5,95) – vị trí thu mẫu thuộc xã Xuân Trường. Theo nghiên cứu thống kê nguồn khoáng sản ở Việt Nam của Imrich Kunír (2000) đã chỉ ra rằng ở các khu vực Khánh Hòa và Lâm Đồng có các mỏ đá Granite – Ryolit. Kết quả ở Bảng 3.10 cũng chỉ ra rằng ở vị trí DL10 có hàm lượng silic cao nhất (84.900 mg/kg) trong 16 mẫu thu ở tỉnh Lâm Đồng, điều này có thể suy đoán ở vị trí này gần mỏ đá Ryolit (Ellioptt, 2018). Vị trí DL9 và DL10 đều bị ảnh hưởng từ nguồn bụi đất, do khu vực xung quanh bán kính 1km chủ yếu là đất (bazan) (Novikov và cộng sự, 2018).

FS2: Ảnh hưởng từ khí thải và hạt bụi cuốn theo do hoạt động của phương tiện giao thông.

Vị trí H9 (1,29) và H13 (1,29) ở khu vực thu mẫu thuộc ngoại ô tỉnh Thừa Thiên Huế, gần đường quốc lộ QL49, với lượng xe lưu thông lớn; thêm vào đó 2 khu vực này gần những bãi tập kết cát ở gần Sông Hương - địa điểm thường xuyên xảy ra nạn khai thác cát ở lòng sông (Nguyễn Hoàng Sơn, Hoàng Thị Thùy và Lê Văn Thao, 2008).

Đối với vị trí KH6 (2,97) có hệ số điểm nhân tố cao nhất đây là vị trí Đèo Khánh Lê thuộc đường quốc lộ HA1 – trục đường chính đi từ Khánh Hòa lên Lâm Đồng. Vào mùa mưa cung đường này thường xảy ra sạt lở do đó ở khu vực này thường có hoạt động xây dựng để sửa chữa bảo trì đảm bảo giao thông, bên cạnh đó nhiều xe ô tô lưu thông nên cũng thể hiện sự ảnh hưởng từ khí thải của các phương tiện giao thông.

Vấn đề ô nhiễm không khí ở thành phố Hồ Chí Minh cũng đã được ghi nhận qua các trạm quan trắc đặt trong thành phố, do tốc độ đô thị hóa nên nhiều công trình xây dựng và dân cư đông, lượng xe lưu thông lớn. Kết quả nghiên cứu cũng đã tìm ra bốn trong sáu điểm thu mẫu ở thành phố Hồ Chí Minh ảnh hưởng bởi nhân tố 2. Điển hình như vị trí thu mẫu SG1 (2,71) ở đường Cống

Quỳnh, gần bệnh viện Từ Dũ ; SG6 ở gần điểm du lịch trung tâm Quận 1 gồm Dinh Thống Nhất, Nhà thờ Đức Bà. Ngoài ra các điểm SG3 (1,33) và SG4 (1,41) là những vị trí thu mẫu ở công viên Tao Đàn và gần khu dân cư.

FS3: Ảnh hưởng từ sự bào mòn lớp xe của phương tiện giao thông

Các vị trí ảnh hưởng của nhân tố 3 bao gồm: HA7 (1,05) thuộc thành phố Hội An; SG1 (1,41) thuộc thành phố Hồ Chí Minh; KH3 (1,43) và KH6 (1,05) thuộc tỉnh Khánh Hòa; DL9 (5,61) thuộc thành phố Đà Lạt.

Trong năm vị trí ảnh hưởng nhân tố 3, thì có bốn vị trí có hệ số điểm nhân tố nằm trong khoảng 1 đến 2. Các vị trí này chủ yếu bị ảnh hưởng bởi hạt kèm quá trình lốp bị bào mòn từ các phương tiện giao thông (xe có tải trọng lớn). Như vị trí HA7 – đường Hùng Vương – cửa ngõ vào trung tâm phố cổ Hội An; SG1 – gần đường Cống Quỳnh, gần bệnh viện Từ Dũ; KH3 – gần đường Nguyễn Tất Thành – đường đi từ thành phố Nha Trang đến sân bay Cam Ranh; KH6 – thuộc đường quốc lộ HA1 – đường đi từ Nha Trang đến Đà Lạt.

Ngoài ra, vị trí DL9 có hệ số điểm nhân tố rất lớn 5,61 – bị ảnh hưởng do quá trình các xe tải vận chuyển vật liệu từ mỏ khai thác. Vị trí DL9 gần khu vực mỏ đá cao lanh và bô xít ở gần Trại Mát (Novikov và cộng sự, 2018).

FS4: Đặc trưng nguồn phát thải liên quan đến biển

Kết quả phân tích điểm nhân tố cũng đã chỉ ra rằng các vị trí KH4 (2,40), KH5 (1,58) thuộc trung tâm thành phố Nha Trang, gần biển; Mẫu HA6 có hệ số tải trọng 3,87 vị trí này gần biển Cửa Đại bị ảnh hưởng nguồn hơi nước và bụi cát biển. Ngoài ra vị trí SG1 (3,24) có vị trí là trung tâm thành phố Hồ Chí Minh có thể bị ảnh hưởng vật liệu xây dựng (cát)

FS5: Nguồn phát thải từ nông nghiệp như phân bón, chất đốt từ phế phẩm nông nghiệp

Các mẫu rêu ảnh hưởng nhân tố 5 bao gồm: H3 (1,31), H4 (1,49), H5 (2,00), HA4 (1,41), HA6 (2,29), HA7 (1,79), DL10 (1,79) và SG6 (1,01). Đa

số các vị trí gần khu vực nông nghiệp như trồng lúa nước, hoa màu, nông sản thuộc các địa điểm vùng ven thành phố. Ngoại trừ địa điểm SG6 thuộc khu vực trung tâm, nhưng ở đây có hoạt động của nhiều quán nhỏ vẫn dùng chất đốt từ củi và than.

Đặc biệt mẫu thu ở vị trí HA6 có hệ số điểm nhân tố 2,29 (lớn nhất). Từ kết quả Bảng 3.7 cho thấy rằng đa số các nguyên tố có hàm lượng cao nhất ở vị trí HA6 – vị trí xung quanh đồng ruộng hoa màu. Trong đó có các nguyên tố liên quan đến phân bón Na (2510 mg/kg), Ca (30.300 mg/kg), As (11,6 mg/kg), bên cạnh đó còn có các nguyên tố Ba (127 mg/kg), Sb (1,2 mg/kg), Br (50,1 mg/kg) có giá trị rất cao đó là do ảnh hưởng từ chất đốt phế thải sau thu hoạch như rơm rạ, lá, thân, ...

FS6: Thành phần đặc trưng khác

Các vị trí ảnh hưởng nhân tố 6 bao gồm KH1 (5,82), KH4 (1,14), SG6 (1,16). Đáng chú ý vị trí KH1 (5,82): Vị trí thu mẫu – thuộc xã Khánh Phú – huyện Khánh Vĩnh. Vị trí này có thành phần các nguyên tố cao nhất trong khu vực tỉnh Khánh Hòa như Br (24 mg/kg), Sr (43 mg/kg), Mn (525 mg/kg), As (14,8 mg/kg), Co (7,2 mg/kg), I (11,8 mg/kg) được trình bày ở Bảng 3.9. Trong 10 năm trở lại đây khu vực này khai thác các quặng Thiếc lộ thiên ở khu vực Khánh Phú (Thành Long, 2011) “Theo kết quả phân tích của Trung tâm Phân tích thí nghiệm thuộc Liên đoàn Bản đồ địa chất Miền Nam công bố, mẫu quặng ở xã Khánh Phú có hàm lượng thiếc lên đến 85%”. Chính vì vậy, vị trí này xa biển nhưng có nguyên tố brom và i-ốt rất cao, điều này được lý giải là hợp phần tồn tại trong mỏ thiếc (SnI , SnI_4 , SnBr , SnBr_4). Với kết quả ghi nhận hàm lượng các nguyên tố Mn và Co ở vị trí KH4 và SG6 có giá trị cao gấp 2 – 3 lần giá trị trung vị, do đó các vị trí này có thể gần hệ thống nước thải thành phố.

3.4. Tổng kết Chương 3

Nội dung Chương 3 NCS đã trình bày kết quả nghiên cứu sàng lọc ba loài rêu và chọn được chỉ thị sinh học rêu *Barbula indica* dùng làm đối tượng điều tra ô nhiễm chung cho khu vực miền Trung và miền Nam ở Việt Nam.

Kết quả chọn rêu *Barbula indica* và quy trình xử lý mẫu tối ưu đã đóng góp xây dựng hoàn chỉnh một phương pháp quan trắc môi trường không khí bằng chỉ thị sinh học rêu *Barbula indica* có tính ứng dụng cao ở Việt Nam. Rêu *Barbula indica* và quy trình có rửa mẫu trước khi phân tích INAA đã được nhóm nghiên cứu triển khai trên diện rộng trải dài từ miền Bắc (Hà Nội, Hưng Yên), miền Trung (Thừa Thiên Huế, Quảng Nam, Khánh Hòa, Lâm Đồng) và miền Nam (Tp. Hồ Chí Minh, Đồng Nai).

Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng ứng dụng kỹ thuật phân tích INAA tại phòng thí nghiệm Ứng dụng vật lý neutron – FLNF – JINR – Liên bang Nga để xác định hàm lượng đa nguyên tố trong mẫu thực vật. Kết quả đã xác định hàm lượng hơn 30 nguyên tố (đợt 1: 33 nguyên tố; đợt 2: 39 nguyên tố) có trong các mẫu rêu và đánh giá mức độ ô nhiễm trong không khí ở các tỉnh Thừa Thiên Huế, Quảng Nam, Khánh Hòa, Lâm Đồng thuộc khu vực miền Trung và Quận 1 thuộc Tp. Hồ Chí Minh.

Ứng dụng phần mềm Statistica 8.0 để nghiên cứu bộ số liệu đa biến gồm hàm lượng các nguyên tố và số mẫu thu được, truy xuất những nguồn ô nhiễm có thể phát ra trong không khí xung quanh vị trí mẫu được thu thập. Đặc biệt có thể lý giải những vị trí bất thường và phát hiện những nguồn ô nhiễm tiềm ẩn không được dự đoán trước.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Các phương pháp thực nghiệm chính đã được thực hiện trong luận án bao gồm: phương pháp thu thập và xử lý mẫu theo quy trình chung của chương trình ICP_Vegetation, phương pháp INAA dùng nguồn neutron từ lò phản ứng xung IBR2 – Viện Liên hiệp Nghiên cứu hạt nhân Dubna – Liên bang Nga để xác định hàm lượng các nguyên tố trong mẫu rêu, phương pháp phân tích nhân tố bằng phần mềm thương mại Statistica 8.0 để xác định nguồn phát ra các nguyên tố (có thể gây ô nhiễm không khí) và xác định các vị trí bị ảnh hưởng.

Từ đó luận án đã đạt được những kết quả nghiên cứu chính như sau:

1. Đã chọn được một loài rêu sinh trưởng tự nhiên làm đối tượng nghiên cứu chung phù hợp điều kiện môi trường ở Việt Nam - đáp ứng các tiêu chí làm chỉ thị sinh học theo chương trình điều tra ô nhiễm không khí qua cây rêu (ICP_Vegetation). Từ kết quả sàng lọc đến kết quả so sánh khả năng hấp thụ các nguyên tố (qua kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố) trong các loài rêu tự nhiên sinh trưởng ở thành phố Huế và Đà Lạt. Quy trình xử lý mẫu rêu thu ở Việt Nam bổ sung thêm bước rửa mẫu bằng nước thường và nước cất (để loại bỏ lớp bụi bao phủ lên bề mặt và những tạp chất bám xung quanh cây rêu) đã được cập nhật vào hướng dẫn của chương trình ICP_Vegetation (Monitoring manual 2020). Kết quả nghiên cứu này đã góp phần hoàn thiện phương pháp quan trắc môi trường không khí bằng chỉ thị sinh học rêu *Barbula indica* ở Việt Nam. Đây là một kết quả mới so với nghiên cứu trước và có ý nghĩa khoa học đối với nước ta (khi Việt Nam tham gia chương trình ICP_Vegetation).

2. Đã thu thập được mẫu rêu *Barbula indica* tại 52 địa điểm thuộc 5 tỉnh ở miền Trung và miền Nam của nước ta, đây là các khu vực được triển khai lần đầu tiên (nghiên cứu trước triển khai ở miền Bắc (nhóm Nguyễn Việt Hùng)). Kết quả phân tích bằng kỹ thuật INAA đã xác định được hàm lượng hơn 30

nguyên tố với sai số tương đối dưới 15%, trong đó có nhiều nguyên tố kim loại nặng và có độc tố cao đối với con người và sinh vật. Kết quả đánh giá mức độ ô nhiễm trong không khí cho thấy trung tâm Tp. Hồ Chí Minh cao hơn so với các vị trí trung tâm khác trong các khu vực nghiên cứu (được hiển thị qua hàm lượng các nguyên tố trong mẫu rêu).

3. Phân tích nhân tố được thực hiện với bộ số liệu đa chiều gồm 52 vị trí và hàm lượng 26 nguyên tố. Kết quả đã giải thích được hơn 80% giá trị các biến, truy xuất 6 nguồn ô nhiễm chính phát ra trong không khí và xác định những vị trí ảnh hưởng bởi các nguồn phát đó. Đặc biệt xác định được những vị trí có giá trị điểm nhân tố cao bất thường có thể ảnh hưởng từ hoạt động khai thác mỏ.

Luận án đã triển khai thành công phương pháp quan trắc môi trường không khí bằng chỉ thị sinh học rêu *Barbula indica* ở 5 tỉnh thành bao gồm Thừa Thiên Huế, Quảng Nam, Khánh Hòa, Lâm Đồng và Tp. Hồ Chí Minh (Quận 1), trong đó có cả khu vực nông thôn và miền núi. Đây là kết quả mới của luận án và có ý nghĩa thực tiễn đối với nước ta. Trong đó, kết quả nghiên cứu đánh giá ô nhiễm không khí qua phân tích chỉ thị sinh học cây rêu *Barbula indica* ở Thừa thiên huế, Quảng Nam và Tp. Hồ Chí Minh đã được công bố trên tạp chí quốc tế thuộc danh mục ISI (tạp chí Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences, Q2, IF₂₀₂₀=2,1). Hàm lượng các nguyên tố As, Cd, Cr, Fe, Ni, V, Zn, Al và Sb trong rêu *Barbula indica* là một phần trong bộ số liệu đầu tiên của Việt Nam trong chương trình ICP_Vegetation.

Mặc dù, luận án đạt được những kết quả mới, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn đối với Việt Nam. Tuy nhiên nhóm nghiên cứu đã gặp một số khó khăn và hạn chế về đối tượng và thời gian nghiên cứu. Cụ thể, cây rêu là sinh vật biểu sinh do đó phụ thuộc vào khí hậu (mùa mưa), môi trường đất (lớp thực vật mục) để cây rêu sinh trưởng; giá trị hàm lượng nguyên tố trong rêu là giá trị tích lũy trong suốt thời gian sinh trưởng của rêu – tuổi rêu. Do đó để thu

được mẫu rêu đồng nhất thời gian sống cần số lượng người tham gia lớn. Vì vậy số lượng mẫu trong luận án sau khi thu và sàng lọc được 52 mẫu rêu đạt tiêu chí làm đối tượng chỉ thị. Phương pháp phân tích kích hoạt neutron được sử dụng ở nước ngoài do đó mất nhiều thời gian (khoảng 1 năm) sau khi thu thập và xử lý mẫu ở Việt Nam và mẫu được phân tích tại Viện Liên hiệp Nghiên cứu hạt nhân Dubna – Liêng bang Nga.

Những kết quả mới mà luận án đã đạt được

Xác định đối tượng rêu *Barbula indica* làm chỉ thị chung và bổ sung quy trình xử lý mẫu tối ưu đối với rêu sinh trưởng trong môi trường khí hậu ở Việt Nam. Đây là kết quả mới của luận án so với nghiên cứu nhóm Nguyễn Việt Hùng.

Lần đầu tiên triển khai thành công phương pháp sử dụng rêu *Barbula indica* ở năm tỉnh thành phố gồm Thừa thiên Huế, Quảng Nam, Lâm Đồng, Khánh Hòa và thành phố Hồ Chí Minh (Quận 1).

Đóng góp bộ số liệu đầu tiên về hàm lượng các nguyên tố lắng đọng từ môi trường không khí ở Việt Nam trong rêu *Barbula indica* (kể từ năm 2015 - Việt Nam là thành viên chính thức trong chương trình ICP_ Vegetation).

KIẾN NGHỊ

Dựa vào những kết quả đạt được của luận án, có thể triển khai nghiên cứu thêm những vấn đề sau:

1. Triển khai sử dụng rêu *Barbula Indica* làm chỉ thị sinh học điều tra lắng đọng kim loại nặng trong không khí cho tất cả các tỉnh thành ở Việt Nam.
2. Ứng dụng tính năng hấp thu các chất dinh dưỡng từ không khí của cây rêu có thể sử dụng cải thiện môi trường không khí ở những thành phố lớn có mức độ ô nhiễm không khí cao.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

Công trình công bố chính dùng bảo vệ luận án

1. **Thao Tien Doan Phan**, Dung Do Van, Vinh Ha Xuan, Hong Khiem Le, Nguyen Thi Minh Nguyet. (2016). Comparison of ability absorption of heavy metal elements of *Babula* and *Hypnum* moss species by the neutron activation analysis method - *Proceeding of Advances in Applied and Engineering Physics*, pp:465-469. ISBN: 978-604-913-232-2.
2. **Doan, Phan. T.T.**, Trinh, T.T.M., Khiem, L.H., Frontasyeva, M.V., Quyet, N.H. (2019). Study of airborne trace element pollution in central and southern Vietnam using moss (*Barbula indica*) technique and neutron activation analysis. *Asia-Pacific J Atmos Sci* (**Q2**); 55, 247–253. <https://doi.org/10.1007/s13143-018-0065-4>.
3. Khiem, L. H., Quan, V.D., Trinh, T. T. M., Frontasyeva, M. V., **Tien, D. P. T.**, Nam, L.D., Mai, N. N., Quyet, N. H., Hong, K.T., Son, N.A., Thanh, T.T., Trung T.D. and Thang, D.V. (2019). The Study of Air Pollution of Metal Elements in Hanoi, Hung Yen and Dong Nai Using *Barbula Indica* Moss. *Communications in Physics*, Vol.29, No.3SI, pp. 401 – 410. Doi: 10.15625/0868-3166/29/3SI/14329.
4. **Đoàn Phan Thảo Tiên**, Trịnh Thị Thu Mỹ, Frontasyeva M.V, Lê Hồng Khiêm, Nguyễn An Sơn, Hà Xuân Vinh. (2019). Nghiên cứu và phân tích nguồn gốc ô nhiễm không khí ở thành phố Huế thông qua rêu *Barbula* bằng phần mềm Statistica 8.0. *Tạp chí khoa học – Trường đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh, Khoa học tự nhiên và Công nghệ*, Tập 16, số 6, tr: 107 – 114. ISSN 1859 – 3100.
5. **Doan Phan Thao Tien**, Le Hong Khiem, Trinh Thi Thu My, Marina Vladimir Frontasyeva, Nguyen Thi Minh Sang, Nguyen An Son. (2020). Comparing atmospheric trace element accumulation of three moss

speices. *Science & Technology Development Journal*, 23 (4), 752 – 757.
DOI: 10.32508/stdj.v23i4.2417.

6. Nguyễn An Sơn, **Đoàn Phan Thảo Tiên**, Lê Hồng Khiêm, Nguyễn Thị Nguyệt Hà, Nguyễn Thị Minh Sang, Phạm Thị Ngọc Hà, Lê Viết Huy, Phạm Đăng Quyết, Hồ Hữu Thắng, Nguyễn Trương Dương Cầm. (2020). Xác định nguyên tố vết trong không khí tại thành phố Đà Lạt qua chỉ thị trên rêu *Barbula* bằng phương pháp huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần. *Tạp chí khoa học Trường Đại học sư phạm Tp. Hồ Chí Minh*, Tập 17, Số 6, 1048-1056, ISSN 1859 – 3100.
7. **Đoàn Phan Thảo Tiên**, Lê Hồng Khiêm, Nguyễn An Sơn, Đỗ Văn Dũng, Hà Xuân Vinh. (2022). Nghiên cứu ô nhiễm không khí qua phân tích chỉ thị sinh học cây rêu ở tỉnh Quảng Nam. *Kỷ yếu của Hội nghị quốc tế về Vật lý Kỹ thuật và Ứng dụng lần thứ 7 (CAEP7)*. Đã chấp nhận đăng.
8. **Doan Phan Thao Tien**, Trinh Thi Thu My, Le Hong Khiem, Marina Frontasyeva, Inga Zinikovskaia, Nguyen An Son, Do Van Dung. (2022). Studying airborne trace elements in featured areas in Red River Delta and South Central Vietnam using moss biomonitoring technique and neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (Q2)*. Online: 18/05/2022. <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08331-z>

Công trình khác liên quan đến hướng nghiên cứu của luận án

1. Lê Đại Nam, Lê Hồng Khiêm, Vũ Đức Quân, **Đoàn Phan Thảo Tiên**, Nguyễn Hữu Quyết, Trịnh Đăng Hà. (2018). Khả năng sử dụng rêu để nghiên cứu ô nhiễm kim loại nặng trong không khí tại Hà Nội và một số điểm lân cận. *Advances in Applied and Engineering Physics – CAEP V*, Tr.56-61. ISBN: 978-604-913-232-2.

2. Nguyễn Ngọc Mai, Lê Hồng Khiêm, Nguyễn Hữu Quyết, **Đoàn Phan Thảo Tiên**, Lê Đại Nam, Vũ Đức Quân, Vũ Hoàng Hải, Khuất Thị Hồng, Trịnh Đình Trung, Trịnh Đăng Hà. (2018). Bước đầu xác định nguồn gốc ô nhiễm kim loại nặng trong không khí bằng phương pháp phân tích thống kê đa biến. *Advances in Applied and Engineering Physics – CAEP V*, Tr.270-276. ISBN: 978-604-913-232-2.
3. Nguyen An Son, **D. P. T. Tien**, Le Hong Khiem, Nguyen Thi Minh Sang, Nguyen Thi Nguyet Ha, Pham Thi Ngoc Ha, Pham Dang Quyet, Nguyen Dinh Trung, Ho Huu Thang, Nguyen Truong Duong Cam. (2020). Analysis of trace element atmospheric deposition by *barbula indica* moss at baoloc using the total reflection x-ray fluorescence technique. *Dalat university journal of science*, Volume 10, Issue 3 ,pp. 98-109.
4. Nguyen An Son, Le Hong Khiem, Nguyen Thi Minh Sang, **Doan Phan Thao Tien** and Ho Huu Thang. (2021). Determination of Elements due to Atmospheric Deposition on *Barbula indica* Moss at Dalat, Vietnam using NAA and TXRF Techniques, *Sains Malaysiana (Q2)*; ISSN: 0126-6039; E-ISSN: 2735-0118, Vol.50, No.6, pp: 1531-1541. <http://doi.org/10.17576/jsm-2021-5006-03>

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

- Bùi Thế Vinh, Trần Phương Duy. (2019). Đặc điểm thành phần vật chất và khoáng hóa liên quan với vỏ phong hóa đá granit phức hệ Ankroet (K2ak) khu vực Trại Mát Đà Lạt. *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ - Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quốc gia Tp.Hồ Chí Minh*. 4(1), 376 – 386.
- Chu Viết Luân. (2004). *Khánh Hòa - Thế và lực mới trong thế kỷ XXI*. Hà Nội: Nhà xuất bản Chính trị quốc gia.
- Đại chí Thừa Thiên Huế. (2005). *Phần Tự nhiên*, NXB Khoa học xã hội, Hà Nội.
- Đoàn Phan Thảo Tiên. (2015). Tên đề tài “*Phân tích các nguyên tố kim loại nặng trong cây rêu tự nhiên bằng phương pháp NAA, từ đó chọn ra loại rêu phù hợp để sử dụng trong điều tra lắng đọng không khí ở Việt Nam*”. Đề tài nghiên cứu khoa học cấp cơ sở - Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang.
- Đoàn Phan Thảo Tiên. (2016). Tên đề tài “*Xác định hàm lượng nguyên tố kim loại nặng trong cây rêu tự nhiên*”. Đề tài nghiên cứu khoa học cấp cơ sở - Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang.
- Hồ Mạnh Dũng. (2004). *Giáo trình “Phân tích kích hoạt neutron (INAA) trên lò phản ứng hạt nhân*. Tuyển tập các bài thực hành nâng cao dành cho cán bộ ngành năng lượng nguyên tử. Viện nghiên cứu hạt nhân Đà Lạt
- Kiều Anh. (25/7/2008). *Thành phố Hồ Chí Minh: Đối mặt với ô nhiễm môi trường*. Báo Khoa học và Phát triển.
- Nguyễn Đình Trung. (2016). Nguyên nhân ô nhiễm asen đối với nước ngầm tại huyện Cát Tiên - Lâm Đồng. *Tạp chí phát triển KH&CN*, Tập 19, Số 1.

- Nguyễn Hoàng Sơn, Hoàng Thị Thùy và Lê Văn Thao. (2008). Hiện trạng khai thác cát sạn trên sông Hương và những tác động của chúng. *Tạp chí Khoa học và Giáo dục, Trường Đại học sư phạm Huế*. Số 04(08): 92 – 99. ISSN 1859 – 1612.
- Phạm Tích Xuân, Trần Tuấn Anh, Đoàn Thị Thu Trà, Hoàng Thị Tuyết Nga, Phạm Thanh Đăng, Nguyễn Thị Liên, Nguyễn Văn Phở. (2015). Những vấn đề môi trường khai thác khoáng sản ở Tây Nguyên. *Tạp chí Các Khoa học về Trái Đất*. Tập 37 (2), tr: 139-147. <https://doi.org/10.15625/0866-7187/37/2/7369>.
- Thái Khắc Định và Hoàng Thị Hải Thanh. (2008). Khảo sát sự hấp thụ kim loại trong sinh vật chỉ thị bằng phương pháp phân tích kích hoạt neutron. *Tạp Ý kiến trao đổi*, số 14, online.
- Thành Long. (07/11/2011). “Nóng” chuyện khai thác quặng trái phép ở Khánh Vĩnh, <https://baokhanhhoa.vn/Doithoai-Diendan/201111/nong-chuyen-khai-thac-quang-trai-phep-o-khanh-vinh-2108089/>. Ngày truy cập: 10/06/2020
- Trần Ninh. (1995). *Các loài rêu phát triển tại thành phố Hà Nội và mối liên quan giữa chúng với sự ô nhiễm không khí*. Đề tài nghiên cứu KH-CN, Đại học Tổng hợp Hà Nội.
- Trần Sỹ Thứ. (2008). *Địa chí Đà Lạt*. Thành phố Hồ Chí Minh: Nhà xuất bản Tổng hợp Thành phố Hồ Chí Minh.
- Web <https://sites.google.com/site/reuvietnam/home/barbula-indica>
https://vi.wikipedia.org/wiki/Quảng_Nam

Tiếng Anh

- Abd-Elhady, H.M.E. (2012). *Elemental investigation of (al-cu) alloys and some geological samples using neutron activation and xrf analysis techniques*. Minufiya University.

- Abiye, O.E., Obioh , I.B., Ezech G.C., Alfa , A., Ojo , E.O & Ganiyu , A.K. (2014). Receptor modeling of atmospheric aerosols in federal capital territory (fct), Nigeria. *Ife Journal of Science* vol. 16, no.1, 107 – 119.
- Adagunodo, T.A., George, A.I., Ojoawo, I.A., Ojesanmi, K., & Ravisankar, R. (2018). Radioactivity and radiological hazards from a kaolin mining field in Ifonyintedo, Nigeria. *MethodsX*, Volume 5, Pages 362-374. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.04.009>
- Alvin, C.R. (2002). *Methods of Multivariate Analysis*, 2nd –Wiley – Interscience. A John Wiley & Sons Inc, Publication, ISBN 0 – 471 – 41889 – 7.
- Barbula indica (Hook.) .(1975). *Spreng. Steud. Nomencl.*, 2: 72 (1824). Saito J. Hattori Bot. Lab., 39, 488.
- Bargagli, R. (1998). *Trace Element in Terrestrial Plants*. A Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery. Springer Verlag, Berlin, New York, pp. 324.
- Barrio-Parra, F., Elío, J., De Miguel, E ., García-González, J. E., Izquierdo, M., & Álvarez, R. (2018). Environmental risk assessment of cobalt and manganese from industrial sources in an estuarine system. *Environ Geochem Health*, 40(2), 737-748. DOI: 10.1007/s10653-017-0020-9.
- Begum, B.A., Biswas, S.K., & Hopke, P.K. (2007). Source Apportionment of Air Particulate Matter by Chemical Mass Balance(CMB) and Comparison with Positive Matrix Factorization(PMF) Model. *Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 7, No. 4, pp. 446-468.
- Bode, P. (1996). *Instrumental and organizational aspects of A Neutron Activation Analysis Laboratory*. Thesis, Delft University of Technology, The Netherlands, ISBN 90 –73861 – 42 – X.

- Bode, P., Greenberg, R. R., & De Nadai Fernandes, E. A. (2009). Neutron Activation Analysis: A Primary (Ratio) Method to Determine SI – Traceable Value of Element Content in Complex Samples. *Chimia International Journal for chemistry*, 63(10), 678 – 690. DOI: [10.2533/chimia.2009.678](https://doi.org/10.2533/chimia.2009.678)
- Borra, C.R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K. & Gerven, T.V. (2016). Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review. *J. Sustain. Metall*, 2, 365–386. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0068-2>
- Bradl, H. B. (2005). *Chapter 1 Sources and origins of heavy metals. Interface Science and Technology*, 1–27. doi:10.1016/s1573-4285(05)80020-1
- Breit, G., Wigner, E.P. (1936). Capture of Slow Neutrons. *Phys Rev*, 49:519–531
- Cogliano, V.J., Baan, R., Straif, K., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., Ghissassi, F. E., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Freeman, C., Galichet, L., & Wild, C. P. (2011). Preventable Exposures Associated With Human Cancers. *J Natl Cancer Inst*, 103, 1827–1839. DOI: [10.1093/jnci/djr483](https://doi.org/10.1093/jnci/djr483).
- Costigan, M., Cary, R., & Dobson, S. (2001). Concise international chemical assessment document 29: *Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds*. IPCS Concise International Chemical Assessment Documents.
- Councell, T.B., Duckenfield, K., Landa, E.R., & Callender, E. (2004). Tire-Wear Particles as a Source of Zinc to the Environment . *Environmental Science and Technology*, 3(15), 4206-4214. DOI: [10.1021/es034631f](https://doi.org/10.1021/es034631f).
- De Corte, D., Gijbels, R. & Hoste J. (1972). Neutron Activation Analysis, *WileyInterscience*, London.

- De Winter, J.C.F., Dodou, D., & Wieringa, P.A. (2009). Exploratory Factor Analysis with small sample sizes. *Multivariate Behavioral Research*, 44(2), 147 – 181. DOI: [10.1080/00273170902794206](https://doi.org/10.1080/00273170902794206)
- Department of Health and Human Services. (2012). *Public Health Statement – Vanadium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Division of Toxicology and Human Health Sciences*, September. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp58-c1-b.pdf>.
- DiStefano, C., Zhu, M., & Mindrila, D. (2009). Understating and Using Factor Score: Considerations for the Applied Researcher. *Practical Assessment, Research and Evaluation*, Vol 14, No.20. ISSN 1531 - 7714
- Dmitriev, A.Yu., & Pavlov, S.S. (2013). Automation of the quantitative determination of elemental content of samples using neutron activation analysis at the IBR – 2 reactor of the Frank Laboratory for Neutron Physics. Joint Institute for Nuclear Research. *Physics of Particles and Nuclei Letters*, 10(1), 33 – 36. <https://doi.org/10.1134/S1547477113010056>.
- Dmitriev, A.Yu., Pavlov, S.S., & Frontasyeva, M.V. (2016). Automation system for neutron activation at the reactor IBR – 2, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 309, 27 – 38. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4864-8>.
- Dorđević, D., Petrovic, S., Relić, D., & Mihajlidi-Zelić, A. (2013). Applying receptor models Unmix and PMF on real data set of elements in PM for sources evaluation of the sea coastal side region (Southeast Adriatic Sea). *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 6, 4941–4969.
- Elliot, B.A. (2018). Petrogenesis of Heavy Rare Earth Element Enriched Rhyolite: Source and Magmatic Evolution of the Round Top

- Laccolith, Trans-Pecos, Texas. *Minerals*, 8(10), p. 423.
<https://doi.org/10.3390/min8100423>
- Fairclough, M., & Tulsidas, H. (2019). World Thorium Occurrences, Deposits and Resources. *Technical Report*, pages 87-88. DOI:
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.31869.20962>
- Frontasyeva, M.V. (2011). Neutron activation analysis for the Life Sciences. A review. *Physics of Particles and Nuclei*. Vol. 42, No. 2, pp. 332–378 (in English).
- Frontasyeva, M.V., & Harmens H. (2015). *Monitoring of atmospheric deposition of heavy metals, nitrogen and pops in Europe using bryophytes*. Monitoring manual 2015, International cooperative program on effect of air pollution on natural vegetation and crops, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor.
- Frontasyeva, M.V., & Harmens H. (2020). *Monitoring of atmospheric deposition of heavy metals, nitrogen and pops in Europe using bryophytes*. Monitoring manual 2020, International cooperative program on effect of air pollution on natural vegetation and crops, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor.
- Frontasyeva, M.V., & Pavlov. S.S. (2000). *Analytical investigations at the IBR – 2 Reactor in Dubna*, JINR preprint E14 – 2000 – 177, Dubna
- Frontasyeva, M.V., Galinskaya, T.Ye., Krmar, M., Matavuly, M., Pavlov, S.S., Povtoreyko, E.A., Radnovic, D., Steinnes, E. (2004). Atmospheric deposition of heavy metals in northern Serbia and Bosnia – Herzegovina studied by the moss biomonitoring, neutron activation analysis and GIS technology. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 259(1), 141 – 147. <https://doi.org/10.1023/B:JRNC.0000015819.67830.60>.

- Frontasyeva, M.V., Pavlov, S.S., & Shvetsov, V.N. (2010). NAA for Applied Investigation at FLNP JINR: Present and Future,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 286, pp. 519 – 524. DOI: [10.1007/s10967-010-0814-z](https://doi.org/10.1007/s10967-010-0814-z)
- Frontasyeva, M.V., Smirnov L. I., Steinnes E., Lyapunov S. M., & Cherchintsev V. D. (2004). Heavy metal atmospheric deposition study in the South Ural Mountains, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 259, No. 1, 19 – 26.
- Galsomies, L., Ayrault, S., Carrot, F., Deschamps, C., & Letrouit – Galinou, M.A. (2003). Interspecies calibration in moss at regional scale – heavy metal and trace elements results from Ile-de-France. *Atmospheric Environment*, 37, 241 – 251. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00831-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00831-2).
- Girardi, F., Guzzi, G., & Pauly, J. (1965). Reactor Neutron Activation Analysis by the Single Comparator Method. *Anal. Chem*, 37, 1085- 1092.
- Gjengedal, E., & Steinnes, E. (1990). Uptake of Metal Ions in Moss from Artificial Precipitation. *Environ. Monit. Assess.* 14, 77-87
- Greenberg, R. R., Bode, P., & De Nadai Fernandes, E. A. (2011). Neutron activation analysis: A primary method of measurement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66(3-4), 193–241. doi:10.1016/j.sab.2010.12.011
- Greer, W.L. (1992). Portland Cement. Air Pollution Engineering Manual. Buonicore, A. J. and Davis, W.T. (Eds.), *Von Nostrand Reinhold*, New York.
- Høgdahl, O.T. (1962). Neutron Absorption in Pile Neutron Activation Analysis. Michigan Memorial Phoenix. *Project, Univ. Of Michigan*. Ann Arbor, USA, Report MMPP-266-1.

- Hahn, C., & Hoang, T.Q.T. (2015). *Arsenic Fractionation in Agricultural Soil in Vietnam using the Sequential Extraction Procedure*. 4th International Conference on Informatics. Environment. Energy and Applications. Volume 82 of IPCBEE. DOI: 10.7763/IPCBEE. 2015.V 82.24
- Harmens, H. (2010). *Monitoring Manual: Heavy Metals In European Mosses: 2010 Survey*, Air pollution and vegetation: ICP Vegetation annual report 2009/2010. Bangor, NERC/Centre for Ecology & Hydrology.
- Harmens, H., & Norris, D. (2008). *Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990-2005)*. Centre for Ecology & Hydrology, Natural Environment Research Council, Bangor, UK. ISBN: 978-1-85531-239-5.
- Harmens, H., Mills G., Hayes F., Sharps K., & Frontasyeva M. (2015). *Air Pollution and Vegetation: ICP Vegetation Annual Report 2014/2015*. ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Environment Centre Wales, Bangor, Gwynedd, UK. ISBN: 978-1-906698-55-3. DOI: 10.13140/RG.2.1.1294.9200
- Harmens, H., Norris, D., Mills, G., & the participants of the moss survey. (2013c). *Heavy metals and nitrogen in mosses: spatial patterns in 2010/2011 and long-term temporal trends in Europe*. ICP Vegetation Programme Coordination Centre, CEH Bangor, UK. ISBN: 978-1-906698-38-6. <http://icpvegetation.ceh.ac.uk>
- Harmens, H., Norris, D.A., Steinnes, E., Kubin, E., Piispanen, J., Alber, R., Aleksiyenak, Y., Blum, O., Coşkun, M., Dam, M., De Temmerman, L., Fernández, J.A., Frolova, M., Frontasyeva, M., González-Miqueo, L., Grodzińska, K., Jeran, Z., Korzekwa, S., Krmar, M., Kvietskus, K., Leblond, S., Liiv, S., Magnússon, S.H., Maňková, B., Pesch, R., Rühling, Å., Santamaria, J.M., Schröder, W., Spiric, Z., Suchara, I.,

- Thöni, L., Urumov, V., Yurukova, L., & Zechmeister, H.G. (2010). Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: spatial and temporal trends in Europe. *Environmental Pollution*, 158, 3144-3156. <http://vci.vnu.edu.vn/upload/15022/pdf/576382d57f8b9a3f5f8b458b.pdf>
- Hartati, S.S., & Purnomo, D. (2018). Effectiveness and efficiency of potassium fertilizer application to increase the production and quality of rice in entisols, IOP Conf. Series: *Earth and Environmental Science*, 142, 012031 DOI: [10.1088/1755-1315/142/1/012031](https://doi.org/10.1088/1755-1315/142/1/012031)
- Henry, R.C., Lewis, C.W., Hopke, P. K., & Williamson, H.J. (1984). Review of receptor model fundamentals. *Atmospheric Environment*, 18(8), 1507 – 1515. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90375-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90375-5).
- Hevesy, G. V. & Levi, H. H. (1936). *The Action of neutrons on the rare earth elements*. Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Matematisk-fysiske Meddelelser. XIV, 5, 1 – 34
- Hien, P.D. & Bac, V.T. (2009). Regional and local emissions in red river delta, Northern Vietnam. *Air Qual Atmos Health*. Vol.2, 157–167, DOI 10.1007/s11869-009-0042-2.
- Hien, P.D., Bac, V.T., & Thinh, N.T.H. (2004). PMF receptor modelling of fine and coarse PM₁₀ in air masses governing monsoon conditions in Hanoi, northern Vietnam. *Atmospheric Environment*, 38, 189-201
- Hien, P.D., Binh, N.T., Truong, Y., Ngo, N.T., & Sieu, L.N. (2001). Comparative receptor modelling study of TSP, PM₂ and PM₂₋₁₀ in Ho Chi Minh City. *Atmospheric Environment*, vol. 35, 2669 – 2678
- Höhn, S., Frimmel, H. E. & Pašava, J. (2014). The rare earth element potential of kaolin deposits in the Bohemian Massif (Czech Republic, Austria), *Mineralium Deposita*, volume 49, pages 967–986, DOI:[10.1007/s00126-014-0542-3](https://doi.org/10.1007/s00126-014-0542-3)

- Ibrahiem, N., Abd, El M.T., Ezaby, El B., Nada, A., & Zeid, A.H. (1999). *Natural radioactivity in Egyptian and industrially used Australian bauxites and its tailing red mud*. International Symposium on Restoration of Environments with Radioactive Residues, <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/30/060/30060312.pdf?r=1&r=1>
- Imrich, K. (2000). Mineral resources of Vietnam, *Acta Montanistica Slovaca*, 5(2), 165 – 172.
- Jung, S. & Lee, S. (2011). Exploratory factor analysis for small samples, *Behav Res*, 43, 701–709. DOI 10.3758/s13428-011-0077-9
- Kaiser, H. (1960) The application of electronic computers to factor analysis. *Educational and Psychological Measurement*, 20, 141-151.
- Kansanen, P., & Venetvaara, J. (1991). Comparison of biological collectors of airborne heavy metals near ferrochrome and steel works. *Water, Air and Soil Pollution*, 60, 337-359. <https://doi.org/10.1007/BF00282631>
- Kosior, G., Frontasyeva, M., Ziembik, Z., & Zincovscaia, I. Agnieszka Dolhańczuk-Śródka, Barbara Godzik. (2020). The Moss Biomonitoring Method and Neutron Activation Analysis in Assessing Pollution by Trace Elements in Selected Polish National Parks. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol 79, 310–320. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00755-6>.
- Lee, C.S.L., Li, X., Zhang, G., Peng, X., & Zhang. L. (2005). Biomonitoring of trace metals in the atmosphere using moss (*hypnum plumaeforme*) in the Nanling Mountains and the Pearl River Delta, Southern China. *Atmospheric Environment*, 39(3), 397 – 407. DOI: [10.1016/j.atmosenv.2004.09.067](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.067).

- Luong, T.M.L., Tran, N. D., Nguyen, T.T. H., Phung, D., Tran, L.K., Do, V. D., & Thai, P. K. (2020). Particulate air pollution in Ho Chi Minh city and risk of hospital admission for acute lower respiratory infection (ALRI) among young children, *Environ Pollut.*, 257, 113424. DOI: [10.1016/j.envpol.2019.113424](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113424)
- Maithani, P.B., & Srinivasan, S. (2011). Felsic Volcanic Rocks, a Potential Source of Uranium - An Indian Overview. *Energy Procedia*, Vol 7, 163-168. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.06.022>
- Markert, B., & Weckert, V. (1993). Time and Site Integrated Long-term Biomonitoring of Chemicals by Means of Mosses. *Toxicol. Environ. Chem.*, 40, 43-56. DOI: 10.1080/02772249309357930.
- Markert, B., Oehlmann, J. & Roth, M. (1997). *General aspects of heavy metal monitoring by plants and animals*. In: Environmental monitoring: Exposure, assessment and specimen banking, Subramanian, K.S. and Lyengar, G.V. (eds.), ACS Symposium series 654. American Chemical Society.
- Markert, B.A., Breure, A.M., & Zechmeister, H.G. (2003). Definitions, Strategies, and Principles for Bioindication/Biomonitoring of the Environment. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, Vol. 6, 3-39. [https://doi.org/10.1016/S0927-5215\(03\)80131-5](https://doi.org/10.1016/S0927-5215(03)80131-5).
- Martin, M.H., & Coughtrey, P.J. (1982). *Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution*. Land and Air. Appl. Sci. Publishers, London, pp: 136-142. ISBN 978-94-009-7352-7
- McKay, G.A., Wagstaff, J.H. & Yang, S-R. (1986). Zirconium, Hafnium, and rare earth element partition coefficients for Ilmenite and other minerals in high-Ti lunar mare basalts: An experimental study, *Journal of*

Geophysical Research Atmospheres 91(B4).

<https://doi.org/10.1029/JB091iB04p0D229>

Mehdilo, A., Irannajad, M. & Rezai, B. (2015). Chemical and mineralogical composition of ilmenite: Effects on physical and surface properties. *Minerals Engineering*, 70, 64–76, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.002>.

Mira, A.U., Gordana V., & Milica T. (2016). *Biomonitoring of Air Pollution Using Mosses and Lichens, A Passive and Active Approach, State of the Art Research and Perspectives*. Air, Water and Soil Pollution Science and Tecnology. ISBN: 978-1-53610-212-3

Mohd, Z.B. A., Ahmad B. S., & Zaini B. H. (2012). Assessment of the impact of petroleum and petrochemical industries to the surrounding areas in Malaysia using mosses as bioindicator supported by multivariate analysis. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 3959 – 3969. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2236-y>.

Nazarov, V.M., Pavlov, S.S., Herrera, E. & Frontasyeva, M.V. (1993). Recent developments of radioanalytical methods at the IBR-2 pulsed fast reactor. *J.of Radioanal. Nucl. Chem.*, 167, .p.11 - 21.

Nazarov, V.M., Pavlov, S.S., Peresedov, V.F. & Frontasyeva, M.V. (1985). Channels for irradiation and pneumotransport system at IBR-2. *JINR Rapid Communication*, No. 6-85, Dubna, p.37 - 41.

Ndlovu, N. B., Frontasyeva, M. V., Newman, R., Maleka, P. (2019). Elemental Analysis of Mosses and Lichens from the Western Cape Province (South Africa) Determined by Enaa and Icp-MS – First Results. *American Journal of Analytical Chemistry*, 10(03), 86-102. DOI: [10.4236/ajac.2019.103008](https://doi.org/10.4236/ajac.2019.103008).

- Nguyen, V.H., Frontasyeva M.V., Trinh T.T.M., Gilbert D., and Bernard N. (2010). Atmospheric Heavy Metal Deposition in Northern Vietnam: Ha Noi and Thai Nguyen case study using the moss biomonitoring technique, INAA and AAS. *Environmental Science and Pollution Research*, 17, 1045 – 1052. DOI: [10.1007/s11356-009-0258-6](https://doi.org/10.1007/s11356-009-0258-6)
- Norris, M., & Lecavalier, L. (17 July 2009). Evaluating the Use of Exploratory Factor Analysis in Developmental Disability Psychological Research. *Journal of Autism and Developmental Disorders*. 40 (1), 8–20. doi:10.1007/s10803-009-0816-2. PMID 19609833
- Novikov, V. M., Boeva, N. M., Bortnikov, N. S., Zhukhlistov, A.P., Krupskaya, V. V. and Bushueva, E. B. (2018). Chai Mat Kaolin–Bauxite Deposit (South Vietnam): Typomorphic Features of Kaolinite and Formation Mechanism of the Zonal Profile of the Bauxite-Bearing, Weathering Crust of Granites. *Geology of Ore Deposits*, 60, 513–526. <https://doi.org/10.1134/S107570151806003X>
- Pacyna, J.M., & Pacyna E.G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9(4), 269-298. <https://doi.org/10.1139/a01-012>
- Pham, V.D., Tschurlovits, M., Buchtela, K., & Pham Q. D. (1996). Enrichment of radioactive materials in sand deposits of Vietnam as a result of mineral processing. *Environment International*, Vol. 22(1), S271-S274. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(96\)00117-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(96)00117-1)
- Polya, D. A., Berg, M., Gault, A. G., & Takahashi, Y. (2008). Arsenic in Groundwaters of South-East Asia: With Emphasis on Cambodia and Vietnam. *Applied Geochemistry*, 23(11), 2968–

2976. Doi:10.1016/j.apgeochem.2008.06.024 10.1016/j.apgeochem.2008.06.024
- Puckett, K.J. (1988). Bryophytes and Lichens as Monitor of Metal Deposition, *Bibliotheca Lichenologica*, 30, 231-267.
- Roscoe, B.A., Hopke, P. H., Dattner, S.L., & Maxine J.J. (1982). The use of principal component Factor Analysis to Interpret Particulate Compositional Data Set. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 32(6), 637 – 642, Doi: <https://doi.org/10.1080/00022470.1982.10465439>
- Rühiling, A. (1994). *Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe- Estimations Based on Moss Analysis*. Nordic Council of Ministers,(ed.) AKA Print, A/S Aarhus. p.9
- Rühiling, E., & Tyler, G. (1968). An ecological approach to the lead problem. *Botaniska Notiser*, 121, 321-342.
- Rühiling, E., & Tyler, G. (1970). Sorption and Retention of Heavy Metals in the Woodland Moss *Hylocomium Splendens*, *Oikos Journal*, 21, 92-97
- Sardans, J., & Penuelas, J. (2005). Trace element accumulation in the moss *Hypnum curpressifprme* Hedw. and trees *Quercus ilex* L. and *Pinus halepensis* Mill. in Catalonia. *Chemosphere*, 60(9), 1293 – 1307. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2005.01.059](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.059).
- Schröder, W., Pesch, R., Hertel, A., Schonrock, S., , Harmens, H., Gina Mills, G., & Ilyin, I. (2013). Correlation between atmospheric deposition of Cd, Hg and Pb and their concentrations in mosses specified for ecological land classes covering Europe. *Atmospheric Pollution Research*, Vol.4, 267- 274.
- Simonits, A., de Corte, F. & Hoste, J. (1975). Single Comparator Methods in Reactor Neutron Activation Analysis. *J. Radioanal. Chem.* 24, 31 – 46.

- Sloof, J.E. (1993). *Environmental Lichenology: Biomonitoring Trace Element Air Pollution*, Thesis, Univ. Technol. Delft, The Netherlands, ISBN 90-73861-12-8.
- Sonntag, D.B., Baldauf, R.W., Yanca, C.A., Fulper, C. (2014). Particulate matter speciation profiles for light-duty gasoline vehicles in the United States. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64(5), 529-45. DOI: [10.1080/10962247.2013.870096](https://doi.org/10.1080/10962247.2013.870096)
- Steinnes, E. (1977). *Atmospheric Deposition of Trace Elements in Norway Studied by Means of Moss Analysis*. Kjeller Report, KR 154, Institute for Atomenergri, Kjeller, Norway.
- Steinnes, E. (1995). A critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals. *Sci. Total Environ.*, 160/161, 243-249. DOI: [10.1016/0048-9697\(95\)04360-D](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04360-D)
- Steinnes, E., Johansen, O., Røyset, O., Ødegård, M. (1993). Comparison of different multielement techniques for analysis of mosses used as biomonitors. *Environmental Monitoring and Assessment*, 25, 87-97.
- Vanadium (EHC 81. (1988) - IPCS Inchem. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc81.htm>
- Vind, J., Malfliet, A., Blanpain, B., Tsakiridis, P. E., Tkaczyk, A. H. and Vassil, V. (2018). Rare Earth Element Phases in Bauxite Residue. *Minerals*, 8(2), 77. <https://doi.org/10.3390/min8020077>
- Watson, J.G. (1979). *Chemical element balance receptor model methodology for assessing the sources of fine and total suspended particulate matter in Portland, Oregon*. Ph.D. Dissertation, Oregon Graduate Center, <http://digitalcommons.ohsu.edu/etd/317/>

- Wielgosiński, G. (2012). *Pollutant Formation in Combustion Processes. Advances in Chemical Engineering*. Dr Zeeshan Nawaz (Ed.). ISBN: 978-953-51-0392-9. InTech. pp. 295 - 324.
- Wolterbeek, H.T., Bode, P., and Verburg, T.G. (1996). Assessing the Quality of Biomonitoring Via Signal-to-Noise Ratio Analysis. *Sci. Total Environ*, 180, 107-116.
- Wu, R., Dai, H.C., Geng, Y., Xie, Y., Masui, T., Liu, Z.Q., Qian, Y.Y. (2017). Economic Impacts from PM_{2.5} Pollution-Related Health Effects: A Case Study in Shanghai. *Environmental Science & Technology*, 51, 5035- 5042. 10.1021/acs.est.7b00026.
- Yang, H.H., Dhital, N.B., Wang, L.C., Hsieh, Y.S., Lee, K.T., Hsu, Y.T. and Huang, S.C. (2019). Chemical Characterization of Fine Particulate Matter in Gasoline and Diesel Vehicle Exhaust. *Aerosol Air Qual. Res*, 19, 1439-1449. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.04.0191>
- Zechmeister, H.G. (1995). Correlation between altitude and heavy metal deposition in Alps. *Environmental Pollution*, 89, 73-80.
- Web: <http://www.theplantlist.org>

PHỤ LỤC

Phụ lục A: Hàm lượng (mg/kg) các nguyên tố có trong các mẫu rễ *Barbula indica* được thu thập ở tỉnh

Thừa Thiên Huế

	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9
Na	594±17	557±16	669±19	797±23	1280±37	570±17	600±18	769±22	1080±31
Mg	1786±53	1365±43	1794±56	1927±60	1239±45	1526±48	1552±49	1649±49	1103±35
Al	8760±244	5820±164	2980±84	3010±84	1010±31	6000±167	3640±102	7480±208	8650±243
Si	41600±8540	26400±4855	12500±2348	14500±2723	13000±2080	21400±3368	12500±2348	38000±7817	39600±6352
Cl	3590±309	2400±207	3000±258	3510±302	1170±102	1280±112	2530±218	1260±110	1880±163
K	26200±2143	15700±1292	24800±2029	25700±2107	16400±1346	14500±1199	17500±1437	13200±1101	17000±1409
Ca	9710±774	10100±814	11100±877	12000±941	4920±425	9710±767	9740±768	15500±1201	9900±802
Sc	1,85±0,10	1,26±0,07	0,67±0,04	0,58±0,03	1,42±0,07	1,02±0,05	0,59±0,03	1,09±0,06	1,55±0,08
Ti	543±53	324±36	173±21	170±21	166±21	271±30	226±25	552±53	741±71
V	16,60±1,34	9,82±0,80	5,26±0,44	5,45±0,45	2,55±0,31	8,08±0,65	7,94±0,63	14,30±1,12	15,10±1,28
Cr	20,70±1,87	2,12±0,21	11,00±1,29	8,16±0,69	16,80±1,68	10,10±1,26	6,32±1,10	21,70±1,14	17,30±1,07
Mn	87,9±3,0	57,6±2,0	58,2±2,0	54,4±1,9	64,7±2,2	121,0±4,1	64,0±2,2	97,9±3,3	99,4±3,4
Fe	5690±261	4460±210	3150±150	2520±119	5830±271	3070±147	2140±104	3720±176	5990±277
Ni	5,84±0,86	4,89±0,51	4,82±0,52	4,23±0,86	4,34±0,55	2,98±0,4	3,67±0,42	6,15±0,49	8,14±0,62
Co	1,84±0,11	1,4±0,08	1,01±0,06	0,75±0,04	1,83±0,11	1,10±0,06	0,81±0,05	1,43±0,08	1,56±0,09

Zn	110±2	271±6	219±5	167±3	456±9	90±2	95±2	172±4	206±4
As	2,67±0,21	2,77±0,21	2,28±0,18	2,03±0,16	3,33±0,26	2,23±0,17	2,18±0,17	3,01±0,23	3,3±0,26
Se	1,60±0,10	1,99±0,11	2,06±0,11	1,85±0,10	1,90±0,11	1,17±0,08	1,80±0,10	2,22±0,11	1,42±0,14
Br	8,54±0,23	13,30±0,36	9,41±0,26	8,00±0,22	11,50±0,31	11,70±0,32	9,28±0,25	12,00±0,33	13,90±0,38
Sr	43,9±3,0	65,9±4,3	45,2±3,7	41,6±2,9	59,3±4,0	58,2±3,8	33,3±2,4	50,0±3,4	60,4±4,1
Cd	2,25±0,12	2,42±0,13	3,38±0,15	3,39±0,15	2,03±0,13	1,65±0,11	3,00±0,14	2,41±0,13	2,51±0,14
Sb	1,13±0,11	1,91±0,18	1,65±0,16	1,58±0,15	1,52±0,14	0,99±0,09	1,29±0,12	2,06±0,19	2,03±0,19
Ba	75,6±3,8	65,3±3,3	48,3±2,5	41,3±2,2	340,0±16,6	67,2±3,4	36,8±2,0	62,3±3,2	69,6±3,5
Cs	1,40±0,13	1,16±0,11	2,06±0,19	1,43±0,13	1,58±0,14	0,90±0,08	1,89±0,17	0,77±0,07	2,67±0,24
La	3,89±0,15	3,56±0,14	1,91±0,08	2,13±0,08	3,87±0,15	2,95±0,12	1,59±0,06	3,52±0,14	3,07±0,12
Ce	8,37±0,50	7,32±0,45	4,46±0,32	3,77±0,27	8,26±0,58	6,63±0,41	3,57±0,27	7,98±0,55	6,22±0,48
Sm	0,75±0,04	0,56±0,03	0,32±0,02	0,34±0,02	0,65±0,04	0,48±0,03	0,27±0,01	0,59±0,03	0,54±0,03
Gd	0,83±0,06	0,56±0,04	0,33±0,03	0,46±0,04	0,85±0,06	0,6±0,04	0,28±0,03	0,77±0,05	0,59±0,04
Tb	0,104±0,003	0,099±0,003	0,056±0,002	0,066±0,002	0,112±0,004	0,072±0,002	0,047±0,002	0,097±0,003	0,26±0,008
Yb	0,420±0,034	0,295±0,024	0,146±0,016	0,237±0,02	0,463±0,04	0,202±0,021	0,185±0,017	0,229±0,021	0,364±0,039
Ta	0,137±0,004	0,107±0,003	0,053±0,002	0,057±0,002	0,155±0,004	0,080±0,002	0,046±0,002	0,093±0,003	0,127±0,003
Th	2,67±0,14	2,21±0,12	1,04±0,06	1,55±0,08	2,81±0,15	1,78±0,09	0,90±0,05	2,40±0,13	2,00±0,11
U	0,66±0,03	0,72±0,03	0,29±0,01	0,40±0,02	0,94±0,04	0,42±0,02	0,26±0,01	0,60±0,03	0,62±0,03

	H11	H12	H13	H14	H15	H16	H17
Na	298±9	807±24	695±20	1110±32	329±10	618±18	336±10
Mg	1483±47	1637±49	1603±48	1031±31	829±28	1554±50	1566±50
Al	2670±75	8210±228	12700±356	9450±263	4260±119	1840±52	3330±94
Si	13900±3697	12500±2348	42400±8874	40600±8372	13500±2535	12500±2348	18900±2659
Cl	827±72	1710±148	2080±180	1250±109	572±51	2320±200	552±49
K	9670±960	20000±1966	16300±1606	9440±944	6480±672	12400±1231	8340±849
Ca	14800±1150	7690±623	11900±950	10200±809	14600±1136	11000±865	15300±1192
Sc	0,38±0,02	1,37±0,07	1,88±0,10	2,12±0,11	0,65±0,04	0,24±0,01	0,55±0,03
Ti	132±18	503±50	694±68	470±47	193±23	129±17	150±31
V	8,15±0,65	13,30±1,05	19,50±1,55	13,50±1,07	14,50±1,13	12,40±0,97	7,25±0,59
Cr	18,20±0,93	11,10±1,33	21,20±1,56	14,90±0,89	5,58±0,85	2,54±0,39	7,59±0,59
Mn	50,1±1,7	65,6±2,3	114,0±3,8	113,0±3,8	82,3±2,8	41,2±1,4	74,4±2,5
Fe	1410±74	3930±184	7030±322	6630±301	1990±95	1120±55	2100±101
Ni	2,08±0,55	3,21±1,08	9,58±0,59	5,61±1,09	2,67±0,32	1,09±0,25	3,64±0,37
Co	0,56±0,04	1,41±0,08	2,17±0,13	2,10±0,12	0,87±0,05	0,32±0,02	0,80±0,05
Zn	114±2	71±2	126±3	113±2	145±3	84±2	203±4
As	1,54±0,04	2,02±0,05	3,00±0,08	2,74±0,07	1,85±0,05	0,99±0,03	1,89±0,05
Se	1,04±0,05	0,97±0,1	0,84±0,08	1,46±0,07	1,16±0,05	1,07±0,05	0,96±0,05

Br	8,91±0,24	6,02±0,16	9,20±0,25	10,40±0,28	14,30±0,39	7,86±0,21	13,80±0,38
Sr	45,9±3,1	31,9±2,3	40,5±2,8	31,6±2,3	44,4±3,2	45,8±3,0	67,5±4,5
Cd	2,33±0,16	1,59±0,11	3,15±0,15	3,34±0,16	2,00±0,13	3,77±0,16	2,49±0,14
Sb	0,93±0,09	0,96±0,09	1,34±0,13	1,48±0,14	1,27±0,12	0,74±0,07	1,41±0,14
Ba	25,4±1,4	57,6±2,9	93,8±4,7	104±5,2	38,6±2,1	23,3±1,2	40,1±2,1
Cs	2,05±0,19	3,41±0,31	2,61±0,24	1,84±0,17	0,71±0,06	1,16±0,11	1,17±0,11
La	1,18±0,05	4,17±0,16	5,06±0,20	7,68±0,30	2,32±0,09	0,95±0,04	1,82±0,07
Ce	2,25±0,28	8,46±0,61	10,80±0,72	18,30±1,10	4,08±0,35	2,35±0,29	3,91±0,39
Sm	0,16±0,01	0,66±0,03	0,72±0,04	1,01±0,05	0,32±0,02	0,13±0,01	0,25±0,01
Gd	0,18±0,02	0,63±0,05	0,83±0,06	1,04±0,07	0,36±0,03	0,06±0,01	0,32±0,03
Tb	0,070±0,003	0,096±0,003	0,145±0,005	0,525±0,015	0,054±0,002	0,028±0,001	0,098±0,003
Yb	0,143±0,026	0,396±0,045	0,561±0,050	0,663±0,059	0,187±0,022	0,146±0,015	0,217±0,022
Ta	0,031±0,001	0,116±0,003	0,153±0,004	0,165±0,004	0,065±0,002	0,035±0,001	0,054±0,002
Th	0,44±0,02	1,86±0,10	2,37±0,12	3,25±0,17	1,01±0,05	0,45±0,02	0,81±0,04
U	0,20±0,01	0,48±0,02	0,92±0,04	0,96±0,04	0,63±0,03	0,36±0,02	0,63±0,03

Phụ lục B: Hàm lượng (mg/kg) các nguyên tố có trong các mẫu rễ *Barbula indica* được thu thập ở tỉnh Quảng Nam

	HA1	HA2	HA3	HA4	HA5	HA6	HA7
Na	536±16	863±26	1490±44	1570±46	1310±39	2510±73	1190±35
Mg	2069±65	1090±37	1075±34	1984±59	1360±44	2731±82	1619±51
Al	1700±48	1900±54	7370±206	6150±171	2090±59	7790±217	3210±90
Si	12500±1866	13500±2481	36200±6397	12500±2348	13000±2266	14500±2723	14200±2769
Cl	3270±282	1270±110	1450±126	2100±182	1800±156	2320±201	4000±344
K	16100±1594	15100±1356	13900±1259	19800±1778	17300±1541	21600±1927	29900±2640
Ca	9770±778	9160±729	9330±746	16400±1266	6720±545	30300±2315	10700±840
Sc	0,44±0,02	0,79±0,04	1,44±0,08	1,39±0,07	0,52±0,03	1,90±0,10	0,69±0,04
Ti	205±25	92±13	368±39	305±32	123±16	465±49	186±22
V	4,12±0,35	3,39±0,29	11,80±0,94	9,76±0,77	3,97±0,33	44,70±3,47	5,11±0,42
Cr	4,77±0,46	6,73±1,11	13,10±1,69	15,60±1,99	3,80±0,63	15,40±1,69	4,66±0,70
Mn	98,2±3,3	29,0±1,0	89,7±3,0	87,5±3,0	34,9±1,2	112,0±3,8	45,7±1,6
Fe	4920±226	1920±95	4810±224	5140±241	1580±77	5270±249	2190±109
Ni	2,25±0,37	2,67±0,42	4,82±0,62	6,15±0,69	1,48±0,43	7,65±0,90	2,50±0,50
Co	0,73±0,04	0,88±0,05	1,80±0,11	3,81±0,22	1,01±0,06	2,44±0,14	0,84±0,05
Zn	357±7	144±3	456±10	254±6	183±4	249±6	471±10

As	1,29±0,03	2,01±0,16	4,63±0,36	4,96±0,39	2,76±0,21	11,60±0,90	2,97±0,23
Se	0,64±0,04	0,67±0,14	0,7±0,14	0,96±0,19	0,82±0,16	0,79±0,16	0,60±0,12
Br	6,43±0,18	9,04±0,25	7,37±0,2	19,50±0,53	6,95±0,19	50,10±1,36	7,69±0,21
Sr	27,5±2,0	24,3±1,9	40,9±3,0	53,6±3,8	27,2±2,5	100,0±6,8	29,0±2,2
Cd	1,50±0,10	1,31±0,13	2,01±0,13	2,52±0,2	2,00±0,14	0,25±0,01	2,91±0,16
Sb	0,53±0,05	0,89±0,09	1,59±0,15	1,57±0,15	0,82±0,08	1,2±0,12	0,82±0,08
Ba	24,4±1,3	34,2±2,2	82,7±5,2	96,7±6,1	95,8±6	127±8	53,3±3,4
Cs	0,44±0,04	0,79±0,07	1,34±0,12	1,18±0,11	1,55±0,14	1,63±0,15	0,95±0,09
La	0,91±0,04	1,59±0,06	5,38±0,21	4,69±0,19	1,37±0,06	7,9±0,31	2,24±0,09
Ce	1,40±0,21	3,04±0,24	10,50±0,64	9,05±0,57	2,19±0,21	16,90±1,11	4,19±0,30
Sm	0,14±0,01	0,28±0,01	0,87±0,05	0,69±0,04	0,22±0,01	1,20±0,07	0,34±0,02
Gd	0,11±0,01	0,21±0,02	0,72±0,06	0,64±0,05	0,20±0,03	1,42±0,10	0,30±0,03
Tb	0,028±0,001	0,046±0,002	0,118±0,004	0,116±0,004	0,034±0,002	0,152±0,005	0,05±0,002
Yb	0,083±0,013	0,128±0,017	0,378±0,036	0,304±0,041	0,171±0,02	0,362±0,054	0,192±0,022
Ta	0,065±0,002	0,055±0,002	0,125±0,004	0,11±0,003	0,053±0,002	0,194±0,005	0,053±0,002
Th	0,39±0,02	0,56±0,03	2,07±0,11	1,90±0,10	0,56±0,03	3,45±0,18	0,86±0,05
U	0,14±0,01	0,17±0,01	0,63±0,04	0,54±0,04	0,19±0,01	2,21±0,15	0,23±0,02

**Phụ lục C: Hàm lượng (mg/kg) các nguyên tố có trong các mẫu râu *Barbula indica* được thu thập ở
Tp. Hồ Chí Minh**

	SG1	SG2	SG3	SG4	SG5	SG6
Na	1180±35	895±27	968±30	1340±39	444±14	815±24
Mg	1968±56	1785±56	1328±42	871±29	1102±39	1249±39
Al	15300±425	2690±76	6180±172	3900±109	2540±71	5690±158
Si	73300±13766	14500±2452	36200±6737	29800±4401	12500±2348	26100±4693
Cl	672±61	972±85	887±78	933±82	526±48	637±57
K	9330±860	12300±1114	11500±1058	10500±845	13800±1112	16000±1269
Ca	34000±2587	16300±1262	16000±1240	12600±988	10500±838	9360±741
Sc	1,68±0,09	1,93±0,10	2,20±0,12	1,46±0,09	0,81±0,05	1,96±0,12
Ti	914±87	204±23	707±72	340±43	229±25	708±66
V	57,40±4,42	6,51±0,53	11,30±0,89	6,05±0,49	5,26±0,46	9,65±0,76
Cr	31,20±3,11	20,80±2,15	19,00±2,38	17,70±1,34	13,80±1,42	24,70±1,84
Mn	170,0±5,8	58,1±2,0	99,1±3,4	44,9±1,5	48,1±1,7	95,6±3,3
Fe	7190±333	4750±223	5560±260	19600±996	3080±191	5300±277
Ni	10,20±0,98	7,33±0,75	9,65±0,92	7,46±1,43	9,30±1,02	12,60±1,11
Co	3,29±0,19	3,37±0,19	3,28±0,19	2,35±0,71	1,75±0,53	3,41±1,03
Zn	786±17	166±4	158±4	96±3	222±6	190±5

As	4,65±0,36	3,51±0,27	5,54±0,43	4,58±0,11	1,95±0,05	2,69±0,07
Se	0,42±0,10	0,36±0,09	0,5±0,11	0,45±0,07	0,32±0,07	0,32±0,09
Br	11,0±0,3	14,3±0,4	18,2±0,5	24,7±7,4	8,7±2,6	11,3±3,4
Sr	55,8±4,0	75,2±5,2	231,0±15,2	275,0±17,5	88,0±6,1	90,3±6,2
Cd	1,07±0,15	0,75±0,14	0,3±0,01	0,74±0,09	0,97±0,08	0,85±0,15
Sb	1,64±0,16	0,99±0,10	1,05±0,10	0,88±0,09	0,68±0,07	1,02±0,10
Ba	99,9±6,4	98,7±6,4	147,0±9,3	82,6±4,5	103,0±5,4	262,0±13
Cs	3,16±0,29	5,30±0,48	5,22±0,47	2,24±0,67	6,16±1,85	14,10±4,23
La	4,54±0,18	5,76±0,23	8,84±0,34	5,43±1,63	2,89±0,87	8,68±2,61
Ce	8,81±0,65	13,00±0,79	18,30±1,09	10,40±3,15	6,10±1,97	17,10±5,23
Sm	0,73±0,04	1,64±0,09	1,74±0,09	0,81±0,24	0,59±0,18	1,49±0,45
Gd	0,65±0,05	0,85±0,06	1,10±0,08	1,15±0,12	0,52±0,06	1,67±0,18
Tb	0,177±0,006	0,301±0,009	0,252±0,008	0,134±0,014	0,120±0,012	0,331±0,033
Yb	0,391±0,054	0,633±0,056	0,485±0,052	0,498±0,062	0,286±0,045	0,958±0,104
Ta	0,148±0,004	0,148±0,004	0,175±0,005	0,158±0,016	0,079±0,008	0,223±0,022
Th	1,48±0,08	1,35±0,07	2,01±0,10	1,49±0,08	0,72±0,04	1,96±0,10
U	0,98±0,07	0,84±0,06	1,38±0,10	1,21±0,05	0,33±0,01	1,53±0,07

Phụ lục D: Hàm lượng (mg/kg) các nguyên tố có trong các mẫu rễ *Barbula indica* được thu thập ở tỉnh

Khánh Hòa

	KH1	KH2	KH3	KH4	KH5	KH6
Na	428±21	697±35	1000±50	748±37	945±47	2240±112
Mg	1472±74	1573±94	1366±82	2772±139	1577±95	1774±89
Al	18900±756	6690±268	12000±480	6450±258	2800±112	34600±1384
Si	43800±6570	23800±4760	44400±6216	36300±5082	17800±3738	62800±8792
Cl	457±37	162±15	206±19	458±37	2900±232	1090±87
K	6390±575	7370±663	8820±794	6940±625	13100±1179	10200±918
Ca	12100±1331	13400±1474	8550±941	30600±3366	29300±3223	8500±935
Sc	2,30±0,07	0,76±0,02	1,18±0,04	1,10±0,03	0,30±0,01	6,70±0,20
Ti	724±58	231±23	286±29	475±38	153±17	1750±123
V	14,3±0,9	4,4±0,3	3,7±0,3	11,0±0,6	6,3±0,3	39,0±2,0
Cr	8,3±0,9	3,5±0,3	3,7±0,4	16,4±1,0	2,6±0,3	22,5±1,8
Mn	525±21	96±4	124±5	180±7	113±5	187±7
Fe	7460±373	2130±107	2400±120	5530±277	1040±52	17600±880
Co	7,20±0,22	0,69±0,02	0,85±0,03	1,80±0,05	0,49±0,02	6,10±0,18
Ni	5,90±0,47	2,06±0,29	4,85±0,49	8,50±0,51	2,27±0,25	10,50±0,74
Zn	70±4	84±4	229±11	301±15	39±2	200±10

As	14,80±0,74	1,64±0,08	1,80±0,09	2,10±0,11	3,50±0,18	12,80±0,51
Br	24,0±0,7	9,8±0,3	6,8±0,2	15,0±0,5	9,2±0,3	3,3±0,1
Rb	39,5±6,7	36,0±6,1	58,0±9,9	32,0±5,4	43,0±7,3	60,0±10,2
Sr	43±3	200±16	64±5	76±6	241±19	74±6
Zr	35,0±3,9	40,0±4,4	93,0±9,3	33,4±3,7	7,4±1,1	109,0±10,9
Mo	1,45±0,13	0,97±0,09	0,63±0,06	1,32±0,12	3,80±0,34	1,34±0,12
Sn	3,45±0,48	2,60±0,36	2,43±0,34	4,90±0,64	2,77±0,39	4,30±0,56
Sb	0,40±0,02	0,23±0,01	0,49±0,03	0,78±0,05	0,22±0,01	1,37±0,08
I	11,80±1,89	7,20±1,15	3,30±0,53	9,10±1,46	5,70±0,91	2,40±0,43
Cs	2,90±0,09	1,27±0,04	1,78±0,05	1,04±0,03	0,75±0,02	3,60±0,11
Ba	107,0±5,4	31,4±1,9	42,0±2,5	60,0±3,6	45,0±2,7	131,0±6,6
La	13,80±0,41	3,80±0,11	4,90±0,15	4,25±0,13	1,37±0,05	16,70±0,50
Ce	22,0±1,3	8,1±0,5	12,5±0,8	8,4±0,5	2,8±0,2	43,0±2,6
Nd	9,50±1,14	3,45±0,52	5,30±0,74	2,97±0,48	1,70±0,37	14,20±1,85
Sm	2,06±0,19	0,86±0,08	1,80±0,16	0,65±0,06	0,19±0,02	2,85±0,29
Eu	0,31±0,02	0,11±0,01	0,12±0,01	0,10±0,01	0,06±0,01	0,52±0,04
Gd	3,90±0,39	1,82±0,2	3,80±0,38	1,14±0,13	0,40±0,05	6,10±0,61
Tb	0,29±0,03	0,17±0,02	0,41±0,06	0,10±0,02	0,03±0,01	0,39±0,05
Yb	1,06±0,08	0,58±0,05	1,85±0,15	0,39±0,04	0,09±0,01	1,53±0,12

Hf	1,08±0,05	1,33±0,07	3,90±0,20	1,10±0,06	0,21±0,01	3,90±0,20
Ta	0,39±0,05	0,23±0,03	0,81±0,11	0,17±0,03	0,04±0,01	0,62±0,08
Th	7,40±0,22	3,00±0,12	8,60±0,26	1,73±0,07	0,47±0,02	11,00±0,33
U	3,10±0,12	1,43±0,06	2,10±0,08	0,97±0,04	0,42±0,02	3,30±0,10

Phụ lục E: Hàm lượng (mg/kg) các nguyên tố có trong các mẫu rễ *Barbula indica* được thu thập ở tỉnh Lâm Đồng

	DL1	DL2	DL3	DL4	DL5	DL6	DL7	DL8
Na	701±35	477±24	484±24	282±14	1280±64	348±17	731±37	415±21
Mg	1928±116	1787±107	1472±88	1051±63	1346±81	1026±62	1987±119	969±58
Al	8140±326	9120±365	17000±680	9650±386	11200±448	15100±604	11600±464	10600±424
Si	44000±0	27900±5301	35200±5984	26600±5054	35800±6444	33800±5408	29800±4768	27900±5301
Cl	445±36	344±28	296±27	805±64	259±21	299±24	554±44	196±18
K	7410±667	8750±788	8200±738	8750±788	6980±628	6870±618	6990±629	5370±483
Ca	13500±1485	12700±1397	11100±1221	9650±1062	11300±1243	10400±1144	14200±1562	15800±1738
Sc	1,54±0,05	1,22±0,04	3,25±0,10	1,60±0,05	1,68±0,05	2,50±0,08	1,58±0,05	1,50±0,05
Ti	669±47	429±34	795±56	372±30	732±51	676±54	826±58	485±39
V	10,4±0,5	13,6±0,7	19,5±1,0	8,8±0,5	13,5±0,8	15,0±0,9	14,7±0,7	13,0±0,7
Cr	13,2±0,9	6,8±0,7	9,4±0,8	5,3±0,5	9,0±0,9	8,4±0,8	11,3±1,0	10,8±0,8
Mn	119±5	66±3	92±4	40±2	88±4	63±3	88±4	88±4
Fe	5620±281	3900±195	9250±463	4260±213	5870±294	7570±379	5400±270	4220±211
Co	2,20±0,07	1,45±0,04	1,00±0,03	0,61±0,02	1,80±0,05	0,98±0,03	1,45±0,04	1,40±0,04
Ni	7,70±0,54	2,70±0,38	4,30±0,47	2,70±0,38	5,10±0,46	3,56±0,43	4,90±0,44	3,94±0,47
Zn	325±16	141±7	80±4	64±3	102±5	79±4	99±5	59±4

As	3,45±0,14	3,75±0,15	23,00±0,92	5,50±0,22	15,80±0,63	12,40±0,50	15,60±0,62	22,00±0,88
Br	5,00±0,15	5,80±0,17	8,30±0,25	4,00±0,12	5,60±0,17	3,80±0,11	4,10±0,12	6,30±0,19
Rb	31,00±5,27	28,00±4,76	26,00±4,42	17,40±2,96	26,00±4,42	24,00±4,08	23,00±3,91	20,40±3,47
Sr	71,0±5,7	33±2,6	49±3,9	60±4,8	158±12,6	41±3,3	46±3,7	46±3,7
Zr	35,6±3,9	24,4±2,9	49,5±5,4	16,2±1,9	40±4,4	39±4,3	38,5±4,2	21,7±2,6
Mo	0,54±0,05	0,52±0,05	1,03±0,09	0,65±0,06	0,87±0,08	1,26±0,11	1,14±0,10	6±0,48
Sn	3,05±0,40	2,37±0,31	2,97±0,39	1,43±0,19	3,30±0,43	2,63±0,34	2,46±0,32	1,80±0,23
Sb	0,47±0,03	0,32±0,02	0,29±0,02	0,2±0,01	0,32±0,02	0,33±0,02	1±0,06	0,37±0,02
I	3,10±0,53	2,33±0,42	3,74±0,60	1,65±0,31	2,34±0,37	2,46±0,42	1,97±0,33	4,60±0,74
Cs	1,00±0,03	0,92±0,03	1,38±0,04	0,40±0,02	1,20±0,04	0,80±0,02	0,74±0,02	0,77±0,02
Ba	107,0±5,4	30,4±1,8	27,0±1,6	45,0±2,3	55,0±2,8	33,0±2,0	52,0±2,6	38,0±2,3
La	3,90±0,12	3,74±0,11	8,60±0,26	2,30±0,07	5,40±0,16	5,30±0,16	4,50±0,14	4,80±0,14
Ce	8,10±0,57	8,50±0,60	14,80±0,89	14,00±0,84	10,80±0,65	11,00±0,66	10,00±0,60	13,20±0,79
Nd	3,86±0,69	3,90±0,59	7,50±1,05	1,70±0,41	3,86±0,66	4,00±0,68	3,30±0,59	5,20±0,83
Sm	0,69±0,07	0,66±0,07	1,20±0,13	0,34±0,04	0,94±0,09	0,76±0,09	0,83±0,08	0,92±0,09
Eu	0,12±0,01	0,12±0,01	0,20±0,02	0,05±0,01	0,18±0,02	0,11±0,01	0,10±0,01	0,12±0,01
Gd	1,70±0,19	1,84±0,20	3,20±0,35	1,17±0,13	2,02±0,22	2,30±0,25	1,67±0,18	2,10±0,23
Tb	0,36±0,07	0,81±0,12	0,3±0,04	0,13±0,03	0,18±0,03	0,16±0,03	0,18±0,03	0,85±0,14
Yb	0,37±0,03	0,33±0,03	0,69±0,06	0,23±0,02	0,39±0,03	0,30±0,03	0,50±0,04	0,49±0,04

Hf	1,25±0,06	0,94±0,05	1,63±0,08	0,60±0,03	1,33±0,07	1,2±0,06	1,48±0,07	0,92±0,05
Ta	0,21±0,04	0,18±0,03	0,31±0,04	0,12±0,03	0,38±0,06	0,23±0,04	0,26±0,05	0,33±0,05
Th	2,90±0,09	2,80±0,08	4,10±0,12	2,60±0,08	3,10±0,09	3,80±0,11	3,56±0,11	5,40±0,16
U	1,28±0,04	1,40±0,04	3,40±0,10	0,85±0,03	1,72±0,05	2,60±0,08	1,02±0,03	1,13±0,03

	DL9	DL10	DL11	DL12	DL13	DL14	DL15	DL16
Na	413±21	1790±90	545±27	377±19	617±31	399±20	378±19	401±20
Mg	2354±118	2428±121	1326±66	923±55	1000±50	943±57	760±38	1128±56
Al	32700±1308	31900±1276	7660±383	7050±353	9550±478	4710±236	17100±855	10700±535
Si	43200±7344	84900±11037	22000±3300	19700±3349	22700±4540	17500±5075	25300±4301	21800±3706
Cl	2430±194	570±46	1060±85	208±17	76±8	74±7	288±23	136±12
K	10300±927	10400±936	12500±1125	5800±522	4800±432	4600±414	7180±646	4620±416
Ca	9190±1011	10100±1111	10500±1575	13300±1995	10800±1620	10600±1590	7520±1128	10400±1560
Sc	3,10±0,09	7,20±0,29	0,93±0,04	1,14±0,05	1,15±0,05	0,70±0,03	2,70±0,11	1,72±0,07
Ti	633±51	1250±88	338±30	430±34	470±42	346±31	704±56	422±38
V	18,7±0,9	22,0±1,1	7,4±0,4	10,0±0,5	8,3±0,4	5,1±0,3	13,4±0,8	7,3±0,4
Cr	9,4±0,8	14,8±1,3	5,1±0,6	9,2±0,7	8±0,6	5,1±0,4	8,7±0,8	5,4±0,6
Mn	106±4	175±7	104±4	42±2	61±2	109±4	41±2	47±2
Fe	6700±335	15800±790	2530±127	3040±152	3410±171	2250±113	6930±347	4300±215

Co	1,13±0,03	3,6±0,11	0,9±0,03	0,63±0,02	0,92±0,03	0,62±0,02	0,68±0,02	0,66±0,02
Ni	6,30±0,63	4,50±0,45	2,85±0,29	2,0,±0,20	2,66±0,24	2,15±0,19	2,60±0,26	2,16±0,22
Zn	749±37	80±5	480±24	44±2	127±6	55±3	61±3	55±3
As	29,00±1,16	30,00±1,50	4,00±0,20	13,20±0,66	18,70±0,94	2,30±0,12	11,60±0,58	11,40±0,57
Br	5,80±0,17	7,90±0,24	4,20±0,13	4,20±0,13	2,40±0,07	2,70±0,08	3,50±0,11	2,95±0,09
Rb	19,30±3,28	61,00±10,37	32,00±5,44	15,80±2,69	18,00±3,06	10,20±1,73	14,60±2,48	15,80±2,69
Sr	82,0±6,6	47,0±4,2	33,0±2,6	66,0±5,3	35,4±2,8	139,0±11,1	48,0±3,8	74,0±5,9
Zr	34,0±3,7	73,0±7,3	19,6±2,2	19,0±2,1	22,6±2,5	14,8±1,6	34,0±3,4	26,0±2,6
Mo	1,12±0,10	2,16±0,19	0,55±0,05	2,77±0,22	0,82±0,07	0,42±0,04	0,81±0,07	1,26±0,11
Sn	2,05±0,27	3,60±0,50	1,90±0,27	1,77±0,25	2,40±0,34	1,58±0,22	2,10±0,29	1,84±0,26
Sb	0,31±0,02	0,72±0,04	0,20±0,01	0,34±0,02	0,40±0,02	0,29±0,02	0,24±0,01	0,41±0,02
I	4,20±0,67	5,70±0,91	2,04±0,35	1,87±0,32	1,78±0,32	1,15±0,21	2,27±0,36	1,85±0,31
Cs	0,96±0,03	5,00±0,20	0,75±0,03	0,87±0,03	0,65±0,03	0,31±0,01	0,30±0,01	0,57±0,02
Ba	45,0±2,7	81,0±4,9	36,0±2,2	37,6±2,3	38,0±2,3	31,0±1,9	37,0±2,2	32,0±1,9
La	5,70±0,17	36,40±1,09	2,85±0,09	2,63±0,08	3,90±0,12	1,90±0,06	3,36±0,10	4,10±0,12
Ce	29,00±1,74	65,00±3,90	6,10±0,37	6,20±0,37	10,20±0,61	4,00±0,28	16,00±0,96	13,00±0,78
Nd	5,50±0,94	35,00±3,85	2,56±0,38	2,06±0,33	3,20±0,42	1,30±0,23	2,23±0,36	2,74±0,41
Sm	0,94±0,09	8,00±0,88	0,68±0,08	0,44±0,07	0,80±0,08	0,29±0,03	0,51±0,05	0,62±0,07
Eu	0,15±0,02	1,13±0,06	0,1±0,01	0,09±0,01	0,10±0,01	0,04±0,01	0,07±0,01	0,06±0,01

Gd	5,80±0,58	20,60±2,06	2,55±0,26	2,40±0,24	2,83±0,28	0,75±0,08	2,02±0,2	2,75±0,28
Tb	0,24±0,04	1,44±0,16	0,17±0,02	0,11±0,02	0,14±0,02	0,07±0,01	0,12±0,02	0,14±0,02
Yb	1,18±0,09	4,20±0,34	0,38±0,03	0,18±0,02	0,44±0,04	0,15±0,02	0,37±0,03	0,44±0,04
Hf	1,80±0,09	2,40±0,12	0,58±0,03	0,58±0,03	1,01±0,05	0,56±0,03	1,23±0,06	0,98±0,05
Ta	1,20±0,20	0,65±0,07	0,13±0,02	0,12±0,02	0,27±0,04	0,10±0,02	0,23±0,04	0,25±0,04
Th	22,00±0,66	11,70±0,47	1,76±0,07	1,32±0,05	5,00±0,20	1,30±0,05	4,40±0,18	4,90±0,20
U	1,34±0,04	21,00±0,84	3,03±0,12	3,46±0,14	1,50±0,06	0,38±0,02	1,23±0,05	2,27±0,09
