

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

ĐOÀN PHAN THẢO TIÊN

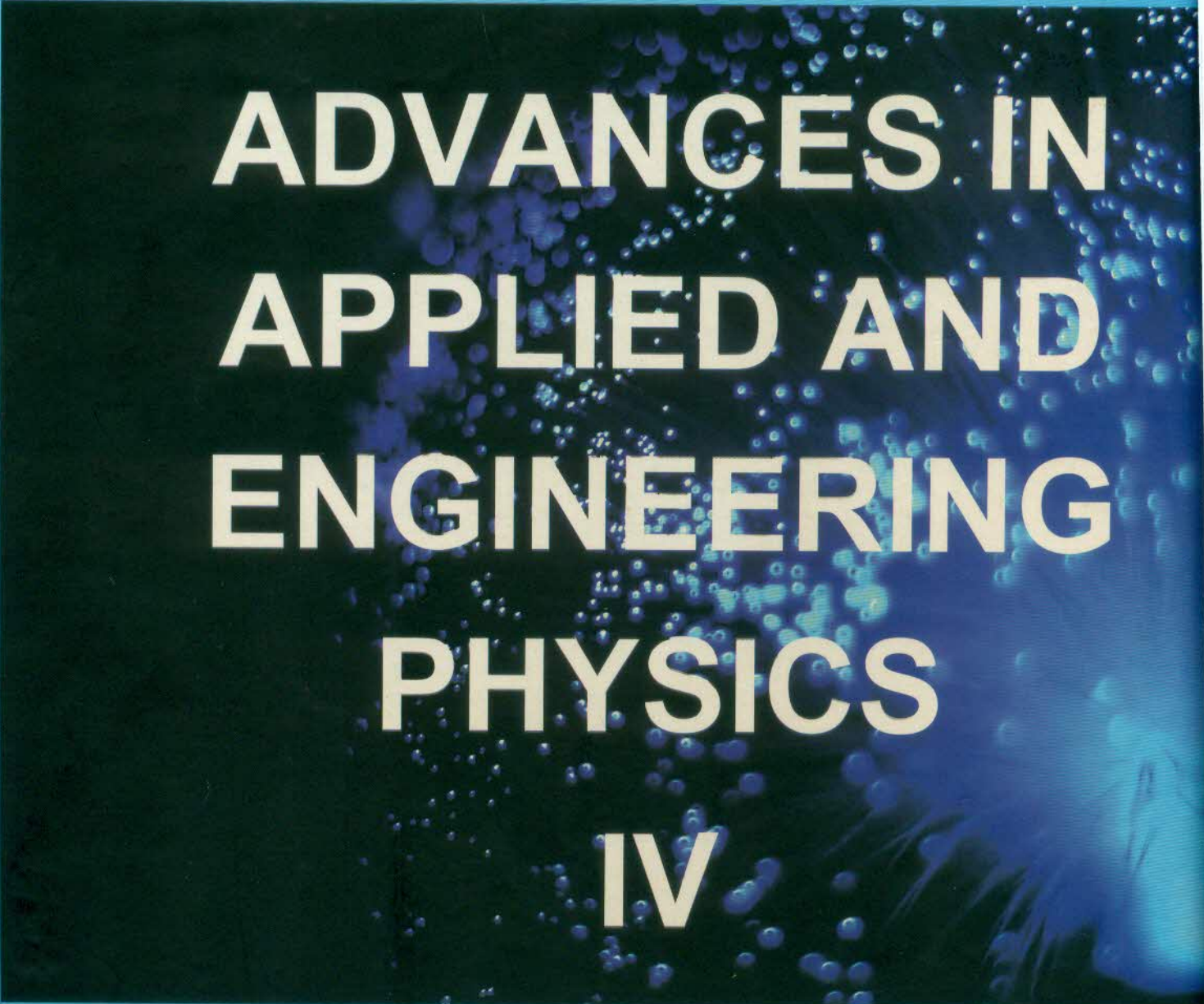
**CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ
LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN**

Đà lạt, 2022

Mục lục

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..... **1**
2. **Doan Phan TT**, Trinh TTM, Khiem LH, Frontasyeva MV, Quyet NH. (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>. **8**
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..... **17**
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..... **26**
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. **34**
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 Cẩm. (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..... **40**
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. **49**
8. **Doan Phan Thao Tien**, Trinh Thi Thu My, Le Hong Khiem, Marina Frontasyeva, Inga Zinicovscaia, 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> **57**

ISBN: 978-604-913-232-2



**ADVANCES IN
APPLIED AND
ENGINEERING
PHYSICS
IV**

PROCEEDINGS

Publishing House for Science and Technology - 2016

COMPARISON OF ABILITY ABSORPTION OF HEAVY METAL ELEMENTS OF <i>BARBULA</i> AND <i>HYPNUM</i> MOSS SPECIES BY THE NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS METHOD.....	183
Thao Tien Doan Phan, Dung Do Van, Vinh Ha Xuan, Hong Khiem Le, Nguyen Thi Minh Nguyet	
CLOSE-PACKED SILICA NANOPARTICLE ASSEMBLY USING DROP-COATING TECHNIQUE.....	188
Nguyen Van Minh, Nghiem Thi Ha Lien, Vu Ngoc Hung, and Chu Manh Hoang	
NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT HẤP THỤ VI SÓNG CỦA COMPOSITE $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ VÀ PANI	193
Trần Quang Đạt, Nguyễn Trần Hà, Phan Nhật Giang, Đỗ Quốc Hùng	
SỬ DỤNG HỆ SỐ LYAPUNOV VÀ CHIỀU TƯƠNG QUAN TRONG PHÂN TÍCH TÍN HIỆU ĐIỆN TÂM ĐỒ ĐỂ NHẬN DẠNG MỘT SỐ LOẠI BỆNH TIM	198
Nguyễn Hồng Hải, Trần Văn Hiếu	
A THEORETICAL ANALYSIS OF COUPLING BETWEEN TWO ASYMMETRICAL NANOWAVEGUIDES.....	206
Nguyen Ngoc Son, Nguyen Thi Hop, Vu Ngoc Hung and Chu Manh Hoang	
DESIGN OF MULTI-SEGMENT FREEFORM LENS FOR LED FISHING/WORKING LAMP WITH HIGH EFFICIENCY	210
Đoàn Thị Thanh Nhân, Nguyễn Đoàn Quốc Anh	
ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THIÊU KẾT ĐẾN ĐẶC TÍNH CỦA GÓM ÁP ĐIỆN PLSZT: $Pb_{0.94}Sr_{0.05}La_{0.01}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.997}O_3$	217
Lê Trọng Dũng, Lê Quang Tiến Dũng, Đỗ Việt Ôn, Trần Tiến Phúc, Trương Văn Chương	
XÁC ĐỊNH KÍCH THƯỚC HẠT SƯƠNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP ẢNH GIAO THOA LASER	221
Trần Ngọc Hưng, Đinh Văn Trung, Nguyễn Thị Thanh Bảo, Nguyễn Thắng Lợi, Dương Tiến Thọ	
NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH PHÓNG XẠ MÔI TRƯỜNG DỰA TRÊN KỸ THUẬT FSA	226
Huỳnh Thị Yên Hồng, Trương Hữu Ngân Thy, Vũ Ngọc Ba, Trương Thị Hồng Loan, Ngô Quang Huy	
MEASUREMENT OF NATURAL RADIOACTIVITY IN SOME CEMENTS OF LAO PDR BY USING NaI(tl) GAMMA-RAY SPECTROMETER.....	231
Sonexay Xayheungsy, Le Hong Khiem	

COMPARISON OF ABILITY ABSORPTION OF HEAVY METAL ELEMENTS OF *BARBULA* AND *HYPNUM* MOSS SPECIES BY THE NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS METHOD

Thao Tien Doan Phan¹, Dung Do Van¹, Vinh Ha Xuan¹,
Hong Khiem Le², Nguyen Thi Minh Nguyet³

¹Nhatrang Institute of Technology Research and Application – VAST.

²Institute of Physics – VAST.

³Nhatrang Central Preuniversity for Ethnic Minorities

Email: thaotienp@nitra.vast.vn

Abstract

Vietnam has participated in the European-Asian Moss survey in 2015 undertaken by the UNECE ICP Vegetation led to the necessity of choosing proper moss species abandon in tropical and subtropical climate of Vietnam. It was shown in the pilot study of the authors in 2009 – 2010 that such species as *Barbula indica* can be successfully applied for bio-monitoring purposes in the Northern Vietnam. The present study relates to the Central Vietnam where 10 samples of various moss species were collected in the Hue city, which is 5 kind mosses of *Barbula* and 5 kind mosses of *Hypnum*, and subjected to conventional and epithermal neutron activation analyses at the reactor IBR – 2 in Dubna. The results determined concentration of 22 heavy metal elements.

Keywords: Bio-monitoring, heavy metal elements

1. INTRODUCTION

The pilot study of Nguyen Viet et al. 2010 [1] using moss technique to monitoring metal atmospheric deposition in the north of Vietnam was found as an effective method. The recommended moss species used for metal deposition monitoring in Europe are *Pleurozium schreberi*, *Hylocomium splendens* and *Scleropodium purum* [2]; besides, the moss *Hypnum cupressiforme* have been greatly used. Although the mentioned moss types are rarely found in Asia; instead, other moss types as *Hypnum plumaeform*, *Hypnum plumaeforme* - *Taxithelium instratum*, *Thuidium tamariscellum* and *Barbula indica* were used, respectively [1,3,4,5].

Generally, moss is hardly found in Vietnam; *Leucobryum* is the most widespread moss in Vietnam, but does not fit to the atmospheric deposition monitoring by its very short stem. By our investigation, the *Hypnum* moss is found in the north and central Vietnam but scarcely in the south, and only the *Barbula* specie exists not in a large number, but widely in the whole country.

The main aim of this investigation was as follows: to find out the difference of elemental accumulation capacity of the two mosses to identify the moss specie suitable for bio-monitoring in Vietnam.

2. MATERIALS

Sampling areas

Hue (16.80°N, 108.20°E) is a city of the Hue-Thuathien province in the northern central Vietnam. It is located in the seashore, on the bank of Huong River, with an area of about 84 km² and an average height of 3 - 4 meters above the sea. The region features a coastal narrow strip land, leaning against the Truong Son Mountains; the Hue area holds a tropical soon climate.

There are two seasons (dry and rainy) in Hue area; the rainy season in Hue is from August to January.

Sampling and moss species

The moss collection was carried out at the end of the rainy season in February 2014 in the areas of Hue city. To minimize the influence of substrate, moss was picked out from the tree trunk at the high at least 1.5m from the ground and only the top, green part was used for analysis.

In Hue area, ten moss samples of five *Hypnum*, and five *Barbula* were collected. Morphology of these moss types seems to be considerably distinctive as showed in the Fig1.

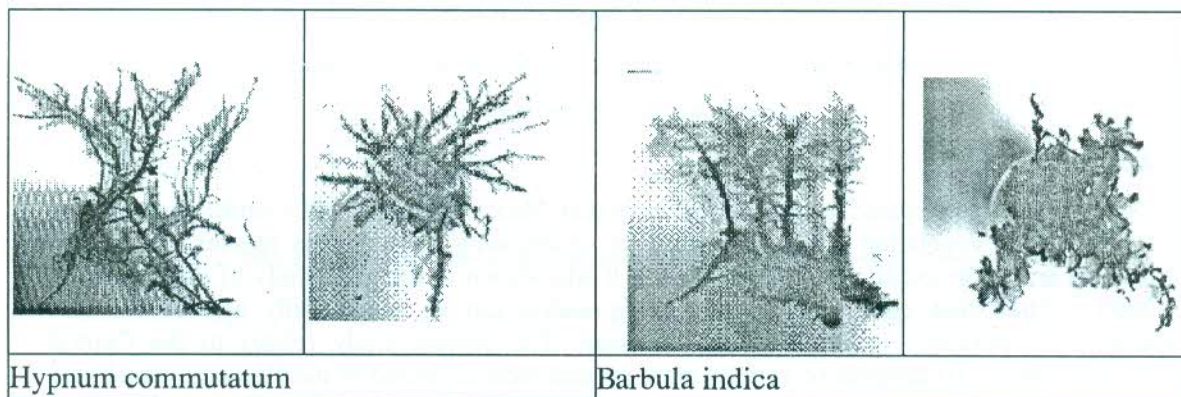


Fig.1 - Side-view and straight-view pictures of two moss types.

- *Hypnum commutatum* typically grows on tree trunks, logs, walls, rocks and other surfaces, prefers acidic environments, and is fairly tolerant of pollution. It is a small to medium-sized moss about 2-10 cm long.
- *Barbula indica* is commonly ranging from 2 to 3 cm high and rarely higher (up to 5 cm). Leaves are ovate to ovate-lanceolate and plant is green to brownish-green.

In laboratory, moss samples were cleaned from extraneous materials (large soil particles, leaves, dust, etc.). The top part of the mosses (living, green) was separated from the lower part (brown, dead), and then only the top part was used for analysis.

3. METHOD

The instrumental neutron activation analysis (INAA) was carried out at the Department of Neutron Activation Analysis, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia. About 0.3g dry weight of moss sample was heat-sealed in polyethylene foil bags and packed in aluminum cups for short-term irradiation and for long-term irradiation respectively. Samples were irradiated in channels equipped with a pneumatic system in the pulsed fast reactor IBR-2, FLNP, JINR. To determine short-lived isotopes, every sample was irradiated for 3 min at channel 2, and then was measured 15 min after 3-5 min of decay. Long-lived isotopes were determined using the Cd-screened channel 1; the samples were irradiated for 2.5 days and then re-packed after 3 days of decay. They were measured two times the first time in 30 minutes just after the re-package and the second time in 1.5 hours after 20 days of decay. Sample gamma spectra were obtained by measuring with a Ge (Li) detector with resolution of 2.5-3 KeV for the ^{60}Co 1.332 KeV line or HPGe detector with resolution of 1.9 KeV for the ^{60}Co 1.332 KeV line.

Data processing was performed using the software developed in FLNP JINR, and element concentrations were determined on the basis of certified reference materials and flux comparators [6]. To provide quality control, contents of elements yielding short – lived and long – lived isotopes were determined using a group of certified reference materials served by International Atomic Energy Agency (IAEA) and the United States National Institute of Standards and Technology (US NIST).

Element
Na
Mg
Al
Cl
K
Ca
Ti
V
Mn
Fe
Co
Zn
As
Se
Br
Rb
Sb
I
Cs
Ba
La
Th
U

4. RESULTS AND DISCUSSION

Moss obtains nutrients directly from atmospheric deposition because it lacks a cuticle and a root system; consequently, elemental concentrations in moss respond to atmospheric environmental variability. Besides, the elemental accumulation ability in moss tissue could be different due to their hetero geneous species. Because the *Hypnum* specie has been widely used to the mentioned purpose in Europe, a comparison was made of Vietnam *Hypnum* result to the ones of other countries as Russia [6] and Bosnia – Herzegovina[7]. A relative comparison of elemental accumulation of *Hypnum* specie and the one of *Barbula* was made by calculating the ratios *H/B* of median values of Vietnam *Hypnum* samples to the ones of Vietnam *Barbula* samples. A summary result shows in the Table 1.

Table 1. Median values and ranges of elemental concentrations ($\mu\text{g/g}$) determined in *Hypnum* moss samples collected in Vietnam and other countries, the ones in Vietnam *Barbula* moss samples and the ratios *H/B* of the elemental median values of Vietnam *Hypnum* samples to the ones of Vietnam *Barbula* samples.

Element	Bosnia Herzegovina		Russia (South Urals)		Vietnam (Hue city)				<i>H/B</i>
	<i>Hypnum</i>		<i>Hypnum</i>		<i>Hypnum</i>		<i>Barbula</i>		
	Median	Range	Median	Range	Median	Range	Median	Range	
Na	360	91 - 1100	346	104-1304	499	435-749	373	323-686	1.3
Mg	2670	1040 - 9520	3096	1188-15400	2860	1340-3110	1280	810-3500	2.2
Al	6270	2305 - 20740	2300	810-8877	4290	1760-8230	2510	1080-13200	1.7
Cl	344	156 - 715	250	55-1114	375	281-720	402	292-786	0.9
K	4820	1950 - 6820	6954	3011-13260	12000	6870-23400	7670	5960-26700	1.6
Ca	10310	5323 - 34330	3972	1720-13800	13600	9340-40700	7300	4800-28000	1.9
Ti	57	14 - 222	-	-	284	179-483	332	100-671	0.9
V	11	2.89 - 34	7	2.0-28.8	6.37	3.06-8.8	4.41	2.7-17.9	1.4
Mn	503	38 - 1770	285	59-1402	123	48.2-165	60.4	34.6-117	2
Fe	1600	439 - 4750	1689	335-20730	2230	1200-3200	1340	934-4000	1.7
Co	1.09	0.18 - 7	0.57	0.14-2.75	0.75	0.55-1.07	0.532	0.29-0.94	1.4
Zn	25	10-57	58	15-304	118	88.6-155	80.2	72-167	1.5
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	1.6
Se	0.09	0.035-0.18	0.29	0.02-2.21	1.05	0.76-1.4	1.47	0.72-1.52	0.7
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	1.7
Rb	9	3-19	10	2.8-38.6	22.6	20.8-31	12.7	9-39.2	1.8
Sb	0.25	0.068-1.5	0.5	0.08-3.46	0.90	0.807-1.05	0.832	0.73-1.54	1.1
I	1.8	0.6-3	-	-	15.8	6.96-50.2	6.33	5.8-20.4	2.5
Cs	0.39	0.079-2.5	0.21	0.03-0.61	0.543	0.32-0.95	0.249	0.22-1.38	2.2
Ba	41	8-90	43	6-129	48.5	44.5-64.5	29.2	18.8-91.7	1.7
La	3.11	0.82-8	1.3	0.37-12.58	2.57	1.47-4.11	1.54	0.91-7.52	1.7
Th	0.38	0.11-1.5	0.29	0.05-2.42	1.15	0.57-2.35	0.658	0.45-3.31	1.7
U	0.21	0.05-0.61	0.19	0.05-4.60	0.36	0.161-0.516	0.195	0.103-0.61	1.8

Advances in Applied and Engineering Physics

Comparing elemental median values of *Hypnum* samples of Vietnam with the corresponding ones of other countries show that, lot of the median concentration values of Vietnam *Hypnum* samples are nearly the same or higher (lower) than the ones of other countries (related to every element) of about 1÷2 times, except for the elements Titanium, Selenium and Iodine. The median concentrations of these elements in the Vietnam samples are higher than the ones of other countries about 5÷10 times. It could be explained by the location of Hue city situated on the seashore. Selenium and Iodine in seawater could be the source of them in the moss samples. Exploitation of Titanium mines along the central coast of Vietnam would cause the high Ti concentration in moss.

Study elemental accumulation abilities of the moss types

The ratios *H/B* in the Table 1 show that, for most of elements, the median concentration value of each element of *Hypnum* samples is higher than the one of *Barbular* samples in the range of 1.1 to 2.5 times, the contrary for Selenium, it is 0.7, and for Titanium and Selenium they are nearly the same (0.9). It means that the elemental accumulation abilities of the *Hypnum* moss are generally higher than the ones of *Barbular* moss but not significant and *Barbular* moss could be used to study atmospheric deposition in Vietnam. The *H/B* ratios in this work give a common sight about the elemental accumulation of the two moss species, and they are not used as inter-calibration factors.

Study local pollution

Hue city is situated on the offshore of the Pacific Ocean, and in a region with many Titanium exploitation places. Consequently, the elements related to seawater as I, Se, Br and to Ti exploitation often highly contain in these moss samples.

5. CONCLUSION

- Elemental accumulation abilities of *Hypnum* moss, which is largely used in Europe, are pretty better than the ones of *Barbula*. However, *Barbula* moss is widespread in the whole country, so the *Barbular* moss would be the most suitable moss specie to study atmospheric deposition in Vietnam
- Elemental accumulations of these moss types are not the same so it should be used only one moss type to perform the air deposition monitoring,
- Except for the north of Vietnam with four seasons, the other parts of Vietnam have two seasons (dry and rainy) in a year but they come in different time of the calendar year; consequently, sampling time in each region would be correctly considered,
- It is very important to follow the moss sampling recommended instructions [2], and it should be attentively recognize all sampling details that could effect on analytical results.

REFERENCES

- [1] Nguyen VH, Frontasyeva MV, Trinh Thi TM, Gilbert D, Bernard N (2010) Atmospheric heavy metal deposition in Northern Vietnam: Hanoi and Thainguyen case study using the moss biomonitoring technique, INAA and AAS, Environmental Science and Pollution Research, Vol, 17: 1045-1052
- [2] Reynolds B, Mills G, Pugh B (2001) Monitoring of atmospheric heavy metal deposition in Europe using bryophytes, Experimental protocol 2000/2001survey UNECE, International cooperative program on effect of air pollution on natural vegetation and crops, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor.

Advances in Applied and Engineering Physics

- [3] Lee CSL, Li XG, Zhang X et al (2005) Biomonitoring of trace metals in the atmosphere using moss in the Nanling Mountains and the Pearl River Delta, Southern China, Atmos Environ 39:397–407
- [4] Abdullah MZ, Saat AB, Hamzah ZB (2012) Assessment of the impact of petroleum and petrochemical industries to the surrounding areas in Malaysia using mosses as bio-indicator supported by multivariate analysis, Environ Monit Assess, 184:3959–3969, DOI 10.1007/s10661-011-2236-y
- [5] Madison PM et al (2014) Ectohydric moss, *Thuidium tamariscellum* to monitor atmospheric Lead (Pb) pollution in Baguio City, Philippines, Society for tropical plant research, 1(1): 04-07
- [6] Frontasyeva MV, Pavlov SS (2000) Analytical investigations at the IBR-2 reactor in Dubna, JINR preprint E14-2000-177, Dubna
- [7] Frontasyeva M, V, Galinskaya T, Ye., et al (2004), Atmospheric deposition of heavy metals in northern Serbia and Bosnia– Herzegovina studied by the moss biomonitoring, neutron activation analysis and GIS technology, J, Radioanal, Nucl, Chem., 259, 141–144.

*Study of Airborne Trace Element Pollution in Central and Southern Vietnam Using Moss (*Barbula indica*) Technique and Neutron Activation Analysis*

**T. T. Doan Phan, T. T. M. Trinh,
L. H. Khiem, M. V. Frontasyeva &
N. H. Quyet**

**Asia-Pacific Journal of Atmospheric
Sciences**

ISSN 1976-7633
Volume 55
Number 2

Asia-Pacific J Atmos Sci (2019)
55:247-253
DOI 10.1007/s13143-018-0065-4



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Korean Meteorological Society and Springer Nature B.V.. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Study of Airborne Trace Element Pollution in Central and Southern Vietnam Using Moss (*Barbula indica*) Technique and Neutron Activation Analysis

T. T. Doan Phan¹ · T. T. M. Trinh² · L. H. Khiem^{3,4} · M. V. Frontasyeva² · N. H. Quyet⁵

Received: 2 April 2018 / Revised: 31 August 2018 / Accepted: 2 September 2018 / Published online: 16 October 2018
© Korean Meteorological Society and Springer Nature B.V. 2018

Abstract

Atmospheric deposition of trace elements in three cities of Vietnam including Hue, Hoi An and Ho Chi Minh in Central and South of Vietnam has been studied in this work by moss technique. Thirty samples of the local moss *Barbula indica* were collected in these cities and the concentrations of thirty heavy elements were determined by neutron activation analysis at the reactor IBR-2 of the Frank Laboratory of Neutron Physics of the Joint Institute for Nuclear Research located in Dubna, Russia. Concentrations of thirty elements were determined in each sample. Factor analysis has been applied to the concentration data and five main factors, which characterized five possible sources of the air pollution affecting the investigated areas have been identified. The correspondence between the research results and the reality of the air pollution in the studied sites has proved high possibility of the method for studying air pollution in Vietnam.

Keywords Air pollution · Heavy metal elements · Vietnam · Moss technique · Neutron activation analysis

1 Introduction

The environment protection in Vietnam was nearly neglected during the 80's years, while the first stage of the economic reform took place there. As a consequence, the level of environmental pollution has increased over time and has caused serious damage to the country life. This could be one of the biggest problems in Vietnam so far.

Air pollution is one of the main types of pollution of the environment and could be the most common and serious one in large urban and industrial zones. Recently, it was reported that Vietnam is one of 10 countries with the most polluted air in the world, particularly in terms of particulate pollution, which includes dust and total suspended particulates (Tuan et al. 2017). So far, there have been studies on air pollution of NO_x, SO₂, CO and heavy metal elements in Vietnam (Pham et al. 1999, 2004; Nguyen et al. 2010) but they are separate and have no development plan. In Europe, the moss technique is conducted on a large scale to survey air pollution and its results illustrate the benefits of this approach (Frontasyeva et al. 2004; Harmens et al. 2010, 2015). In Vietnam, the moss technique was effectively used by Nguyen Viet and his workers (Nguyen et al. 2010; ICEM, 2007; Trang Hoang & Hahn, 2015) for monitoring atmospheric deposition of heavy metal elements in the North. In their work, the moss *Barbula indica*, one of the few local widespread, was used to replace the species that are often used in the European surveys, but it is hardly found in the country.

The main purpose of our study is to investigate the air pollution of heavy metal elements in several areas of the Central and South of Vietnam using moss *Barbula indica* as a bio-indicator. The neutron activation analysis has been chosen as an analytical technique for the determination of heavy

Responsible editor: Kentaro Takagi

✉ L. H. Khiem
lhkhiem@iop.vast.ac.vn

¹ Nhatrang Institute of Technology Research and Application, Vietnam Academy of Science and Technology, Nhatrang, Vietnam

² Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

³ Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, 10 Daotian, Badminh, Hanoi, Vietnam

⁴ Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

⁵ Institute for Nuclear Science and Technology, Vietnam Atomic Energy Institute, Hanoi, Vietnam

metal elements in the moss samples. The possible sources of the pollution in the investigated areas were estimated by applying a multivariate statistical analysis.

2 Materials and Methods

2.1 Sampling Areas

Barbula indica moss samples were collected in three cities: Ho Chi Minh (HCM), Hoi An and Hue. The sampling surfaces covered almost the city areas of Hoi An and Hue but, just about one third of the HCM City territory at the current time. Figure 1 shows locations of the investigated cities in Vietnam. HCM City is located in the southeastern region of Vietnam. There are two distinct seasons there; the rainy season in HCM City usually begins in May and ends in late October; the dry season lasts from November to April. This is the biggest and the most developed city of the country, with high population density of about 6600 people/km² (Demographia World Urban Areas 2017). The city is an economic and financial

center and also a transit point for many means of transport throughout the country and from abroad. These special features are the sources of high pollution that damages the environment of the city. Hoi An city is located in Quang Nam province, over Thu Bon estuary and in the Central Vietnam. The rainy season there lasts from August to January. This is a small ancient and low urbanized tourist city, with population density of about 2000 people/km². Some traditional craftwork clusters (such as bronze casting, pottery, carpentry, and leather) and agriculture are still maintained there. Hue city is located in Thua Thien province, in the North Central Viet Nam. Hue area is a coastal narrow strip land, leaning against the Truong Son Mountains; by the special position, it holds a tropical monsoon climate with the highest rainfall in Vietnam. The rainy season there lasts during August to January. Hue was an ancient capital of Viet Nam, but nowadays it is a tourist city with population density of about 4800 people/km². Beside of the new urban life, traditional activities such as craftworks, agriculture and the use of solid fuels remain in and out of the city. Over time there is the appearance of industrial parks, mining sites in the vicinity and throughout

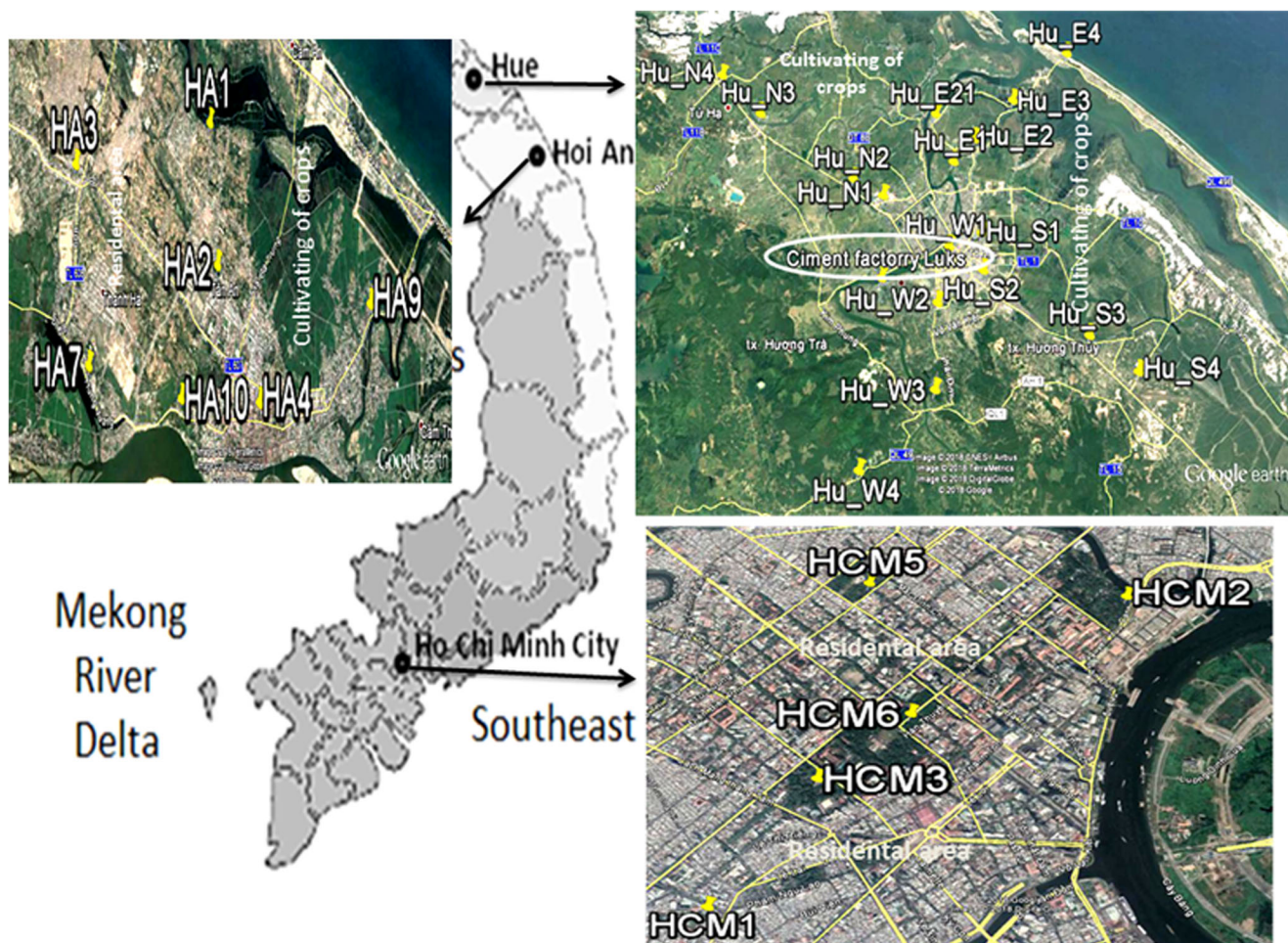


Fig. 1 The locations of sampling sites based on Google map in Hoi An, Hue and Ho Chi Minh Cities. The big roads in each panel are marked by the yellow lines

Thua Thien. These factors have caused significant impacts on the Hue environment.

2.2 Moss Sampling

The local moss *Barbula indica* was used in this work. The moss height often ranges from 2 to 3 cm and rarely higher (up to 5 cm) but in Viet Nam, it just ranges from 1 to 2 cm. As this is a short moss species, in our study, only mosses picked out from tree trunks or walls were used to minimize the influence of substrate on analytical results.

The sampling and the preparation of the moss samples were carried out in accordance with the protocols written in the monitoring manual of the UNECE ICP 2015 (ICP Vegetation 2015). Moss were cut out from its carpets by plastic tools and put in polyethylene zip-lock bags, both tools and bags were made from low impurity materials. All sampling sites were located at least 200 m from main roads, 50 m from local roads with the sampling net at least about 3 km × 3 km. However, by special characteristics of cities in Vietnam, in many places moss was covered with soil dust. Therefore, according to the protocol of "Field sampling" written in monitoring manual, the collected samples were thoroughly washed by distilled water and cleaned from extraneous materials (large soil particles, leaves, dust, etc.). Furthermore, according to this manual, the top part of the moss (living, green) was separated from the lower part (brown, dead) and only the top part was used for study. In the last stage, all moss samples were dried until their weights are unchanged. Thirty *Barbula indica* moss samples were collected in three cities, including 6 (HCM1, ..., HCM6) in HCM City, 7 (HA1, ..., HA4, HA7, HA9, HA10) in Hoi An and 17 (Hu-S1, ..., Hu-S4, Hu-N1, ..., Hu-N4, Hu-E1, ..., Hu-E4, Hu-E21, Hu-W1, ..., Hu-W4) in Hue and its vicinity in the end of the rainy season of each zone during period from November 2014 to February 2015. The locations of sampling sites based on Google map in Hoi An, Hue and Ho Chi Minh Cities are presented in the Fig. 1.

2.3 Analytical Method

The Neutron Activation Analysis (NAA) was carried out at the NAA Department of FLNP (Frank Laboratory of Neutron Physics) of JINR (Joint Institute for Nuclear Research) in Dubna, Russia. About 0.3 g of dry weight of each sample was heat-sealed in polyethylene bag or was packed in aluminum cups, used for short-term irradiation or for long-term irradiation, respectively. The samples were irradiated in channels equipped with pneumatic system installed at the IBR-2 pulsed nuclear reactor of FLNP with the average power of 2 MW. Main characteristics of the irradiation channels are showed in Table 1 that have maintained since 2000 year until now (Frontasyeva 2005; Barandovski et al. 2012; Goryainova et al. 2016). To determine short-lived isotopes, each sample

Table 1 The main characteristics of the irradiation channels at 1.5 MW

Irradiation site	Neutron flux density ($10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)			T ⁰ C	Channel diam., mm	Channel length, mm
	Thermal	Resonance	Fast			
Channel 1	Cd-coated	3.31	4.32	70	28	260
Channel 2		1.23	2.96	4.1	60	28

was irradiated for 3 min in channel 2, then was measured, after 3 to 5 min of decay, for 15 min. To determine long-lived isotopes, samples were irradiated for about 3 days in the Cd-screened channel 1. After irradiation, they were repacked and measured twice, the first time after 3 days of decay for 30 min and, the second time after 20 days of decay for 1.5 h. Gamma spectra of the samples were measured by Ge (Li) detector or by HPGe detector with the resolution of 2.5 to 3 KeV or of 1.9 KeV, respectively, for the 1332 KeV line of the ⁶⁰Co. The software Genie 2000 was used to store, display, and analyze the gamma spectra. The other software developed at FLNP was used to calculate concentrations of the elements in the samples. The calculation was done by the support of the standard reference materials produced by the international Atomic Energy Agency and the National Institute of Standards and Technology (Frontasyeva 2005). The analytical errors of the concentrations of the interested elements range from 3 to 15%.

2.4 Multivariate Statistical Analysis

In environmental science, factor analysis is a well-known method for statistical data analysis and has been used extensively in order to simplify a set of multidimensional original data for making it becoming more easy to interpret (Schaug et al. 1990). By using this technique, several new latent variables (factors) will be created and each original variable can be expressed as a linear combination of these factors, plus a residual term that reflects the extent to which the variable is independent of the other variables. In our work, factor analysis was used in order to identify and characterize different pollution sources using STATISTICA-8 software. In this analysis, relation of each examined element with each (latent) factor is characterized as factor loading (FL) ranging from -1 to 1, here the effect of each factor on the element concentration becomes strong when the value is close to 1, thus each (latent) factor can be attributed to the possible source for each element. Factor score (FS) shows the relative contribution of each (latent) factor to the elemental composition of each sampling site, where high score means strong effect of the factor on the elemental composition of the site. For more detailed description of our factor analysis, see Oprea and Mihul (2003).

3 Results and Discussion

The concentrations of thirty elements namely Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Br, Sr, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Ta, Th and U were determined in the moss samples by NAA. The ranges and the median of the concentrations of these elements in each studied areas are presented in Table 2. The elements that are often released by the urban and light industry activities were found in the samples collected in HCM City. Titanium, Cr, Fe, Ni exhibited both the maximum and the highest median concentrations. The other elements as Co, Ba and Zn exhibited the maximum or the highest median concentrations. The elements released by the solid

fuel combustion (Wielgosiński 2012) were found in the moss samples from Hue. Antimony, Se, Cd exhibited with both the maximum and the highest median concentrations, and V exhibited with high concentration.

The elemental composition of the moss samples from Hoi An was far complex and could be related to the specific locations of the Hoi An city. Sodium, Mg, Cl, Mn exhibited there with both the maximum and the highest median concentrations, and Br exhibited just with the highest concentration. These elements might be derived from seawater. In addition, the high concentrations of Cd, As, Zn, Co elements were also found in these samples. It is impossible for us to find the real reasons of this phenomenon.

Table 2 Minimum, maximum, and median concentrations of determined elements in each studied area

Element	Hue			Hoi An			Ho Chi Minh City		
	Min mg kg ⁻¹	Max mg kg ⁻¹	Median mg kg ⁻¹	Min mg kg ⁻¹	Max mg kg ⁻¹	Median mg kg ⁻¹	Min mg kg ⁻¹	Max mg kg ⁻¹	Median mg kg ⁻¹
Na	300	1280	620	540	2510	1310	440	1340	930
Mg	830	1930	1550	1080	2730	1620	870	1970	1290
Al	1000	12,700	5800	1700	7800	3200	2500	15,300	4800
Cl	550	3600	1700	1300	4000	2100	530	970	780
K	6500	26,000	16,000	14,000	30,000	17,000	9300	16,000	12,000
Ca	4900	16,000	11,000	6700	30,000	9800	9400	34,000	14,000
Sc	0.24	2.12	1.09	0.44	1.90	0.80	0.81	2.20	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	11.0	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	19,600	5430
Co	0.32	2.17	1.40	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	3.30	2.30	1.29	11.6	3.00	1.95	5.50	4.10
Se	0.84	2.2	1.4	0.60	0.96	0.70	0.32	0.50	0.39
Br	6.0	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	2.00	0.25	1.07	0.80
Sb	0.74	2.1	1.40	0.53	1.6	0.89	0.68	1.60	1.00
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	3.10	0.91	7.9	2.24	2.89	8.8	5.6
Ce	2.3	18.3	6.2	1.40	16.9	4.2	6.1	18.3	11.7
Sm	0.131	1.01	0.51	0.141	1.20	0.35	0.59	1.74	1.15
Tb	0.0283	0.525	0.097	0.0279	0.152	0.050	0.074	0.331	0.177
Ta	0.0311	0.165	0.090	0.053	0.194	0.065	0.079	0.223	0.153
Th	0.44	3.3	1.78	0.40	3.5	0.86	0.72	2.0	1.49
U	0.198	0.96	0.62	0.142	2.2	0.233	0.328	1.53	1.10

3.1 Extracted Factors

The pre-study of the obtained concentrations had been done to select out eighteen elements used for factor analysis including Mg, Al, Cl, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Co, Zn, As, Se, Cd, Sb, Ba and La. The elements of interest were those that join together into groups (or factors) represent possible sources of pollution in the studied areas, and the number of explained variance of each group is as high as possible. The factor analysis process has pulled out the five relevant factors that could explain more than 80 % of the variability and they are showed in Table 3.

3.2 Factor Explanation

Based on the values of the factor loadings (Table 4) and factor scores (Table 5), the possible sources of pollution in the studied areas are proposed and their potentials in each site are explained as below.

The factor F1 explains 41.7% of the variances. It contains Sc, La, Co, Ni, Cr, Ti, Ba, Fe and As with their factor loadings ranged from 0.93 to 0.54. F1 has a typical earth's crust composition and it could relate to local soil. The sites with high factor score FS1 value in Hue are situated along big road and often in surrounding of at least a factory as Hu-S4. The site Hu-N4 is near the QL1A highway while Hu-E1 and Hu-W4 are near the QL49 highway. The site HA9 in Hoi An, an old town tourist area, has a high FS1. The majority of sites having high FS1 in HCM are situated in crowded places as big parks, tourist destinations with high traffic ways around. Consequently, local soil dust would be the dominant source of air pollution in these sites.

The factor F2 explains 14.9% of the variances. It contains V, Ca, Al, Ti and Cr with their FL2 in the range between 0.85 and 0.43. Based on the F2 composition, the factor could relate to the long-range atmospheric transport. Because small particles of V may stay in the air for long times, they are more likely to be transported away from the site of release (Department of health and human services 2012). Aluminum, Ca are contained in products of the mineral deposits that have been exploited over Thua Thien province as granite, kaolin and limestone. In addition, the exploitation of Ti ores (ilmenite) in Thua Thien Province can lead to high Ti combination with F2. Most of the sites with high FS2 values are situated in Hue as Hu-N1, Hu-E1 and Hu-E4 along high routes numbered 49 and big roads. In HCM City, the particular site HCM1 with high FS2 is situated in vicinity of a cluster of car washing and repairing

stations. However, we are unable to explain this. We have tried to find some reference but not yet found.

The factor F3 explains 11.6% of the variances. This factor relates to the elements released by solid fuel combustion as Se, Sb, Cd and Cl with their FL3 in the range between 0.87 and 0.34. The particulate matter release during combustion of solid, liquid and gaseous fuels is highly, slightly and nearly none (Wielgosiński 2012). Therefore, the use of solid fuels for living is gradually being replaced everywhere. However, according to the government report in 2015, a great part of households in Hue – Thua Thien especially in periphery of Hue city used traditional fuels as firewood and charcoal and that could explain why all high FS3 values connect to Hue sites and why the FS3 values of even if the condensed traffic sites of HCM City are lower than the ones of the Hue sites.

The factor F4 explains 6.9% of the variances containing Mg, Cl, As and Ca with their FL4 ranged between 0.84 and 0.30. Except for As, the factor includes essential elements for plant and could relate to water as the great parts of dissolved ions in water are Cl, Mg and Ca ions. Furthermore, all the sites with high FS4 values are situated in marsh, damp areas over river- or sea- sides in the coastal regions. Arsenic presences in water factor F4 reflects the As contamination of water in the studied areas. This is in line with the overall assessment about water pollution in Southeast Asia (Berg et al. 2001; Merola et al. 2015).

In Table 5, the high FS4 values belong to Hoi An sites as HA1, HA4, HA10 situated on the sides of rivers De Vong and Thu Bon. The Thu Bon drainage site HA9 has the highest FS4 (3.44) and high FS1 (1.04) values of water and soil factors, respectively. The highest concentrations are of As, Br, Th and U elements. The second highest concentrations are of V, Ba and the high concentrations of Cr, Zn, Co, La and Ce were determined in the HA9 sample that characterizes high pollution status of the site. In Hue, the sites with high FS4 values Hu-S4 and Hu-S1 are situated around water plant Huong Phu and on the side of river Nhu Y, respectively. In the public disclosure N58030, Vietnamese Ministry of Natural Resource published that the direct discharge of industrial untreated wastewater into canals, rivers has been the main source of pollution in open water systems in Vietnam. It seems that the polluted wastewater has been carried away to the estuary and highly contaminates the HA9 site. In 2016 year, an accident of contaminated water by industrial pollutants caused millions of dead fish on shores and rivers in the Central of Vietnam (Zara 2016).

Table 3 Explained variance and cumulative of the factors

	Factor 1 (F1)	Factor 2 (F2)	Factor 3 (F3)	Factor 4 (F4)	Factor 5 (F5)
Expl. Variance (%)	41.7	14.9	11.6	6.9	6.1
Cumulative (%)	41.7	56.7	68.3	75.2	81.2

Table 4 Factor loadings

Element	FL1	FL2	FL3	FL4	FL5
Mg	-0.06	0.33	-0.04	0.84	0.14
Al	0.47	0.78	0.26	-0.03	-0.09
Cl	-0.25	-0.15	0.34	0.73	-0.21
Ca	0.14	0.78	-0.25	0.30	0.32
Sc	0.93	0.20	0.02	0.03	-0.01
Ti	0.67	0.61	0.15	-0.10	-0.03
V	0.24	0.85	-0.05	0.23	0.26
Cr	0.70	0.43	-0.02	-0.18	0.20
Fe	0.63	0.07	-0.13	-0.09	-0.14
Ni	0.81	0.31	-0.08	-0.13	0.13
Co	0.84	0.21	-0.20	0.02	0.22
Zn	0.00	0.31	0.01	0.06	0.81
As	0.54	0.27	-0.21	0.52	0.27
Se	-0.19	-0.15	0.87	0.13	-0.04
Cd	-0.25	-0.08	0.72	0.04	-0.22
Sb	0.20	0.30	0.81	-0.06	0.22
Ba	0.67	-0.35	0.01	-0.11	0.55
La	0.92	0.11	-0.14	0.06	0.04

Bold values represent the characteristic factors

The factor F5 explains 6.1% of the variances. It contains Zn and Ba with FL5 of 0.81 and 0.55, respectively. F5 could be an anthropogenic factor because Zn and Ba are mainly released into the air from manmade and industrial process. The information could be found wherever in the literature of potential contaminants relating to industrial sectors. Tire-wear particles have been recognized as a potential source of Zn into urban environment (Councell et al. 2004). In addition, Zn is one of the most abundant elements contained in additives of lubricating oil, therefore it is also a major elemental constituent in exhaust (Fujita et al. 2006). Consequently, condensed traffic in these cities could be one of main sources of Zn into the air. In addition, high FS5 values could relate to peculiar sources of pollution in corresponding sites that are explained as follows.

- The site HCM1 with high FS5 value and the highest Zn concentration is situated nearby car washing and repairing stations.
- The HA sites with high FS5 values and high concentration of Zn as HA3 and HA9 are situated on two sides of the cooper - brass (alloy of Cu and Zn) workshops Phuoc Kieu, Dien Ban. The HA9 site that has not only high FS5 value but also high FS4 value is located near the pottery village Thanh Ha and on the side of Thu Bon river.
- The Hue site HU-N4 with the highest FS5 value, the highest concentration of Ba and high concentrations of Zn is situated nearby the industrial complex Tu Ha -

Table 5 Factor scores relate with sampling sites

Site name*	FS1	FS2	FS 3	FS4	FS5
Hu-S1	-0.73	-0.44	1.23	1.22	-0.20
Hu-S2	-0.59	-0.47	1.44	0.80	0.17
Hu-S3	-0.08	-0.32	1.49	0.19	0.19
Hu-S4	0.76	0.13	0.79	1.05	-1.37
Hu-N1	0.06	0.81	1.68	-0.42	0.13
Hu-N2	-0.79	-0.30	0.76	0.39	-0.57
Hu-N3	-0.40	-0.12	-0.34	-0.24	-0.62
Hu-N4	0.82	-2.48	1.24	-0.44	3.13
Hu-E1	1.04	1.01	0.71	-0.15	-1.42
Hu-E2	-1.35	0.34	-0.62	-0.78	-0.10
Hu-E3	-0.23	0.43	0.35	-0.05	-0.62
Hu-E4	0.53	0.73	1.49	-0.91	-0.47
Hu-E21	0.05	0.24	-0.30	-0.03	-1.34
Hu-W1	-1.20	0.28	-0.20	-0.72	0.41
Hu-W2	-1.61	-0.11	-0.21	0.23	-0.77
Hu-W3	-1.12	0.38	-0.26	-1.44	0.00
Hu-W4	1.12	-0.01	1.14	-0.69	-1.06
HA1	-1.22	-0.47	-1.18	1.15	-0.04
HA2	-0.97	-0.48	-1.06	-0.74	-0.22
HA3	0.19	0.04	0.23	-0.60	0.87
HA4	0.65	-0.14	0.24	1.09	0.44
HA7	-0.94	-0.95	-0.68	-0.02	0.24
HA9	1.04	1.11	-1.29	3.44	0.79
HA10	-1.03	-0.57	-0.29	1.22	0.57
HCM1	0.09	3.87	-0.34	-0.64	2.41
HCM2	0.86	-0.50	-1.39	0.27	0.14
HCM3	1.82	-0.19	-1.05	-0.08	-0.23
HCM4	1.37	-0.55	-1.45	-0.74	-1.38
HCM5	-0.23	-0.42	-1.50	-1.33	0.41
HCM6	2.10	-0.86	-0.62	-1.03	0.50

Bold values represent the characteristic factors

*The abbreviations S, N, E and W of the site names were used just only for identification of the sampling area of Hue province. S, N, E and W stand for the south, north, east and west areas

Huong Van; there are collected different factories mainly producing packaging and building materials. Especially, there is the big Portland cement factory Luks operating for over twenty years, and Ba is the first characterized element of the non-volatile metal compounds emitted from Portland cement (Greer and Coauthors 1992).

4 Concluding Remarks

This study is the first attempt to characterize the atmospheric pollution of heavy metal elements using moss technique in three cities in the central and south of Vietnam. By the

obtained results, the pollution features of the studied cities could be resumed as follows:

- The air in Hue and HCM City is highly contaminated by different sources of pollution. Hue is greatly polluted by the mining activities and the use of traditional fuels that have taken place in the vicinity of the city and in the Thua Thien province. Ho Chi Minh City is mainly polluted by sources of pollution from various urban activities.
- The water environment in Hoi An seems to be seriously damaged by untreated wastewater.

The correspondence between the research results and the reality of the air pollution in the studied sites has proved high possibility of the method for studying air pollution in Viet Nam. Our obtained results will be used as a reference database for the future investigation, to monitor the air pollution of heavy metal elements in other provinces in Vietnam. Our next plan is application of the same method to gradually expand the study territory to the whole country for giving out an overview about air pollution in Vietnam.

Acknowledgements This work was done within the framework of the cooperation program between the Institute of Physics, Viet Nam and JINR, Russia. This work was funded by the Vietnam Ministry of Science and Technology, Grant number NĐT.25.RU/17. We acknowledge the financial support of the International Centre of Physics at the Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology. We also acknowledge the critical comments from anonymous reviewers and editor.

References

- Barandovski, L., Frontasyeva, M.V., Stafilov, T., Sajn, R., Pavlov, S., Enimiteva, V.: Trends of atmospheric deposition of trace elements in Macedonia studied by the moss biomonitoring technique. *J. Environ. Sci. Health. Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **47**(13), 2000–2015 (2012). <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.695267>
- Berg, M., Tran, H.C., Nguyen, T.C., Pham, H.V., Schertenleib, R., Giger, W.: Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2621–2626 (2001). <https://doi.org/10.1021/es010027y>
- Councell, T.B., Duckenfield, K.U., Landa, E.R., Callener, E.: Tire-Wear particles as a source of zinc to the environment. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 4206–4214 (2004). <https://doi.org/10.1021/es034631f>
- Demographia World Urban Areas, 2017: 13th Annual Edition. Available from: www.demographia.com/db-worldua.pdf
- Department of Health and Human Services, 2012: Public Health Statement – Vanadium. Available from: www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp58-c1-b.pdf
- Frontasyeva, M.V.: Scientific reviews: Radioanalytical investigations at the IBR-2 reactor in Dubna. *Neutron News.* **16**(3), 24–27 (2005). <https://doi.org/10.1080/10448630500454387>
- Frontasyeva, M.V., Galinskaya, T.Y., Krmar, M., Matavuly, M., Palov, S.S., Povtoreyko, E.A., Radnovic, D., Stainnes, E.: Atmospheric deposition of heavy metals in northern Serbia and Bosnia-Herzegovina studied by the moss biomonitoring, neutron activation analysis and GIS technology. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **259**, 141–147 (2004). <https://doi.org/10.1023/B:JRNC.0000015819.67830.60>
- Fujita, E.M., D.E. Campbell, and B. Zielinska, 2006: Chemical Analysis of Lubrication Oil Samples from a Study to Characterize Exhaust Emissions from Light-Duty Gasoline Vehicles in the Kansas City Metropolitan Area. Final Technical Report, Desert Research Institute, 41 pp.
- Goryainova, Z., Vukovic, G., Urosevic, M.A., Vergel, K., Ostrovnyaya, T., Frontasyeva, M., Zechmeister, H.: Assessment of vertical element distribution in street canyons using the moss *Sphagnum girgensohnii*: a case study in Belgrade and Moscow cities. *Atmos. Pollut. Res.* **7**, 690–697 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.02.013>
- Greer, W.L., Buonicore, A.J., Davis, W.T.: "Portland Cement". Air Pollution Engineering Manual, NY. (1992).
- Harmens, H., and Coauthors: Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: spatial patterns and temporal trends in Europe. *Environ. Pollut.* **158**, 3144–3156 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.039>
- Harmens, H., Mills, G., Hayes, F., Norris, D.A., Sharps, K.: Twenty eight years of ICP vegetation: an overview of its activities. *Ann. Bot.* **5**, 31–43 (2015). <https://doi.org/10.4462/annbotrm-13064>
- ICEM, 2007: Analysis of Pollution from Manufacturing Sectors in Vietnam. International Centre for Environmental Management. Indooroopilly, Queensland, Australia. Available from: http://icem.com.au/documents/envassessment/wb_cea/WB_CEA.pdf
- Merola, R.B., Hien, T.T., Quyen, D.T.T., Vengosh, A.: Arsenic exposure to drinking water in the Mekong Delta. *Sci. Total. Environ.* **511**, 544–552 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.091>
- Nguyen, V.H., Frontasyeva, M.V., Trinh, T.T.M., Gilbert, D., Bernard, N.: Atmospheric heavy metal deposition in northern Vietnam: Hanoi and Thainguyen case study using the moss biomonitoring technique. *INAA and AAS. Environ. Sci. Pollut. Res.* **17**, 1045–1052 (2010). <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0258-6>
- Oprea, C.D., Mihul, A.L.: R-mode factor analysis applied to the exploration of air pollution in the south of Romania. *Rom. Rep. Phys.* **55**(2), 91–110 (2003)
- Pham, D.H., Binh, N.T., Truong, Y., Ngo, N.T.: Temporal variations of source impacts at the receptor. As derived from air particulate monitoring data in Ho Chi Minh City, Vietnam. *Atmos. Environ.* **33**, 3133–3142 (1999). [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00337-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00337-9)
- Pham, D.H., Bac, V.T., Thinh, T.H.: PMF receptor modelling of fine and coarse PM10 in air masses governing monsoon conditions in Hanoi, northern Vietnam. *Atmos. Environ.* **38**, 189–201 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.064>
- Schaug, J., Rambak, J.P., Steinnes, E., Henry, R.C.: Multivariate analysis of trace element data from moss samples used to monitor atmospheric deposition. *Atmos. Environ.* **24A**, 2625–2631 (1990). [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90141-9](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90141-9)
- Trang Hoang, T.Q., and C. Hahn, 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: <https://doi.org/10.7763/IPCBE.2015.V82.24>
- Tuan, A.H., Chu, N.X., Tran, T.V.: The environmental pollution in Vietnam: sources, impact and remedies. *Int. J. Sci. Technol. Res.* **6**, 249–253 (2017)
- ICP Vegetation, 2015: Monitoring manual. *Heavy metals, nitrogen and POPs in European mosses: 2015 survey*, available from: <http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/MossmonitoringMANUAL-2015-17.07.14.pdf>
- Wielgosinski, G., 2012: Pollutant Formation in Combustion Processes. *Advances in Chemical Engineering*, Dr Zeeshan Nawaz (Ed.), InTech, doi:<https://doi.org/10.5772/36258>
- Zara, C., 2016: Vietnam dead fish crisis: critics blast Formosa plastics as environmental disaster devastates region. Available online: <http://www.ibtimes.com/vietnam-dead-fish-crisis-critics-blast-formosa-plastics-environmental-disaster-2362144>



THE STUDY OF AIR POLLUTION OF METAL ELEMENTS IN HANOI, HUNG YEN AND DONG-NAI USING BARBULA INDICA MOSS

L. H. KHIEM^{1,2,†}, V. D. QUAN², T. T. M. TRINH³, M. F. FRONTASIEVA³, D. P. T. TIEN⁴,
L. D. NAM¹, N. N. MAI¹, N. H. QUYET⁵, K. T. HONG¹, N. A. SON⁶, T. T. THANH⁷,
T. D. TRUNG⁸ AND D. V. THANG⁵

¹*Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology (VAST), Hanoi, Vietnam*

²*Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, VAST, Hanoi, Vietnam*

³*Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia*

⁴*Nhatrang Institute of Technology Research and Application, VAST, Nha Trang, Vietnam*

⁵*Institute for Nuclear Science and Technology, Vietnam Atomic Energy Institute, Hanoi, Vietnam*

⁶*Faculty of Nuclear Engineering, Dalat University, Da Lat, Lam Dong, Vietnam*

⁷*Faculty of Physics and Engineering Physics, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City*

⁸*Centre for High Technology Development, VAST, Hanoi, Vietnam*

[†]*E-mail: lhkiem@iop.vast.ac.vn*

Received 22 August 2019

Accepted for publication 28 September 2019

Published 18 October 2019

Abstract. *Air pollution in Vietnam, especially the pollution caused by metal elements, is severe due to the rapid growth of industrialization. The study of air pollution caused by metal elements is a hard and expensive work. Development of the simple and cheap methods for studying metal pollution in the air is being carried out in many countries of the world. In this paper, we used Barbula Indica moss for studying heavy metal pollution in the air in Hanoi, Hung Yen and Dong-Nai provinces and the obtained results will be presented.*

Keywords: air pollution; heavy metal elements, Moss technique; neutron activation analysis.

Classification numbers: 89.60.-k; 91.65.Nd; 29.30.Hs; 82.33.Tb.

I. INTRODUCTION

In recent years, along with the rapid development of the economy, the air environment is seriously polluted by many different causes. Air pollution in Vietnam is a very worrying issue. There have been many different warnings about air pollution in Vietnam and which is high compared to other countries in the world [1, 2]. Therefore, monitoring air quality in Vietnam is an urgent need and should be carried out regularly and continuously.

Currently, the monitoring of air quality in Vietnam is conducted mainly by using automatic monitoring stations imported from abroad [3,4]. The advantage of this method is that it is possible to monitor air quality continuously. However, this method has many disadvantages, namely: i) very expensive (several dozens of billions vietnamese dong for a monitoring station and requires a few billion vietnamese dong of running cost per year); ii) need technical staff who are knowledgeable to maintain, and recalibrate analytical equipment; iii) can only be installed in locations where the power supply is available, . . . Due to these disadvantages, this method is often not suitable for developing countries like Vietnam. In addition, the automatic air quality monitoring stations are often used to monitor only toxic gases such as SO_x, NO_x, CO_x, etc. It is difficult to get information of metal pollution in the air by using these stations.

Another way for monitoring the air quality is to use power pumps in combination with air filters. After a certain period of air sample taking, the filters will be taken to laboratories for analyzing the concentration of metal elements accumulated on the filters. This method also has the disadvantages: it cannot be investigated on a wide area at the same time. Moreover, the time of sample taking cannot be long enough, so the analytical results are usually only considered to reflect the level of pollution in a very short period of time.

For overcoming these disadvantages of the above methods, a method for studying metal pollution in the air using biological indicators (lichen, moss, algae, ...) has been developed and widely used in European countries since the 60s of the last century [5–9]. It has been shown that the content of heavy metal elements in moss is proportional to the concentration of metal elements in the air. Mosses are mostly used due to the following reasons [10]: i) Mosses lack developed root system, therefore, they are fed only by nutrient absorption from the air; ii) Mosses lack leaves cuticula; iii) Mosses have low variability of morphology through the growing season; iv) Mosses have a high surface-to-volume ratio; v) Mosses have a high cation exchange capacity of cell walls. In addition, mosses are present everywhere, so sampling is not difficult and process of collecting moss, storage and processing for analysis is also very simple.

Many previous studies have confirmed that the method of studying metal pollution in the air by using moss is a cheap and easy one. However, so far, this method has not been implemented in Vietnam. In this paper, we will present the possibility of applying this technique to investigate the metal pollution in the air in Vietnam.

At the Institute of Physics of the Vietnam Academy of Science and Technology (VAST), a research group was formed in order to cooperate with the research team at the Joint Institute of Nuclear Research (JINR) in Dubna (Russian Federation) for using moss to study the metal pollution in the air in Vietnam. According to an agreement between two groups, the Vietnamese team will take moss samples from different provinces in Vietnam and bring them to JINR to determine the concentration of the metal elements by a method of neutron activation analysis (NAA) at the IBR-2 nuclear reactor. The first investigations have been carried out for different

provinces in the north and south of the country including Thai Nguyen, Hanoi, Hue, Hoi An and Ho Chi Minh city [11, 12]. This study is a continuation of our campaign for investigation of the metal air pollution using moss as bioindicator in Hanoi, Hung Yen and Dong-Nai provinces.

II. MATERIAL AND METHODS

II.1. Moss sampling procedure

The local moss *Barbula indica* was used in this work. The moss height often ranges from 2 to 3 cm and rarely higher (up to 5 cm) but in Vietnam, it just ranges from 1 to 2 cm. As this is a short moss species, in our study, only mosses picked out from tree trunks or walls were used to minimize the influence of substrate on analytical results.

The sampling and the preparation of the moss samples were carried out in accordance with the protocols written in the monitoring manual of the UNECE ICP 2015 [13]. For each sample we recorded the following characteristics: the moment of sampling, the day, the name of the place and the GPS coordinates.

The sampling places were chosen from the areas with different pollution levels: Some were collected near the economical units which produce gaseous pollutants, others were taken near the roads which have different traffic flows and the others were also collected from the areas, far away from any sources of pollution. Thus we can have the possibility to make a comparative analysis between heavy metal air pollution in those places.

Mosses were cut out from their carpets by plastic tools and put in polyethylene zip-lock bags, both tools and bags were made from of low impurity materials. All sampling sites were located at least 200 m from main roads, 50 m from local roads with the sampling net at least of about 3 km × 3 km. However, by special characteristics of cities in Vietnam, in many places moss was covered with soil dust. Therefore, according to the protocol of "Field sampling" written in monitoring manual [13], the collected samples were thoroughly washed by distilled water and cleaned from extraneous materials (such as large soil particles, leaves, dust, etc.). Furthermore, according to this manual, the top part of the moss (living, green) was separated from the lower part (dead, brown) and only the top part was used for study. In the last stage, all moss samples were dried until their weights are unchanged.

II.2. Analytical method

The Neutron Activation Analysis (NAA) was carried out at the NAA Department of Frank Laboratory of Neutron Physics (FLNP) of the Joint Institute for Nuclear Research (JINR) in Dubna, Russia. About 0.3 g of dry weight of each sample was heat-sealed in polyethylene bag or was packed in aluminum cups, to be used for short-term irradiation or for long-term irradiation, respectively. The samples were irradiated in channels equipped with pneumatic system installed at the IBR-2 pulsed nuclear reactor of FLNP with the average power of 2 MW. Main characteristics of the irradiation channels are showed in Table 1 that have been maintained since 2000 years until now [14, 15]. To determine short-lived isotopes, each sample was irradiated for 3 min in channel 2, then was measured, after 3 to 5 min of decay, for 15 min. To determine long-lived isotopes, samples were irradiated for about 3 days in the Cd screened channel 1. After irradiation, they were repacked and measured twice, the first time after 3 days of decay for 30 min and, the second time after 20 days of decay for 1.5 h. Gamma spectra of the samples were measured by Ge (Li) detector or by HPGe detector with the resolution of 2.5 to 3 KeV or of 1.9 KeV, respectively, for

the 1332 KeV line of the ^{60}Co . The software Genie 2000 was used to store, display, and analyze the gamma spectra. The other software developed at FLNP was used to calculate concentrations of the elements in the samples. The calculation was done by the support of the standard reference materials produced by the International Atomic Energy Agency and the National Institute of Standards and Technology. The analytical errors of the concentrations of the interested elements range from 3 to 15%.

III. RESULTS AND DISCUSSION

III.1. Studied areas

For starting a campaign to study air pollution of metal elements in Vietnam using the moss bio-indicator, a number of areas in the south of Vietnam was investigated, namely in Hue, Hoi An and Ho Chi Minh city [12]. In this investigation, Hanoi, Hung Yen and Dong-Nai provinces were studied. The sampling locations in these areas are shown in Fig. 1.

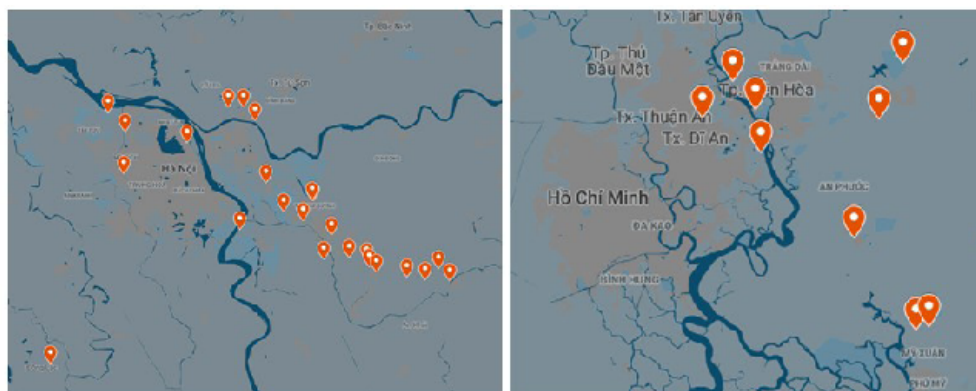


Fig. 1. The locations of sampling sites.

The total number of collected moss samples was 35, among them 10 in Hanoi, 15 in Hung Yen and 10 in Dong-Nai. These moss samples were collected during the period from November 2016 to February 2017. The concentration of 33 metal elements for each moss sample was determined by the method of neutron activation analysis carried out using IBR-2 nuclear reactor of the Joint Institute for Nuclear Research in Dubna. The error of the concentration for most elements is less than 10%. The average values of concentration in mg.kg^{-1} (dry weight) of 33 elements in Hanoi, Hung Yen and Dong-Nai are listed in Table 1 together with the minimum and maximum values of the elemental concentration of all 33 elements.

The concentration of almost elements in the same area at different sampling points varies in a fairly wide range. This suggests that there are many pollution sources which spread these elements into the air in the investigated areas.

From Table 1, it can be seen that in Hanoi, the descending order of the mean concentration of the elements in moss samples is: $\text{Ca} > \text{K} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{Cl} > \text{Na} > \text{Ti} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Ce} > \text{Br} > \text{Ni} > \text{La} > \text{As} > \text{Co} > \text{Sb} > \text{Th} > \text{Sc} > \text{U} > \text{Cs} > \text{Gd} > \text{Cd} > \text{Hf} > \text{Sm} > \text{Yb} > \text{Se} > \text{Ta} > \text{Tb}$. In Hung Yen province, the order is: $\text{Ca} > \text{K} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Cl}$

> Na > Zn > Ti > Mn > Ba > Sr > Cr > V > Br > Ce > Ni > La > As > Co > Sb > Cs > Th > Sc > Cd > U > Gd > Hf > Sm > Se > Yb > Ta > Tb. For Dong-Nai province, the following descending order was observed: Ca > K > Al > Fe > Mg > Cl > Ti > Na > Mn > Zn > Sr > Ba > Cr > V > Ce > Ni > Br > La > Co > Sc > As > Hf > Th > Sm > Cs > Gd > Sb > U > Cd > Yb > Se > Ta > Tb. Although there is a slight difference, in general the descending order of the mean concentration in the moss samples observed in the three provinces is quite similar. It means that the sources of metal pollutions in the air in these three provinces are quite similar.

The highest concentrations belong to Ca, K, Al, Fe, Mg, Cl, Na and Ti. These elements are most abundant elements in the crust. The lowest concentrations belong to Ta and Tb. This reflects that the density of dust in the air is very high and air pollution in these provinces is seriously caused by floating dust. Vietnamese people feel this because a lot of buildings and transportation systems are being built in these provinces resulting in a lot of crust dust in the air.

Descriptive statistics of metal concentration data including mean, median, standard deviation, minimum, maximum, range, coefficient of variation in percent ($CV = \text{standard deviation}/\text{mean} \times 100\%$), kurtosis and skewness determined in moss samples in Hanoi, Hung Yen and Dong-Nai are presented in Table 2. The IBM SPSS software version 20 was used for statistical calculations.

From Table 2, it can be observed that all of the heavy metals under investigation in Hanoi showed moderate variation in concentration, with the coefficient of variation ranging from 17% to 68% except for Ba (117.4%). For Hung Yen province, the coefficients of variation range from 14% to 64% except for Zn (97%) and Ta (227.1%). For Dong-Nai province, the variation in concentration is much higher than Hanoi and Hung Yen. The coefficients of variation for U, Fe, Yb, Hf, Sc, Mn, Cr, Ta, Sb, Ti, Sr, Ni and Co are higher than 75%. High values of the coefficient of variation are likely to indicate the influence of complicated origins of these elements in mosses [10]. Furthermore, for those elements whose value of skewness is in the range from -0.8 to 0.8 and the value of its kurtosis is in the range from -3.0 to 3.0 then its concentration can be considered to be normally distributed. In this case, the source of pollution of these elements can be the same. Otherwise, the source of pollution may be very complicated.

III.2. Contamination Factor of Metal Elements

Contamination factor (CF) may be useful to classify pollution situation of the investigated area [16] and for our case they are listed in Table 3. We calculated contamination factor for element i by the following formula

$$CF_i = \frac{C_i}{BG_i} \quad (1)$$

where C_i is the mean value of each element from the moss samples from the investigated area and BG_i is the average value of the three sample sites showing the lowest concentration of the corresponding metal from the investigated area. The pollution level can be classified according to CF value as follows: $CF \leq 1$: no pollution (C1), $1 < CF \leq 2$: suspected pollution (C2), $2 < CF \leq 3.5$: slight pollution (C3), $3.5 < CF \leq 8$: moderate pollution (C4), $8 < CF \leq 27$: serious pollution (C5) and $27 < CF$: extreme pollution. The calculated CF coefficients for Hanoi, Hung Yen and Dong-Nai areas together with their air pollution rank are listed in Table 3.

It can be seen from Table 3 that Hanoi is suspected pollution by most elements ($1 < C2 \leq 2$) except for Cd, Ba and U. By these elements, Hanoi is moderately polluted ($2 < CF \leq 3.5$). In

Table 1. The concentration of elements in the collected moss samples in mg.kg⁻¹ (dry weight).

	El.	Hanoi			Hung Yen			Dong-Nai		
		Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max
1	Na	946.9	601	1380	912.9	717	1830	927	522	2100
2	Mg	4876	3630	6640	3989	3340	6380	4095	2160	7620
3	Al	7882	4950	13900	5871	4530	14700	8552	1800	20400
4	Cl	1212	485	2300	2748	2830	3620	1683	462	2580
5	K	8764	6450	10700	9931	8600	12200	11930	8980	14200
6	Ca	27310	13500	62600	21026	15800	27600	14585	8470	33600
7	Sc	1.44	0.83	2.46	0.95	0.708	2.25	1.90	0.352	5.75
8	Ti	587	370	967	356.70	298	749	1378.48	91.3	3930
9	V	21.15	11.8	39.1	14.70	13.4	24.1	19.50	3.22	45.4
10	Cr	19.12	10.5	32.3	21.28	10.9	46.3	30.00	7.03	103
11	Mn	152.4	100	225	127.8	200	226	132.5	47.6	412
12	Fe	5431	2850	8310	3536	4050	6610	6641	1290	19400
13	Ni	7.75	4.95	15.5	6.40	5.22	11.8	8.60	1.98	32.3
14	Co	2.22	1.50	3.58	1.49	1.11	3.42	3.11	0.76	13.70
15	Zn	443	158	1230	370.1	298	1340	97.93	57.8	156
16	As	4.09	2.59	7.83	2.49	1.56	3.85	1.58	0.79	2.59
17	Se	0.32	0.18	0.52	0.33	0.273	0.68	0.21	0.136	0.30
18	Br	8.64	4.29	16.10	8.42	5.56	15.10	7.08	3.50	16.8
19	Sr	66.92	28.3	131.0	36.27	34.3	47.2	53.30	21.9	204
20	Cd	0.86	0.34	1.39	0.71	0.7	1.66	0.50	0.20	0.78
21	Sb	1.68	0.78	3.28	1.18	0.72	2.22	0.63	0.20	2.29
22	Ba	141.08	52.5	601	55.65	61.1	111	40.57	19.8	55.5
23	Cs	1.11	0.61	1.82	1.17	0.71	2.04	0.67	0.33	1.09
24	La	4.76	3.06	8.42	3.56	2.79	8.41	4.19	1.55	9.77
25	Ce	9.33	6.07	15.8	7.03	5.14	17.3	9.52	3.14	22
26	Sm	0.67	0.36	1.22	0.51	0.4	1.21	0.75	0.25	1.56
27	Gd	0.87	0.45	1.67	0.62	0.53	1.32	0.67	0.24	1.31
28	Tb	0.10	0.06	0.16	0.07	0.05	0.16	0.09	0.03	0.16
29	Yb	0.35	0.55	0.35	0.29	0.26	0.61	0.32	0.11	0.57
30	Hf	0.84	0.44	1.23	0.52	0.38	1.35	1.34	0.46	3.6
31	Ta	0.14	0.09	0.23	0.27	0.12	2.46	0.19	0.03	0.50
32	Th	1.63	1.00	2.74	1.12	0.83	2.72	1.09	0.36	2.21
33	U	1.16	0.44	2.02	0.67	0.88	1.17	0.59	0.18	1.72

Hung Yen area, there is no pollution by Th and U (C1). Air pollution by 17 elements including Na, Mg, Cl, K, Ca, V, Mn, Fe, As, Se, Br, Sr, Ba, Cs, Gd, Yb and Hf is suspected (C2). By other elements including Al, Sc, Ti, Cr, Ni, Co, Cd, Sb, La, Ce, Sm and Tb, air pollution is slight (C3). Especially, air pollution by Zn and Ta is moderate (C4). In case of Dong-Nai province, it can be summarized as follows. Air pollution by 11 elements namely Na, Mg, K, Ca, Zn, As,

Table 2. Descriptive statistics of metal concentration data.

El.	Hanoi				Hung Yen				Dong-Nai			
	SD	Kurt	Skew	CV (%)	SD	Kurt	Skew	CV (%)	SD	Kurt	Skew	CV (%)
Na	294.5	-1.64	0.41	31.1	372.8	1.28	1.35	40.84	539.2	2.03	1.64	58.16
Mg	1135	-1.19	0.55	37.33	1198	0.06	0.99	30.03	1865	-0.12	0.98	45.53
Al	2942	0.73	1.26	37.33	3524	2.09	1.54	60.03	6238	-0.27	0.92	73.47
Cl	520	1.15	0.8	42.88	529.9	0.19	-0.23	19.28	767.7	-1.45	-0.41	45.62
K	1543	-1.68	-0.04	17.61	1436	-1.09	0.05	14.47	1746	-0.84	-0.56	14.63
Ca	15108	2.58	1.63	55.32	3015	0.42	0.29	14.34	7603	6.09	2.34	52.13
Sc	0.52	0.01	0.87	36.11	0.59	1.07	1.34	62.18	1.7	2.94	1.58	89.32
Ti	217.7	-0.94	0.83	37.08	176.0	0.72	0.92	49.33	1445	0.89	0.94	104.8
V	9.27	-0.08	0.84	43.84	4.64	0.28	0.72	31.59	14.22	-0.55	0.47	72.91
Cr	6.98	-0.55	0.72	36.51	12.21	-0.05	1.02	57.37	29.61	5.53	2.24	98.68
Mn	45.84	-1.46	0.38	30.08	47.83	-0.32	0.61	37.43	119.5	3.75	1.89	90.18
Fe	1176	-1.05	0.14	32.71	1562	-0.32	0.83	44.18	5757	2.44	1.47	86.68
Ni	3.26	3.03	1.69	42.06	2.95	-0.72	0.44	46.13	9.53	5.83	2.34	110.8
Co	0.7	-0.16	0.87	31.69	0.77	1.68	1.18	51.67	4.16	6.79	2.55	133.9
Zn	304.0	5.72	2.21	68.63	361.7	3.01	1.85	97.73	34.32	-0.77	0.58	35.05
As	1.56	3.28	1.68	38.23	0.88	-1.23	0.47	35.59	0.5	1.82	0.61	31.35
Se	0.12	-0.92	0.54	37.65	0.12	4.43	1.82	36.04	0.06	-1.63	0.38	30.45
Br	3.2	3.1	1.28	36.97	2.87	0.63	1	34.06	4	5.03	2.09	56.54
Sr	36.06	-0.45	0.85	53.89	6.58	-0.98	0.17	18.15	57.7	7.96	2.78	108.3
Cd	0.38	-1.78	0.04	44.98	0.42	-0.03	0.85	58.3	0.18	-0.46	0.1	36.48
Sb	0.7	2.47	1.27	41.54	0.53	-0.07	0.7	45.42	0.64	7.34	2.63	101.7
Ba	165.6	8.69	2.9	117.4	23.44	0.91	0.96	42.12	12.5	-1.1	-0.48	30.81
Cs	0.36	0.49	0.81	32.53	0.44	0.08	0.88	37.79	0.25	0.73	0.57	37.26
La	1.57	2.82	1.58	32.92	2.11	1.37	1.44	59.35	2.7	1.03	1.18	64.33
Ce	2.83	2.49	1.35	30.36	4.29	1.65	1.53	60.98	6.34	0.29	0.99	66.59
Sm	0.25	1.83	1.01	37.36	0.3	1.24	1.36	57.91	0.46	-0.82	0.47	60.48
Gd	0.32	5.12	1.84	36.63	0.3	0.76	1.16	48.81	0.39	-1.31	0.5	58.45
Tb	0.03	1.51	1.15	31.05	0.04	1.18	1.36	43.96	0.05	-2.22	-0.05	57.87
Yb	0.11	0.19	0.39	30.39	0.13	1.66	1.3	43.96	0.16	0.51	1.37	86.98
Hf	0.27	-1.63	0.03	32.31	0.31	2.89	1.8	58.68	1.16	0.51	1.37	86.98
Ta	0.05	-0.6	0.78	32.95	0.61	14.6	3.8	227.1	0.19	-1.46	0.85	100.2
Th	0.55	0.82	1.07	33.53	0.71	1.36	1.52	63.75	0.58	0.46	0.55	53.08
U	0.55	-1.21	0.26	47.25	0.26	-0.87	0.47	39.23	0.48	3.63	1.88	81.82

SD: Standard deviation; CV: Coefficient of variation; Kurt: kurtosis; Skew: skewness

Se, Br, Cd, Ba and Cs is suspected (C2). Air pollution for 16 elements including Al, Cl, Cr, Mn, Ni, Sr, Sb, La, Ce, Sm, Gd, Tb, Yb, Hf, Th and U is slight (C3). Especially by 6 elements including Sc, Ti, V, Fe, Co and Ta, the air pollution is moderate (C4). In general according to the

values of contamination factors listed in Table 3, it could be concluded that the air pollution in Hung Yen and Dong-Nai is more serious than in Hanoi. It might be understood because Dong-Nai and Hung Yen belong to the provinces with the fastest industrial growth rate in the country. There are many big industrial zones located in these provinces and therefore, air pollution is a result of this rapid industrial growth.

Table 3. Contamination factor.

	Element	Hanoi		Hung Yen		Dong-Nai	
		CF	Rank	CF	Rank	CF	Rank
1	Na	1.46	C2	1.62	C2	1.67	C2
2	Mg	1.32	C2	1.42	C2	1.59	C2
3	Al	1.46	C2	2.16	C3	2.62	C3
4	Cl	1.69	C2	1.39	C2	2.16	C3
5	K	1.24	C2	1.24	C2	1.21	C2
6	Ca	1.72	C2	1.23	C2	1.49	C2
7	Sc	1.55	C2	2.3	C3	3.88	C4
8	Ti	1.48	C2	2.17	C3	5.77	C4
9	V	1.79	C2	1.59	C2	3.86	C4
10	Cr	1.49	C2	2.31	C3	2.95	C3
11	Mn	1.46	C2	1.81	C2	2.67	C3
12	Fe	1.58	C2	1.86	C2	3.95	C4
13	Ni	1.5	C2	2.23	C3	3.09	C3
14	Co	1.45	C2	2.07	C3	3.8	C4
15	Zn	1.98	C2	4.69	C4	1.48	C2
16	As	1.46	C2	1.66	C2	1.44	C2
17	Se	1.63	C2	1.51	C2	1.43	C2
18	Br	1.57	C2	1.61	C2	1.65	C2
19	Sr	1.99	C2	1.31	C2	2.14	C3
20	Cd	2.03	C3	2.34	C3	1.51	C2
21	Sb	1.63	C2	2.06	C3	2.43	C3
22	Ba	2.47	C3	1.89	C2	1.58	C2
23	Cs	1.46	C2	1.73	C2	1.49	C2
24	La	1.37	C2	2.12	C3	2.24	C3
25	Ce	1.38	C2	2.11	C3	2.44	C3
26	Sm	1.64	C2	2.02	C3	2.54	C3
27	Gd	1.41	C2	1.87	C2	2.35	C3
28	Tb	1.43	C2	2.03	C3	2.61	C3
29	Yb	1.49	C2	1.89	C2	2.09	C3
30	Hf	1.5	C2	1.79	C2	2.69	C3
31	Ta	1.49	C2	6.1	C4	3.64	C4
32	Th	1.43	C2	0.65	C1	2.12	C3
33	U	2.14	C3	0.9	C1	2.33	C3

IV. CONCLUSION

This study is the continuation of our previous work to characterize the atmospheric pollution of heavy metal elements using moss technique in three provinces in the north and south of Vietnam, namely Hanoi, Hung Yen and Dong Nai. *Barbulea Indica* moss (35 samples) has been used as bio-indicator of air pollution of metal elements. The instrumental neutron activation analysis has been used using IBR-2 nuclear reactor at the Joint Institute for Nuclear Research (Dubna, Russia). For each moss sample, the concentrations of 33 elements were determined with the error being less than 10%. By the obtained results, the contamination factor for all elements has been determined and the pollution situation based on the values of this factor for these elements in three investigated provinces has been categorised. In order to find the pollution sources, the multivariate statistical analysis should be applied and this analysis will be carried out latter. Finally, we would like to emphasize that using moss technique is a low cost way for mapping air pollution in Vietnam. We will continue to apply this technique for further investigation of air pollution in other provinces in the country.

ACKNOWLEDGMENT

This work was funded by the Vietnam Ministry of Science and Technology, Grant number NĐT.25.RU/17 and partly by Vietnam Academy of Science and Technology under the Grant NCVCC05.03/19-19. In addition, N.N. Mai acknowledges the Institute of Physics for support under the program of supporting young researchers in 2019.

REFERENCES

- [1] . A. H. Tuan, N. X. Chu and T. V. Tran, *Int. J. Sci. Technol. Res.* **6** (2017) 249.
- [2] ICEM, 2007: http://icem.com.au/documents/envassessment/wb_cea/WB.CEA.pdf
- [3] D. H. Pham, N. T. Binh, Y. Truong, and N. T. Ngo, *Atmos. Environ.* **33** (1999) 3133.
- [4] D. H. Pham, V. T. Bac, and T. H. Thinh, *Atmos. Environ.* **38** (2004) 189.
- [5] A. Ruhiling and G. Tyler, *Oikos.* **21** (1970) 92.
- [6] H. Harmens and Coauthors, *Environ. Pollut.* **158** (2010) 3144.
- [7] H. Harmens, G. Mills, F. Hayes, D. A. Norris, and K. Sharps, *Ann. Bot.* **5** (2015) 31.
- [8] G. Vukovic et al., *Ecological Indicators.* **52** (2015) 40.
- [9] E. Steinnes et al., *Sci. Total Environ.* **160/161** (1995) 243.
- [10] P.C. Onianwa, *Environmental Monitoring and Assessment* **71** (2001) 13.
- [11] V.H. Nguyen, M.V. Frontasyeva, T.T.M. Trinh, D. Gilbert, and N. Bernard, *INAA and AAS. Environ. Sci. Pollut. Res.* **17** (2010) 1045.
- [12] T. T. Doan Phan, T. T. M. Trinh, L. H. Khiem, M. V. Frontasyeva, and N. H. Quyet, *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences.* **55** (2019) 247-253.
- [13] ICP Vegetation, 2015: [http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/ Mossmonitoring MANUAL-2015-17.07.14.pdf](http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/Mossmonitoring%20MANUAL-2015-17.07.14.pdf)
- [14] M. V. Frontasyeva, *Neutron News.* **16** (2005) 24.
- [15] S. Allajbeu, N.S. Yushin, F. Qarri, O.G. Duliu, P. Lazo, and M.V. Frontasyeva, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23** (2016) 14087.
- [16] K. Shakya, M.K. Chettri, and T. Sawidis, *Ecoprint Int. J. Ecol.* **19** (2014) 17.



NGHIÊN CỨU VÀ PHÂN TÍCH NGUỒN GỐC Ô NHIỄM KHÔNG KHÍ Ở THÀNH PHỐ HUẾ THÔNG QUA RÊU *BARBULAR* BẰNG PHẦN MỀM STATISTICA 8.0

Đoàn Phan Thảo Tiên^{1}, Trịnh Thị Thu My²,
 Frontasyeva M.V.², Lê Hồng Khiêm³, Nguyễn An Sơn⁴, Hà Xuân Vinh¹*

^{1, 4} Viện nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang

² Viện nghiên cứu liên hiệp hạt nhân Dubna – Liên Bang Nga

³ Viện Vật lý – Hà Nội

⁴ Khoa Kỹ thuật Hạt nhân – Trường Đại học Đà Lạt

* Tác giả liên hệ: Đoàn Phan Thảo Tiên – Email: thaotien2109@gmail.com

Ngày nhận bài: 04-3-2019; ngày nhận bài sửa: 21-4-2019; ngày duyệt đăng: -6-2019

TÓM TẮT

Việt Nam là một trong những nước có mức độ ô nhiễm nghiêm trọng, đặc biệt là ô nhiễm không khí. Từ năm 2014, Việt Nam đã tham gia vào chương trình điều tra ô nhiễm không khí qua cây rêu (ICP Vegetation Programme Coordination Centre). Rêu được chọn làm đối tượng nghiên cứu ô nhiễm không khí. Bài báo này tiến hành nghiên cứu đo nồng độ nguyên tố trong mười sáu mẫu rêu *Barbular* thu thập tại Thành phố Huế, được phân tích bằng phương pháp phân tích kích hoạt neutron (Neutron Activation Analysis) tại viện Nghiên cứu Hạt nhân Dubna – Nga. Kết quả nồng độ các nguyên tố trong mẫu rêu được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích các nhân tố – Factor Analysis của phần mềm Statistica 8.0 nhằm mục đích tìm ra mối liên hệ giữa nguồn phát ô nhiễm và nguồn nhận.

Từ khóa: ô nhiễm không khí, *Barbular*, kích hoạt neutron, phân tích nhân tố.

EXAMINING AND ANALYSING AIR POLLUTION IN HUE CITY BY *BARBULAR* MOSS BY STATISTICA 8.0 SOFTWARE

Doan Phan Thao Tien^{1}, Trinh Thi Thu My²,
 Frontasyeva M.V.², Le Hong Khiem³, Nguyen An Son⁴, Ha Xuan Vinh¹*

^{1, 4} Nhatrang Institute of Technology Research and Application - Vietnamese Academy of Science and
 Technology (VAST), Vietnam

² Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

³ Institute of Physics of Vietnamese Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

⁴ Technical nuclear department - Dalat University – Vietnam

* Corresponding author: Doan Phan Thao Tien – Email: thaotien2109@gmail.com

Received: 04/3/2019; Revised: 21/4/2019; Accepted: /6/2019

ABSTRACT

Vietnam is one of the countries with serious pollution, especially air pollution. Since 2014, Vietnam has been in the moss-based pollution investigation program of the ICP Vegetation Program Coordination Center. The moss was the subject of the study of air pollution. The study

investigates the elemental concentration of the sixteen the Barbular mosses collected in Hue City, which were analyzed by neutron activation analysis (NAA) at the Institute of Nuclear Dubna – Russia. The results of the elemental concentration in the mosses were analyzed by the factor analysis of Statistica 8.0 software, in order to find out the relationship between pollution sources and receivers.

Keywords: air pollution, Barbular, NAA, Factor Analysis.

1. Mở đầu

Theo số liệu điều tra mới đây của WHO, mỗi năm có khoảng 2 triệu người chết vì ô nhiễm không khí. Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC) cho biết, chỉ tính riêng năm 2010, nạn ô nhiễm không khí đã khiến 223 nghìn người trên khắp thế giới chết vì bệnh ung thư. Hiện nay, ô nhiễm môi trường là vấn đề rất được quan tâm trong nước cũng như trên thế giới. Với kết quả phân tích các dữ liệu về chất lượng không khí tại 1100 thành phố ở 91 quốc gia trên thế giới trong thời gian từ 2003–2013, tổ chức Y tế thế giới (WHO) đã đưa ra kết luận: Ở nhiều thành phố, ô nhiễm không khí đang đạt tới mức đe dọa sức khỏe con người, đặc biệt nghiêm trọng là Trung Quốc và các quốc gia khu vực Đông Nam Á (Mai Anh, 2014). Việt Nam đang chú trọng vấn đề ô nhiễm môi trường và bảo vệ môi trường. Nhưng vấn đề điều tra ô nhiễm môi trường theo từng vùng, từng khu vực để tìm ra nguyên nhân ô nhiễm đang là một vấn đề mới và gặp không ít khó khăn ở nước ta. Bên cạnh đó, Việt Nam cũng tham gia vào đề án điều tra ô nhiễm môi trường không khí qua nghiên cứu lắng đọng nồng độ kim loại trong cây rêu với các nước Châu Âu từ năm 2014.

Rêu là loại thực vật có rễ giả nên không hấp thụ chất dinh dưỡng qua rễ mà qua thân lá; vì thế các chất dinh dưỡng cho rêu chủ yếu đến từ không khí. Bên cạnh đó hệ số hấp thụ kim loại nặng của rêu rất lớn vì nó không có biểu bì và tỉ số diện tích bề mặt/ đơn vị khối lượng là lớn nhất trong tất cả các loại sinh vật chỉ thị (Thái Khắc Định và Hoàng Thị Hải Thanh, 2008).

Nhằm phát triển hướng nghiên cứu về ô nhiễm không khí chúng tôi đã nghiên cứu đối tượng cây rêu *Barbular* là phù hợp có thể sử dụng ở Việt Nam (Đoàn Phan Thảo Tiên và đồng tác giả, 2014).

Thành phố Huế nằm ở dải hẹp của miền trung Việt Nam, có tọa độ địa lý 16°-16°80' vĩ Bắc và 107°8' – 108°20' kinh Đông và diện tích tự nhiên 71,68 km². Khu vực thành phố Huế là đồng bằng thuộc vùng hạ lưu sông Hương và sông Bồ, có độ cao trung bình khoảng 3-4m 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. Khu vực đồng bằng này tương đối bằng phẳng, tuy trong đó có xen kẽ một số đồi, núi thấp như núi Ngự Bình, Vọng Cảnh... khí hậu của thành phố Huế có sự khác biệt so với vùng Bắc Bộ và Nam Bộ, vì nơi đây khí hậu khắc nghiệt và có sự khác nhau giữa các miền và khu vực trong toàn tỉnh. Vùng duyên hải và đồng bằng có hai mùa rõ rệt: mùa khô từ tháng 3 đến tháng 8, trời nóng và oi bức, có lúc lên tới 39 – 40°C. Từ tháng 8 đến tháng 1 là mùa mưa và hay xảy ra bão lụt, nhiệt độ trung bình là 19,7°C, đôi khi hạ xuống còn dưới 10°C (Theo Địa chí Thừa Thiên Huế, 2005).

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã thu thập được 16 mẫu rêu *Barbula*. Các mẫu rêu này đã được phân tích kích hoạt bằng nguồn neutron tại lò phản ứng hạt nhân IBR 2 – Viện Liên hiệp nghiên cứu hạt nhân Dubna – Liên Bang Nga (Frontasyeva M.V, and Pavlov. S.S, 2000).

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Vật liệu

Mẫu rêu *Barbular* thu thập vào cuối mùa mưa bắt đầu tháng 2 năm 2014 tại thành phố Huế. Trên hình 1 hiển thị hình ảnh rêu *Barbular*.



Hình 1. Cây rêu Barbular được thu thập tại Thành phố Huế

Mẫu rêu sau khi thu thập được cắt bỏ phần rễ, phần thân và lá được rửa sạch bằng nước cất, sau đó được sấy khô ở nhiệt độ 60 °C và cho vào túi nhựa bảo quản để tránh các chất bẩn không mong muốn bám vào mẫu rêu dẫn đến sai số kết quả phân tích (Frontasyeva M.V et al, 2000) . Mẫu sau cùng được cho vào kho lưu trữ và tiến hành đóng viên để đưa mẫu vào lò chiếu xạ. Lượng mẫu thực vật cần cho mỗi lần chiếu là khoảng 300mg đã được sấy khô, đặt mẫu trong túi nhựa cho trường hợp chiếu ngắn và đặt mẫu trong nắp nhôm dùng cho mẫu chiếu dài (hình 2).



Khuôn đóng mẫu



Máy ép mẫu



Viên mẫu



Mẫu bọc

Hình 2. Một số hình ảnh của qui trình làm mẫu

2.2. Phương pháp

2.2.1. Phân tích kích hoạt neutron công cụ (Instrumental Neutron Activation Analysis – INAA) được thực hiện tại nhóm Phân tích kích hoạt neutron thuộc Phòng thí nghiệm Vật lý Neutron Frank (FLNP) – Viện Nghiên cứu Liên hiệp Hạt nhân Dubna (JINR) – Liên bang Nga (Frontasyeva M.V, and Pavlov. S.S, 2000).

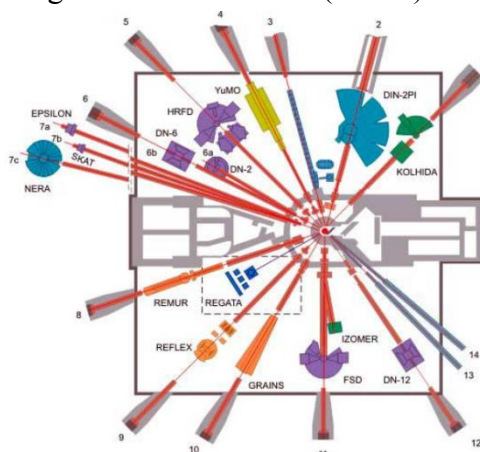
Mẫu được chiếu xạ trong hai kênh trong hệ thống lò hạt nhân IBR2 – FLNP – JINR. Thông lượng neutron với các đặc tính dòng và nhiệt độ được ghi ở bảng 1.

Bảng 1. Thông số thông lượng của kênh chiếu xạ

Kênh chiếu	Neutron nhiệt		Neutron trên nhiệt		Neutron nhanh		Nhiệt độ (°C)
	Năng lượng (eV)	Thông lượng ($10^{12}, n.cm^{-2}.s^{-1}$)	Năng lượng eV	Thông lượng ($10^{12}, n.cm^{-2}.s^{-1}$)	Năng lượng eV	Thông lượng ($10^{12}, n.cm^{-2}.s^{-1}$)	
Ch1 (kênh 1)	0 – 0,55	(Cd-screened) 0,02	$0,55 – 10^5$	3,3	$10^5 – 25.10^6$	4,2	70
Ch2 (kênh 2)		1,2		3,0		4,1	60

Để xác định các nguyên tố có thời gian sống ngắn, mỗi mẫu được chiếu xạ từ 3 đến 5 phút ở kênh 2 (Ch2) để mẫu phân rã từ 3 – 5 phút, sau đó đo 2 lần với thời gian lần lượt là 5 – 8 phút và 20 phút.

Để xác định các nguyên tố có thời gian sống dài, các mẫu được đóng trong một container và cho chiếu xạ 3 – 5 ngày tại kênh Cd – screened (Ch1). Sau đó mẫu được đóng gói lại và đo 2 lần sau thời gian phân rã lần lượt sau 4 – 5 ngày và sau 20 ngày, thời gian đo mẫu lần lượt là 45 phút và 2 giờ 30 phút. Các mẫu được chiếu và đo tại phòng REGATA – thuộc phòng thí nghiệm FLNP – JINR (hình 3).



Hình 3. Cấu trúc lò phản ứng hạt nhân IBR2 – JINR – Dubna.

Việc đo phổ, nhận diện các nguyên tố hiện diện trong mẫu thực và mẫu chuẩn được thực hiện bởi chương trình Genie 2K của hãng Canberra, riêng hàm lượng các nguyên tố

trong mẫu được tính toán bằng phần mềm tại phòng thí nghiệm FLNP, JINR (Frontasyeva M.V et al, 2000).

2.2.2. Phương pháp phân tích nhân tố “Factor analysis” bằng phần mềm Statistica 8.0 để đánh giá nguồn gốc ô nhiễm không khí

Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng phần mềm Statistica phiên bản 8.0. Phần mềm Statistica là một gói phần mềm phân tích nâng cao do công ty StartSoft quản lý và phát triển ở nhiều nước trên thế giới như Mỹ và các nước châu Âu.

Phương pháp phân tích nhân tố “Factor analysis – FA” là một lựa chọn trong phương pháp phân tích thống kê đa biến. Một nhân tố (factor: latent variables – biến tiềm ẩn) là tổng trọng số của các biến, mục đích là tóm tắt thông tin trong một số lượng một số lượng các biến tương quan thành một số nhỏ hơn các nhân tố không tương quan với nhau. Trong phân tích nhân tố kết quả phân tích có tổng phương sai tích lũy lớn 70% thì kết quả chọn biến đầu vào và gom đưa về nhân tố có ý nghĩa thực tiễn. Kết quả tương quan giữa nhân tố (FA) với các biến (variables) đầu vào (nồng độ nguyên tố) có giá trị lớn hơn 0,5. Giá trị nhân tố tải trọng (Factor loading) 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 (D.Đorđević et.al, 2013).

Trong điều tra đánh giá ô nhiễm môi trường, số liệu khảo sát chính là hàm lượng các nguyên tố của một tập hợp nhiều mẫu nghiên cứu được xác định bằng các phương pháp phân tích. Cơ sở dữ liệu này chứa nhiều thông tin ban đầu đặc trưng cho thành phần các nguyên tố đại diện cho nhiều nguồn phát mà nguồn thu hấp thụ được. Với bộ số liệu nhiều chiều như vậy thì phân tích thống kê đa biến với ứng dụng phân tích nhân tố là thích hợp nhất để nghiên cứu nguồn gốc ô nhiễm không khí trong điều tra ô nhiễm môi trường (Alvin C.Rencher, 2002).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả phân tích mẫu rêu *Barbular* ở thành phố Huế – Việt Nam

Kết quả phân tích đã tìm ra 44 nguyên tố vết bao gồm: Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, In, Sb, I, Ba, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Au, Th, U..

Bảng 2. Kết quả nồng độ (mg/kg) một số nguyên tố độc hại trong mẫu rêu *Barbular* thu thập tại Thành phố Huế

Tên	N4	N3	N2	N1	B4	B3	B2	B1	Đ4	Đ3	Đ2	Đ1	T4	T3	T2	T1
Cr	20,7	2,12	11	8,16	16,8	10,1	6,32	21,7	17,3	8,81	18,2	21,2	14,9	5,58	2,54	7,59
Cd	2,25	2,42	3,38	3,39	2,03	1,65	3	2,41	2,51	2,15	2,33	3,15	3,34	2	3,77	2,49
As	2,67	2,77	2,28	2,03	3,33	2,23	2,18	3,01	3,3	2,52	1,54	3	2,74	1,85	0,99	1,89
Mn	87,9	57,6	58,2	54,4	64,7	121	64	97,9	99,4	99,4	50,1	114	114	82,3	41,2	74,4

(N: kí hiệu phía Nam; B: kí hiệu phía Bắc, Đ: kí hiệu phía Đông, T: kí hiệu phía Tây, các kí hiệu hướng theo hướng bản đồ).

Ở Bảng 2 chúng tôi đưa ra kết quả nồng độ một số nguyên tố độc hại như Cr,Cd,As,Mn, với sai số dưới 10% từ kết quả phân tích mẫu rêu *Barbula*. Theo một số nghiên cứu về sức khỏe và môi trường, những nguyên tố này cũng là nguyên nhân gây ra các bệnh mãn tính, đặc biệt là bệnh ung thư gây ảnh hưởng rất lớn đến sức khỏe và tính mạng con người (Trịnh Thị Thanh, 2007).

Kết quả phân tích kích hoạt neutron tại lò phản ứng hạt nhân IBR2 – JINR – Dubna – Nga cho thấy cùng một lúc có thể phân tích được nhiều nguyên tố, kết quả phân tích đáng tin cậy. Phù hợp với nghiên cứu điều tra nguyên tố vết trong đánh giá ô nhiễm không khí (Harry Harmens, and et al, 2013)

3.2. Kết quả sử dụng phương pháp phân tích nhân tố FA (Factor Analysis)

Các yếu tố được trích xuất.

Với số liệu sử dụng mười một nguyên tố được đưa vào ứng dụng Factor analysis trong phần mềm Statistica 8.0 đã phân tích đánh giá 2 nhân tố kí hiệu là FA1 và FA2 với tổng phần trăm phương sai toàn phần hơn 79% như ở bảng 3.

Bảng 3. Bảng phần trăm và giá trị và tích lũy các yếu tố phân tích

	FA1	FA 2
% Phương sai tích lũy	53,97	25,72
% Phương sai toàn phần	53,97	79,69

Diễn giải các nhân tố phân tích

Với kết quả phân tích nhân tố, đã tìm ra được mối liên quan giữa mười một nguyên tố phân tích trong mẫu rêu *Barbular* thành hai nhóm nhân tố đặc trưng cho nguồn ô nhiễm trong không khí được trình bày ở bảng 4. Đặc thù là của nghiên cứu này là đi tìm nguồn phát ô nhiễm qua kết quả phân tích một chỉ thị sinh học nghĩa là nguồn phát và nhận có mối quan hệ đồng biến thuận nên giá trị nhân tố tải trọng (FL) phải có giá trị dương.

Bảng 4. Bảng kết quả nhân tố tải trọng (FL)

	FA1	FA2
Al	0,94	-0,24
Sc	0,89	0,15
Ti	0,95	-0,04
V	0,75	-0,49
Cr	0,67	0,15
Ni	0,85	0,33
Co	0,87	0,27
Zn	-0,11	0,86
As	0,72	0,66
Se	-0,08	0,81
Sb	0,33	0,77

- Nhân tố 1 (FA1) bao gồm các nguyên tố Al, Sc, Ti, V, Cr, Ni, Co, và As với giá trị nằm trong khoảng từ 0.67 – 0.95 nhóm nhân tố này đặc trưng cho nguồn ô nhiễm từ bụi đường (H. Nguyen Viet et al, 2010) .

- Nhân tố 2 (FA2) bao gồm các nguyên tố Zn, As, Se, và Sb với giá trị nằm trong khoảng từ 0,77 – 0,86 thuộc nhóm đặc trưng cho nguồn ô nhiễm không khí từ chất đốt rắn như rom rạ. than củi. than đá. ... (Grzegorz Wielgosiński ,2012)

- Với nguyên tố Asenic (As) ảnh hưởng bởi hai nhân tố ô nhiễm từ bụi đường và chất đốt (nông nghiệp và công nghiệp). Điều này cho thấy phù hợp với các kết quả nghiên cứu khác ở Việt Nam với nguyên tố As có trong các nguồn ô nhiễm khá cao (Hahn C., T.Q. Trang Hoang, 2015).

4. Kết luận

- Trong nghiên cứu này, bước đầu đã có một số kết quả khả quan trong nghiên cứu ô nhiễm không khí sử dụng chỉ thị sinh học bằng cây rêu *Barbular* như

- ✓ Đã phân tích được 44 nguyên tố cùng một lúc trong cây rêu *Barbular* bằng phương pháp phân tích kích hoạt neutron có sai số dưới 10%. Đây là một phương pháp hữu ích trong nghiên cứu điều tra nguyên tố vết, với kết quả phân tích.

- ✓ Sử dụng phần mềm Statistica 8.0 để xử lý số liệu, và đánh giá truy xuất nguồn gốc ô nhiễm không khí. Với kết quả giải thích lên đến 79% giữa bộ số liệu phân tích với nguồn gốc ô nhiễm đã tìm ra được hai yếu tố tác động đến ô nhiễm không khí tại Thành phố Huế là từ bụi đường và từ các chất đốt trong sinh hoạt đời sống.

- Sử dụng chỉ thị sinh học cây rêu được ví von như là một sinh vật đang sống và hằng ngày hấp thụ môi trường xung quanh và được tích lũy theo thời gian. Kết quả nghiên cứu được đánh giá theo thời gian, để xác định tính ảnh hưởng các nguyên tố kim loại nặng gây ảnh hưởng đến sức khỏe và đời sống con người.

❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Mai Anh. (2014). Ô nhiễm bụi chưa được cải thiện, Khai thác từ <http://moitruong.com.vn/moi-truong-cong-luan/o-nhiem-bui-chua-duoc-cai-thien-12199.htm>
- 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 chí Khoa học, Đại học sư phạm TP.HCM*, 14, 104-110.
- H. Nguyen Viet, M.V. Frontasyeva, T.M. Trinh Thi, D. Gilbert, & N. Bernard.(2010). Atmospheric heavy metal deposition in Northern Vietnam: Hanoi and Thainguyen case study using the moss biomonitoring technique. *INAA and AAS, Environmental Science and Pollution Research*, 17(5), 1045-1052.

- Đoàn Phan Thảo Tiên, Lê Hồng Khiêm, và Đỗ Văn Dũng.(2014).*So sánh khả năng hấp thụ các nguyên tố kim loại nặng của các loại rêu tự nhiên để đánh giá tích tụ không khí* – Ki yếu hội nghị Khoa học Thanh niên Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam – ISBN: 974-604-913-309-1, 113-120
- Theo Địa chí Thừa Thiên – Huế.(2005). *Phần tự nhiên* – Nhà xuất bản Khoa học xã hội. Khai thác từ <http://www1.thuathienhue.gov.vn/>
- 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, Steinnes.E, Lyapunov, S.M et al.(2000). Biomonitoring of heavy metal deposition in the South Ural region. *J Radioanal Nucl Chem.245(2)*, 415-420, JINR preprint E14 – 99 – 257, Dubna.
- Dorđević,D. et.al.(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.
- Alvin, C.Rencher.(2002). *Methods of Multivariate Analysis*, 2nd –Wiley – Interscience. *A John Wiley & Sons Inc. Publication*,ISBN 0 –471 – 41889 – 7.
- Trịnh Thị Thanh.(2007). *Độc học môi trường và sức khỏe con người*.NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 23-29.
- Harry Harmens, David Norris et al.(2013). Heavy metals and nitrogen in mosses: spatial patterns in 2010/2011 and long – term temporal trends in Europe. ISBN 978 – I – 906698 – 38 – 6.
- Grzegorz Wielgosiński. (2012). Pollutant Formation in Combustion Processes Advances inChemical Engineering. *Dr Zeeshan Nawaz* (Ed.), ISBN: 978-953-51-0392-9, InTech, 310-311.
- Hahn, C., T.Q. Trang Hoang.(2015). Arsenic Fractionation in Agricultural Soil in Vietnam using the Sequential Extraction Procedure, 4th International Conference on Informatics.*Environment, Energy and Applications*, 82 of IPCBEE, DOI:10.7763/IPCBEE.2015.V 82.24

Comparing atmospheric trace element accumulation of three moss species

Doan Phan Thao Tien¹, Le Hong Khiem², Trinh Thi Thu Trinh³, Marina Vladimir Frontasyeva³, Nguyen Thi Minh Sang⁴, Nguyen An Son^{4,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Nhatrang Institute of Technology Research and Application, VAST, Vietnam

²Institute of Physics of Vietnamese Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

³Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

⁴Dalat University, Dalat, Vietnam

Correspondence

Nguyen An Son, Dalat University, Dalat, Vietnam

Email: sonna@dlu.edu.vn

History

- Received: 2020-07-10
- Accepted: 2020-09-17
- Published: 2020-11-08

DOI : 10.32508/stdj.v23i4.2417



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



ABSTRACT

Introduction: The intention of Vietnam to participate in the European-Asian Moss Survey in the framework of The United Nations Economic Commission for Europe - International Cooperative Programme on effects of air pollution on natural vegetation and crops (UNECE ICP Vegetation) necessitates choosing appropriate moss species that grow in the tropical and subtropical climate of Vietnam. The three selected moss species, divided into phytogeographical elements, were as follows: *Leucobryum (aduncum, albidum)*, *Hypnum commutatum* and *Barbula indica*. **Methods:** The present study focuses on Central Vietnam where 18 samples of the three above moss species were collected in the vicinity of Dalat and Hue cities. Elements in the moss samples were detected by neutron activation analysis (NAA) at the IBR-2 reactor of the Division of Neutron Activation Analysis, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research in Dubna, Russia. **Results:** The analytical results for twenty-three trace elements, which were used to study elemental accumulation abilities of the three moss species in the air, were Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sb, I, Cs, Ba, La, Th, and U. The accumulation abilities were found to decrease in the following order: *Leucobryum* > *Hypnum* > *Barbula*. However, *Leucobryum*, because of its short stem, was not judged to be a suitable candidate for biomonitoring. **Conclusion:** The element accumulation abilities of *Hypnum* moss were better than those for *Barbula*, but both were comparable and could be used as indicators for air deposition monitoring; however, *Hypnum* was not widely present in Vietnam. Thus, *Barbula indica* moss could be used for performance of atmospheric deposition monitoring in Vietnam.

Key words: Leucobryum, Hypnum, Barbula, NAA, biomonitoring

INTRODUCTION

With rapid industrialization and a booming population, the environment in Vietnam has become seriously degraded in recent years^{1,2}. The pilot study of Nguyen Viet *et al.*³ in the north of Vietnam found the moss technique to be an effective method to monitor metal air deposition. Three moss species are commonly recommended: *Pleurozium schreberi*, *Hypnum splendens* and *Scleropodium purum*. These species are used for heavy element deposition monitoring in Europe. In addition, the moss *Hypnum cupressiforme* has been widely used². However, the above-mentioned moss species are rarely found in Asia. Instead, other mosses, such as *Hypnum plumaeforme*, *Taxithelium instratum*, *Thuidium tamariscellum* and *Barbula indica*, have been used in Asian studies³⁻⁷.

Generally, moss does not grow everywhere in Vietnam, and in many areas of the country, moss sites that strictly meet the recommendations for atmospheric deposition monitoring⁸ can rarely be found.

In our work, an attempt was made to compare three candidate moss species to study atmospheric deposition of heavy elements in Central Vietnam. The goal of this study was to find moss species growing widely in the special climate of Vietnam, which have good element accumulation abilities. Elemental concentrations were determined in 18 samples of three widespread mosses, *Leucobryum (aduncum, albidum)*, *Hypnum commutatum* and *Barbula indica*, which were collected in Dalat and Hue. The elemental concentrations were then used to assess their element accumulation abilities.

MATERIALS AND METHODS

SAMPLING AREAS

Hue (16.80°N, 108.20°E), with an area of roughly 84 km², is a city in Thua Thien Hue province, located in the middle of Vietnam and situated on the Perfume River. The average elevation of the city is 3-4 meters above sea level. The region features a narrow coastal strip of land abutting the Truong Son Mountains. It

Cite this article : Tien D P T, Khiem L H, Trinh T T T, Frontasyeva M V, Sang N T M, Son N A. **Comparing atmospheric trace element accumulation of three moss species.** *Sci. Tech. Dev. J.*; 23(4):752-757.

has a tropical monsoon climate.

Dalat (11.56 °N, 108.27 °E), with an area of about 390 km², is a city in Lam Dong province in the Central Highlands of Vietnam, and situated at an elevation of 1500 meters above sea level. Dalat is considered a temperate region because of the effects of elevation and forest cover.

The two seasons (dry and rainy) in these areas occur at different times of the year because of their different geographical features. The rainy season in Dalat is from May to October, but in Hue it is from August to January.

SAMPLING AND MOSS SPECIES

The moss collection was carried out at the end of the rainy season in Dalat and Hue. To minimize the influence of the substrate, moss was collected from tree trunks at least 1.5 m above the ground and only the top, green part was used for analysis. The two sample groups (Dalat and Hue) were treated differently. The Dalat group was washed three times with distilled water to remove the substrate influence, but the Hue group was not washed. Using both washed and unwashed moss allows us to detect the influence of the heavy element deposition that covers the moss surface area.

In the Dalat area, seven moss samples (four *Hypnum commutatum* and three *Leucobryum*) were collected. In the Hue area, eleven moss samples (five *Hypnum*, two *Leucobryum* and four *Barbula*) were collected. The three moss species have distinctive morphologies, as shown in **Figure 1**.

Barbula commonly ranges from 1-3 cm high and, though rarely, can grow up to 5 cm. Leaves are ovate to ovate-lanceolate, and the plant is green to brownish-green in color.

Leucobryum is a large genus of mostly tropical mosses that grow as compact cushions. The stem of *Leucobryum albidum* is less than 1 cm tall. *Leucobryum aduncum* is similar to *Leucobryum albidum* but is usually taller. *Leucobryum albidum* is the most abundant of the two species, and seems inappropriate for biomonitoring because of its short stem (only about 0.5 cm long).

METHODS

Neutron Activation Analysis was conducted at the Neutron Activation Analysis Division of the Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia⁹. For short-term irradiation, about 0.3 g dry weight of moss sample was heat-sealed in polyethylene foil bags. For long-term irradiation, the moss samples were packed in

aluminum cups. Samples were irradiated in channels equipped with a pneumatic system in the pulsed fast reactor IBR-2 at the Frank Laboratory of Neutron Physics. To determine short-lived isotopes, samples were irradiated for 3 min at channel 2 and then measured for 15 min after 3-5 min of decay. Long-lived isotopes were determined using the Cd-screened channel 1. These samples were irradiated for 2.5 days and then re-packed after 3 days of decay. They were measured two times: the first time for 30 minutes just after the re-packaging; the second time was for 1.5 hours after 20 days of decay. Sample gamma spectra were obtained by measuring with a Germanium (Lithium) Detector with a resolution of 2.5 – 3 keV for the ⁶⁰Co 1,332 keV line, or a HPGe detector with a resolution of 1.9 KeV for the ⁶⁰Co 1,332 keV line. Data processing was conducted using software¹⁰ developed at Frank Laboratory of Neutron Physics. Element concentrations were determined on the basis of certified reference materials and flux comparators. To maintain quality control, the contents of elements yielding short- and long-lived isotopes were measured using a collection of certified reference materials from the International Atomic Energy Agency (IAEA) and the United States National Institute of Standards and Technology (NIST).

RESULTS

Mosses obtain nutrients directly from atmospheric deposition because they lack a cuticle and a root system. Consequently, element accumulations in moss reflect atmospheric concentrations. However, the ability to accumulate elements in moss tissue can differ among species.

These data only show trends in element accumulation ability for these moss species. The calculated ratios cannot be used as recalibration factors for air deposition surveys using these moss types for the following reasons: only a small number of samples was used to calculate the factors, the samples were collected in urban and non-urban areas, the sampling did not always strictly follow the recommended procedures, and there considerable differences in morphology of these mosses which could cause great differences of element accumulation.

DISCUSSION

Hylocomium and *Pleurozium* mosses were used in biomonitoring in European countries,¹¹ such as in Norway¹², Switzerland¹³; and those in northern Europe¹⁴. However, the first announcement about the moss technology in Northern Vietnam³ (Ha Noi and Thai Nguyen) was the use of *Barbula* moss. We have

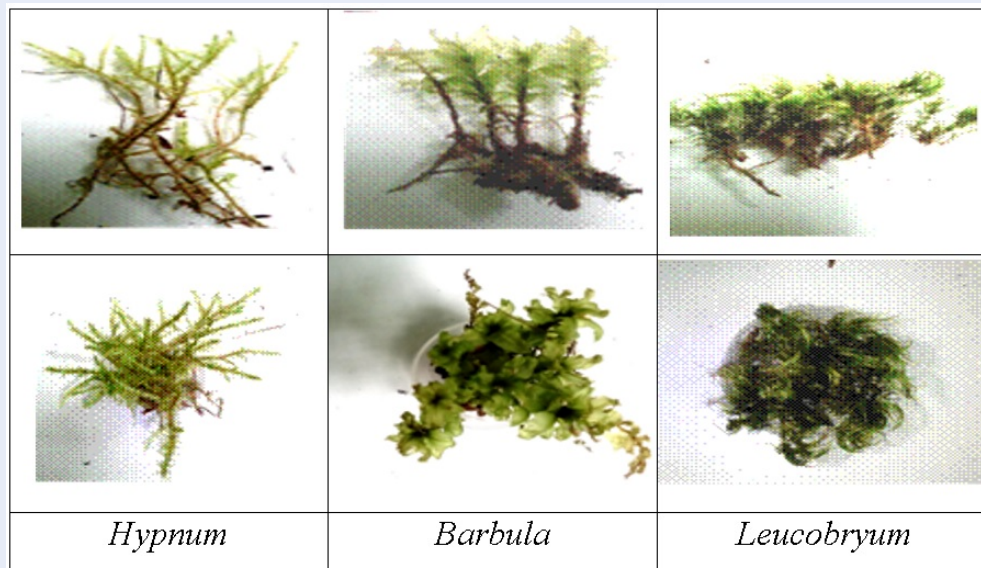


Figure 1: Side-view and top-view pictures of the three moss species. Hypnum usually grows in acidic environments, such as on tree trunks, walls, rocks and logs. Hypnum is about 2-10 cm tall, which is considered a small- to medium-sized moss.

analyzed and compared the ability accumulation of heavy metal of *Hypnum* moss between Viet Nam (Hue city) and Russia, Bosnia-Herzegovina¹⁵.

In this study, three kinds of mosses, which were collected in Da Lat (highlands) and in Hue, were analyzed by the NAA method. The element concentrations of mosses are displayed in **Table 1**; those values are used to study the elemental accumulation abilities of the moss species.

Essential and non-essential elements for plant life differ in abundance and behavior in moss tissue. Essential elements make up the majority of plant tissue and consist of the primary nutrients nitrogen (N), phosphorus (P), and potassium (K). The secondary nutrients include calcium (Ca), magnesium (Mg) and sulfur (S), as well as the micronutrients iron (Fe), manganese (Mn), zinc (Zn), copper (Cu), boron (B), and molybdenum (Mo). Elements having chemical properties homologous with those of these nutrients, especially the primary nutrients, can imitate them and accumulate in plant tissues. For example, some moss samples are rubidium and cesium imitate potassium, and barium and strontium imitate calcium. Although nutrients are essential elements, the imitators can be non-essential or toxic to plants. This information could be found anywhere in plant literature.

The Dalat and Hue sample groups were treated differently. In the Dalat sample group, the median concentrations of non-nutrient elements in the *Leucobryum*

samples were higher than in the *Hypnum* samples. However, the inverse was the case for the primary, secondary nutrients and their homologous (except for potassium). In the Hue group, the median non-nutrient element concentrations in *Barbula* moss was lower than that of the *Leucobryum* and *Hypnum* mosses. In general, the non-nutrient elemental accumulation abilities of the mosses can be arranged in the following decreasing order: *Leucobryum* > *Hypnum* > *Barbula*.

The nutrient accumulation abilities of the different moss species are not the same. Most nutrients accumulate more in *Hypnum* than in the other species, and many of them accumulate more in *Barbula* than in *Leucobryum*.

Among the various moss types, the mean concentration of different elements were found in different magnitudes.

Table 2 shows the mean element concentration ratios of the moss pairs for Dalat and Hue. Except for a very high calcium ratio in Dalat, the *Hypnum*-*Leucobryum* ratios vary from 0.4 to 3.7 in Dalat, and from 0.5 to 2.6 in Hue. The ratios of the *Barbula*-*Hypnum* pair vary from 0.4-1.3 in the case of Hue. Results for washed moss samples may display real accumulation abilities of the moss types. The results of the non-washed moss samples may retain the influence of the substrate and a portion of the deposition covering the moss surface.

Table 1: Median element concentrations of mosses collected in Dalat and Hue ($\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$)

Element	Dalat (washed moss)			Hue (unwashed moss)			
	Hypnum ($\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$)	Leucobryum ($\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$)	Error (%)	Hypnum ($\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$)	Leucobryum ($\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$)	Barbula ($\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$)	Error (%)
Na	190	430	6	500	530	400	4
Mg	1100	300	4	2860	1730	1310	4
Al	630	1090	2	4300	7900	2900	2
Cl	60	110	10	380	500	500	10
K	4800	1900	10	12000	17200	11700	10
Ca	14600	1100	6	13600	5300	9000	6
Ti	20	40	18	280	500	400	18
V	0.79	0.87	6	6.4	11.0	5.3	6
Mn	32	15	5	123	48	89	5
Fe	900	1400	13	2200	3100	1200	10
Co	0.45	0.65	13	0.75	0.90	0.40	11
Zn	55	35	12	120	80	120	8
As	0.70	1.25	8	1.90	3.60	1.10	4
Br	9	8	11	13	10	6	11
Rb	16	14	25	23	30	11	18
Sr	67	< 15	13	29	39	18	15
Sb	<0.05	0.20	25	0.90	0.80	1.30	9
I	2.8	1.8	15	16	7	7	15
Cs	0.50	0.30	12	0.55	0.90	0.20	7
Ba	44	< 18	10	49	72	25	8
La	0.6	1.3	12	2.6	5.2	1.2	7
Th	0.35	1.00	7	1.15	2.50	0.50	4
U	0.10	0.23	10	0.36	0.50	0.14	6

The calcium ratio for Dalat is considerably larger than that for Hue. The high value could be caused by the high portion of calcium in the Bazan red soil and calcareous rocks of Dalat. These were compared with the low amount of calcium in the sandy coastal soil at Hue, and the presence of calcium on the surfaces of the unwashed moss samples.

Elemental accumulation abilities of *Hypnum* moss, which is largely used in Europe, are better than those of *Barbula*. However, *Barbula* moss is capable of accumulating pollutants, and is easily harvestable, recognizable and widespread^{3,15} in the whole country. Thus, *Barbula* moss would be a suitable bioindicator to study atmospheric deposition in Viet Nam.

CONCLUSION

Element accumulation abilities of *Hypnum* moss are better than for *Barbula*, but both of them are comparable and can be used as indicators for air deposition monitoring in Vietnam. *Leucobryum*, which is a short moss, does not appear to be appropriate for biomonitoring because of the strong influence of the substrate on the analytical results.

Except for the north of Vietnam, which has four seasons, other parts of Vietnam have two seasons (dry and rainy) per year that occur at different times. Consequently, the time selected for sampling in each region should take the dates of the local rainy season into consideration.

Table 2: Mean element concentration ratios of moss pairs in Dalat and Hue

Element	Dalat		Hue	
	H/L	H/L	B/L	H/B
K	2.5	0.7	0.7	1.0
Ca	13.3	2.6	1.7	1.5
Mg	3.7	1.7	0.8	2.2
Fe	0.6	0.7	0.4	1.8
Mn	2.2	2.6	1.9	1.4
Zn	1.6	1.5	1.5	1.0
Cl	0.5	0.8	1.0	0.8
Na	0.4	0.9	0.8	1.3
Al	0.6	0.5	0.4	1.5
V	0.9	0.6	0.5	1.2
Co	0.7	0.8	0.4	1.9
As	0.6	0.5	0.3	1.7
Br	1.1	1.2	0.6	2.0
Rb	1.1	0.7	0.4	2.0
Sr	4.4	0.7	0.5	1.6
I	1.6	2.1	0.9	2.3
Cs	1.7	0.6	0.2	2.8
Ba	3.0	0.7	0.3	1.9
La	0.5	0.5	0.2	2.2
Th	0.4	0.5	0.2	2.3
U	0.4	0.7	0.3	2.6

H: Hypnum, L: Leucobryum, B: Barbula

Accumulation of nutrient elements in the studied moss species varies widely. It is preferable to use one of the same moss species to perform atmospheric deposition monitoring. *Barbula* moss can be used as the bio-indicator for monitoring air pollution in Vietnam because it has good elemental accumulation abilities and is widespread.

COMPETING INTERESTS

The authors commit that they have no competing interests.

ACKNOWLEDGEMENTS

The present research was carried out in the framework of the grant of the Plenipotentiary of Vietnam at JINR provided in 2018 and 2019. This research is supported by the Ministry of Education and Training of Vietnam under the project code

number: B2019 – DLA – 04.

We thank Steven Carlson who provided English language editing.

REFERENCES

1. ;Available from: <https://www.who.int/vietnam/health-topics/air-pollution>.
2. Hoang TA, Chu NX, Tran TV. The Environmental Pollution in Vietnam: Source, Impact and remedies. International Journal of Scientific & Technology Research. 2017;6(2). Available from: <http://www.ijstr.org/final-print/feb2017/The-Environmental-Pollution-In-Vietnam-Source-Impact-And-Remedies.pdf>.
3. Nguyen VH, Frontasyeva MV, Trinh TTM, Gilbert D, Bernard N. Atmospheric heavy metal deposition in Northern Vietnam: Hanoi and Thainguyen case study using the moss biomonitoring technique, INAA and AAS. Environ Sci Pollut Res. 2010;17:1045–1052. PMID: 19924458. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0258-6>.
4. Lee SL, Li X, Zhang G, Peng X, Zhang L. Biomonitoring of trace metals in the atmosphere using moss (*Hypnum plumaeforme*) in the Nanling Mountains and the Pearl River Delta, Southern China. Atmos Environ. 2005;39:397–407. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.067>.
5. Abdullah MZ, Saat AB, Hamzah ZB. Assessment of the impact of petroleum and petrochemical industries to the surrounding areas in Malaysia using mosses as bio-indicator supported by multivariate analysis. Environ Monit Assess. 2012;184:3959–3969. PMID: 21822578. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2236-y>.
6. Munar MP, Oreiro RRB, Hipol RM. Ectohydric moss, *Thuidium tamariscellum*, monitors atmospheric lead (Pb) pollution in Baguio City, Philippines. Tropical Plant Research. 2014;1:04–07. Available from: <http://www.tropicalplantresearch.com/vol1Issue1/2.1.html>.
7. Phan DTT, Trinh TTM, Khiem LH, Frontasyeva MV, Quyet NH. 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. 2019;55:247–253. Available from: <https://doi.org/10.1007/s13143-018-0065-4>.
8. Reynolds B, Mills G, Pugh B. Monitoring of atmospheric heavy metal deposition in Europe using bryophytes. Experimental protocol 2000/2001 survey UNECE, International cooperative program on effect of air pollution on natural vegetation and crops, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor. 2001; Available from: http://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/15072/1/ICP_Vegetation_annual_report_2010-11.pdf.
9. Frontasyeva MV. Neutron activation analysis in the life sciences. A review. Physics of Particles and Nuclei. 2011;42:332–378. Available from: <https://doi.org/10.1134/S1063779611020043>.
10. Pavlov SS, Dmitriev AY, Frontasyeva MV. Automation system for neutron activation analysis at the reactor IBR-2, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia. J Radioanal Nucl Chem. 2016;309:27–38. PMID: 27375310. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4864-8>.
11. Frontasyeva MV, Harmens H. 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. 2015; Available from: <https://icpvegetation.ceh.ac.uk/sites/default/files/Moss%20protocol%20manual.pdf>.
12. Berg T, Steinnes E. Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute values. Environmental Pollution. 1997;98:61–71. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00103-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00103-6).

13. Thöni L, Schnyder N, Krieg F. Comparison of metal concentrations in three species of mosses and metal freights in bulk precipitation. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1996;354:703–708. PMID: 15067476. Available from: <https://doi.org/10.1007/s0021663540703>.
14. Reimann C, et al. Critical remarks on the use of terrestrial moss (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for monitoring of airborne pollution. *Environmental pollution*. 2001;113(1):41–57. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00156-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00156-1).
15. Phan TTD, Van DD, Xuan VH, Le HK, Nguyet NTM. 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 Hanoi*. 2016;p. 465–469.

Bài báo nghiên cứu

**XÁC ĐỊNH NGUYÊN TỐ VẾT TRONG KHÔNG KHÍ
TẠI THÀNH PHỐ ĐÀ LẠT QUA CHỈ THỊ TRÊN RÊU BARBULA
BẰNG PHƯƠNG PHÁP HUỖNH QUANG TIA X PHẢN XẠ TOÀN PHẦN**

Nguyễn An Sơn^{1}, Đoàn Phan Thảo Tiên², Lê Hồng Khiêm³,
Nguyễn Thị Nguyệt Hà¹, Nguyễn Thị Minh Sang¹, Phạm Thị Ngọc Hà¹, Lê Việt Huy¹,
Phạm Đăng Quyết¹, Hồ Hữu Thắng⁴, Nguyễn Trương Dương Cẩm¹*

¹Khoa Vật lý & Kỹ thuật Hạt nhân, Trường Đại học Đà Lạt, Việt Nam

²Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang, Việt Nam

³Viện Vật lý, Hà Nội, Việt Nam

⁴Viện Nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt, Việt Nam

*Tác giả liên hệ: Nguyễn An Sơn – Email: sonnguyendlu@yahoo.com

Ngày nhận bài: 25-02-2020; ngày nhận bài sửa: 29-3-2020, ngày chấp nhận đăng: 12-6-2020

TÓM TẮT

Đánh giá ô nhiễm môi trường là vấn đề cần quan tâm của các quốc gia trên thế giới, đặc biệt là các quốc gia đang phát triển, trong đó có Việt Nam. Thông thường, các nguồn ô nhiễm trong không khí do 3 nguồn chính: quá trình sản xuất của các nhà máy, xí nghiệp; các nguồn ô nhiễm sử dụng hóa chất trong sản xuất nông nghiệp; các nguồn ô nhiễm từ phương tiện giao thông. Nghiên cứu này sử dụng rêu *Barbula*, xem như các trạm quan trắc sinh học. Rêu *Barbula* là thực vật bậc thấp, rễ giả, chúng hút các chất dinh dưỡng thông qua lá và thân. Rêu *Barbula* có khả năng hấp thụ kim loại trong không khí rất lớn, mọc tự nhiên tại các vùng ở thành phố Đà Lạt. Vị trí lấy mẫu rêu tại thành phố Đà Lạt là những vị trí có phương tiện xe cộ đi lại nhiều, và vị trí sản xuất nông nghiệp trọng điểm. Bằng phương pháp huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF), kết quả đã phân tích được 21 nguyên tố vết có trong các mẫu rêu, với hàm lượng của một số kim loại độc nặng rất thấp.

Từ khóa: ô nhiễm không khí; rêu *Barbula*; TXRF; nguyên tố vết

1. Tổng quan

Việt Nam là nước đang phát triển, không tránh khỏi tình trạng ô nhiễm kim loại trong không khí do các nhà máy, xí nghiệp, phương tiện xe cộ. Theo một nghiên cứu về môi trường do các trường đại học của Mỹ thực hiện và công bố tại Diễn đàn Kinh tế thế giới ở Davos, Việt Nam nằm trong số 10 quốc gia có không khí ô nhiễm nhất thế giới

Cite this article as: Nguyen An Son, Doan Phan Thao Tien, Le Hong Khiem, Nguyen Thi Nguyet Ha, Nguyen Thi Minh Sang, Pham Thi Ngoc Ha, Le Viet Huy, Pham Dang Quyet, Ho Huu Thang, & Nguyen Truong Duong Cam (2020). Determination of trace elements in atmosphere of Dalat city through *Barbula* moss using the total reflection X-ray fluorescence. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 17(6), 1048-1056.

(WHO, Database, 2011; Vietnam Investment Review, 2018). WHO đã khuyến cáo Việt Nam cần tăng cường tuyên truyền về các nguy cơ đối với sức khỏe do ô nhiễm không khí gây ra, xây dựng chính sách hiệu quả và kiểm soát chặt chẽ tình hình ô nhiễm không khí tại các thành phố. Từ năm 2014 đến nay, Việt Nam đã tham gia vào đề án điều tra ô nhiễm môi trường qua lắng đọng kim loại trong không khí với các nước châu Âu nhằm phát triển hướng nghiên cứu về ô nhiễm không khí trên chỉ thị của cây rêu, bước đầu đã có các công trình công bố liên quan đến ô nhiễm môi trường không khí bằng kỹ thuật rêu *Barbula* (Nguyen, et al., 2009; Doan et al., 2018; Le et al., 2020).

Có nhiều phương pháp để đánh giá hàm lượng ô nhiễm kim loại trong không khí, một trong những phương pháp cổ điển và điển hình là đặt các trạm quan trắc thu thập mẫu bụi khí tại các vùng ô nhiễm. Tuy nhiên, phương pháp này khá tốn kém vì phải sử dụng nhiều phin lọc, bảo trì trạm quan trắc... Ngày nay, việc dùng rêu để đánh giá ô nhiễm các nguyên tố kim loại nặng trong không khí đã và đang được triển khai rất mạnh trên thế giới, đặc biệt ở các nước châu Âu. Ưu điểm của cây rêu là phân bố ở vùng độ ẩm cao, rất tiện lợi trong việc chọn mẫu; đồng thời khi phân tích cho kết quả có độ chính xác cao. Những đặc trưng và ưu điểm của việc dùng rêu để kiểm soát ô nhiễm kim loại nặng trong không khí là:

- Cây rêu thường sinh trưởng trên thân các cây, và ở những nơi ẩm ướt. Rêu có bộ rễ giả nên nó không hấp thụ các chất dinh dưỡng từ đất. Các chất dinh dưỡng chỉ được hấp thụ từ nước mưa, không khí. Các chất gây ô nhiễm bám vào bề mặt cây rêu và được vi sinh vật trên đó chuyển hóa thành chất dinh dưỡng cho cây;
- Rêu không có lớp biểu bì như những thực vật bậc cao nên khả năng hấp thụ các nguyên tố kim loại rất cao;
- Rêu có khả năng chống chịu ô nhiễm tốt. Điều này có nghĩa nó có thể tích tụ các nguyên tố kim loại nặng với hàm lượng rất cao;
- Rêu có tỉ số diện tích bề mặt/khối lượng rất lớn nên khả năng hấp thụ kim loại từ không khí cao.

Công trình nghiên cứu đầu tiên về sử dụng cây rêu trong đánh giá môi trường được thực hiện từ thập niên 70 của thế kỷ XX (Rühling, & Tyler, 1969). Bước đầu, nhóm tác giả này đã nghiên cứu sự hấp thụ các kim loại qua chỉ thị trên cây rêu. Tiếp theo, các công trình nghiên cứu về ô nhiễm kim loại qua hấp thụ trên cây rêu được thực hiện trên các họ rêu khác nhau (Gerdol et al., 2002; Salo, Paturi, & Mäkinen, 2016). Các nghiên cứu này chủ yếu tập trung ở vùng Đông Âu, Tây Âu, và một số nghiên cứu ở châu Á. Kết quả cho thấy, các họ rêu thường dùng trong nghiên cứu là họ *Tortula muralis*. Số các kim loại tìm thấy trong mẫu rêu lên đến 36 nguyên tố từ Natri đến Uran, điều này thể hiện hiệu quả của phương pháp nghiên cứu.

Thành phố Đà Lạt thuộc tỉnh Lâm Đồng, nằm từ 11°48'36" đến 12°01'07" vĩ độ Bắc và 108°19'23" đến 108°36'27" độ kinh Đông, phía Bắc giáp huyện Lạc Dương, phía Đông

và Đông Nam giáp huyện Đơn Dương, phía Tây giáp huyện Lâm Hà, phía Tây Nam giáp huyện Đức Trọng (Tran et al., 2008).

Do chịu ảnh hưởng của khí hậu nhiệt đới gió mùa biến thiên theo độ cao, nên khí hậu Đà Lạt được chia làm 2 mùa riêng biệt là mùa mưa và mùa khô. Mùa mưa thường bắt đầu từ tháng 5 kéo dài đến tháng 11, mùa khô từ tháng 12 đến tháng 4 năm sau. Đà Lạt có khí hậu ôn đới ngay trong vùng khí hậu nhiệt đới và nằm không xa các trung tâm đô thị lớn và vùng đồng bằng đông dân. Với điều kiện địa lí như vậy, Đà Lạt được xem là một trong những thành phố của nước ta có điều kiện khí hậu thuận lợi để cây rêu phát triển ổn định.

Phương pháp TXRF là phương pháp hiện đại trong phân tích định tính, định lượng các nguyên tố vết trong mẫu, là phương pháp đã được công bố từ những năm 1990 (Wobroschek, Strelí, Kregsamer, Ladisich, & Rieder, 1996). So với phương pháp huỳnh quang tia X (XRF) thì phương pháp TXRF cho độ chính xác cao (đến ~ppb), dải phân tích rộng, đa nguyên tố, sai số thấp. Vì mẫu mỏng, nên có thể bỏ qua hiện tượng hấp thụ và kích thích thứ cấp bên trong mẫu, quan hệ giữa cường độ tia X đặc trưng và khối lượng nguyên tố được xác định bởi:

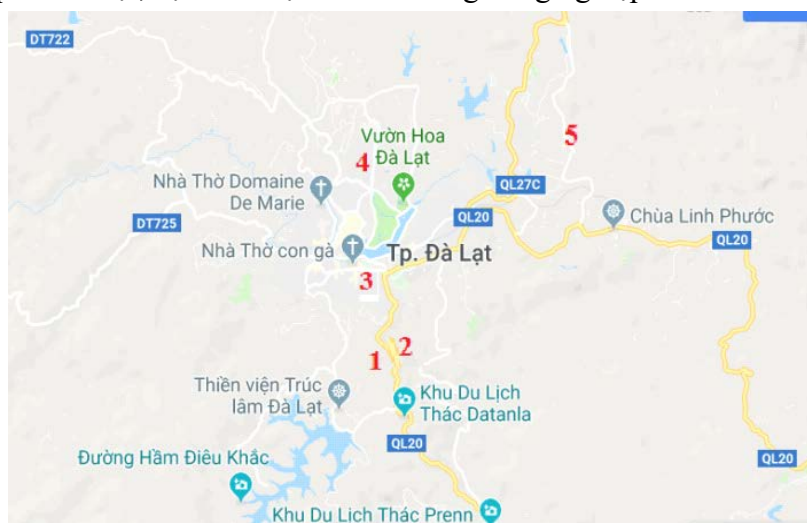
$$I_i = S_i \times m_i \quad (1)$$

trong đó, I_i (cps) là cường độ tia X đặc trưng của nguyên tố, tương ứng với tốc độ đếm đỉnh phổ; S_i (cps/ng/mA) là độ nhạy hệ thống của nguyên tố i ; m_i (ng) là khối lượng nguyên tố.

2. Vật liệu và phương pháp

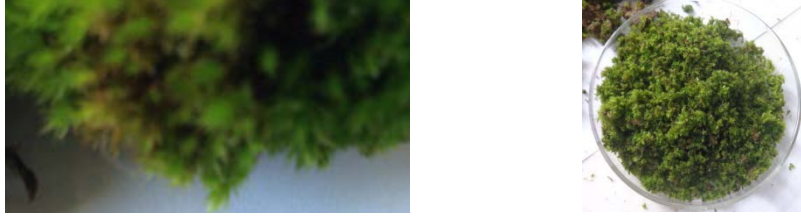
2.1. Vật liệu

Mẫu rêu *Barbula* bắt đầu thu thập từ tháng 5/2019 đến tháng 9/2019 tại thành phố Đà Lạt. Vị trí lấy mẫu rêu tại thành phố Đà Lạt được trình bày ở Hình 1. Tiến hành lấy rêu theo 5 vị trí (từ 1-5). Các vị trí 1, 2, 3, 4 là những vị trí phương tiện giao thông đi lại nhiều nhất ở thành phố Đà Lạt, vị trí 5 được xem là vùng nông nghiệp lớn của Thành phố.



Hình 1. Các vị trí lấy mẫu rêu

Mẫu rêu sau khi thu thập được cắt bỏ phần rễ, giữ lại phần thân và lá. Hình 2 là hình ảnh rêu *Barbula* qua xử lý cắt bỏ phần rễ.



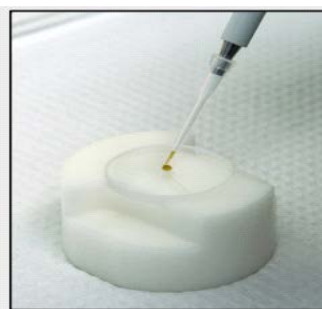
Hình 2. Trái: mẫu rêu *Barbula* thu hái tại Thành phố Đà Lạt. Phải: mẫu rêu nghiền thô

Phần thân và lá được rửa sạch bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ 60 °C, cho vào túi nhựa bảo quản nhằm tránh can nhiễu các chất từ môi trường bên ngoài. Sau đó, mẫu được nghiền bằng cối chày mã nã, tiếp theo đồng nhất mẫu bằng hệ phá mẫu vi sóng. Phương pháp đồng nhất mẫu như sau: lấy 0,2 gram rêu đã được nghiền và qua bộ ray lọc (~ 1 mm) cho vào 10 mL dung dịch HNO₃ (14N). Hỗn hợp này được đặt trong hệ phá mẫu vi sóng Mars6 như Hình 3. Độ đồng đều của mẫu sau khi sử dụng máy phá mẫu nhỏ hơn 5 µm.



Hình 3.a. Máy phá mẫu vi sóng MARS6 **Hình 3.b.** Bình đựng mẫu đặt trên giá xoay

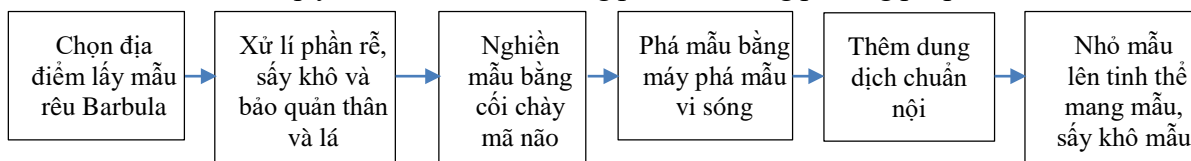
Sau 30 phút phá mẫu, để mẫu nguội tự động bên trong máy phá mẫu khoảng 1 giờ, tiếp theo nhỏ dung dịch chuẩn nội Galium (1ppm) vào trong mẫu; sau đó, đồng nhất mẫu lần nữa bằng máy lắc tự động khoảng 5 phút. Hình 4 là máy lắc mẫu tự động và các mẫu được nhỏ lên tinh thể mang mẫu (loại tinh thể thạch anh), sau cùng, mẫu được sấy ở nhiệt độ 30°C cho đến khi khô mẫu.



Hình 4.a. Máy lắc mẫu tự động

Hình 4.b. Nhỏ mẫu trên tinh thể mang mẫu và sấy mẫu

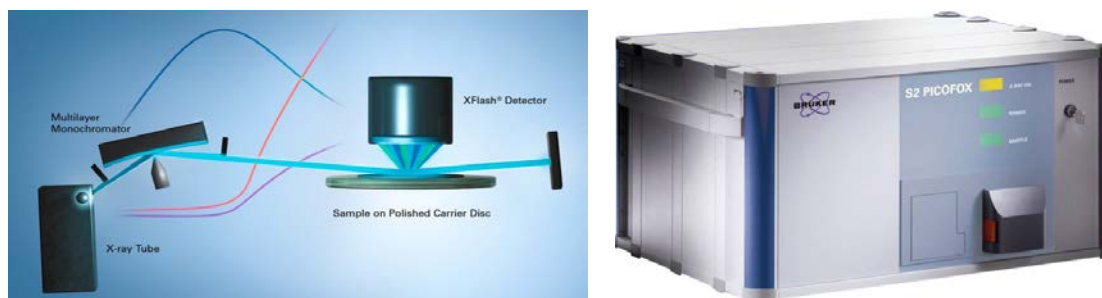
Có thể tóm tắt quy trình tạo mẫu rêu trong phân tích bằng phương pháp TXRF như Hình 5:



Hình 5. Quy trình tạo mẫu rêu trong phân tích TXRF

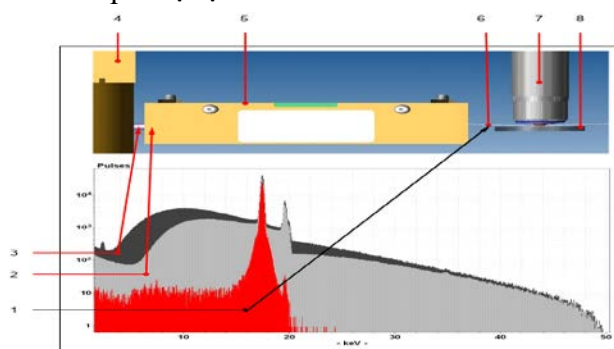
2.2. Phương pháp phân tích

Hệ TXRF loại S2 PICOFOXTM (Bruker, 2018) của Trường Đại học Đà Lạt là hệ thống phân tích bán tự động, phân tích định tính và định lượng nhiều nguyên tố, ngưỡng phát hiện đến ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$), phân tích dải rộng các nguyên tố, từ nhôm đến Uranium. Cấu tạo của hệ gồm: ống phát tia X (bia Molipden) làm việc ở điều kiện điện áp 50kV, dòng điện 1000 μA ; bộ lọc đơn năng là tinh thể đa lớp làm bằng kim loại đồng; detector thu nhận tia X là detector bán dẫn loại SDD. Hình 6 trình bày nguyên lý phản xạ toàn phần của hệ TXRF.



Hình 6. Sơ đồ nguyên lý phản xạ toàn phần của hệ TXRF và hình dạng hệ TXRF S2 PicofoxTM

Để giảm thiểu phần bức xạ tia X năng lượng liên tục (bức xạ hãm), hệ phổ kế TXRF thường được trang bị bộ lọc đơn năng để cắt phần năng lượng này. Hình 7 mô tả phổ liên tục trước và sau khi qua bộ lọc.



1. Phổ tia X dùng để kích thích bia mẫu; 2. Phổ tia X từ ống phát tia X đi qua bộ lọc;
3. Phổ tia X phát ra từ ống phát tia X; 4. Ống phát tia X; 5. Bộ lọc đơn năng lượng;
6. Chùm tia X đơn năng qua cửa sổ hẹp; 7. Detector; 8. Vị trí đặt vật mang mẫu.

Hình 7. Phổ tia X phát ra từ máy phát tia X trước và sau bộ lọc (bia Mo)

Thông thường, các hệ TXRF cắt bức xạ hãm bằng các tinh thể có độ rộng khe hẹp (khoảng cách các nút mạng tinh thể) phù hợp với bước sóng tia X đặc trưng của vật liệu làm cathode của máy phát. Việc chọn lựa vật liệu tuân theo định luật Bragg:

$$2d\sin\theta = k\lambda \quad (2)$$

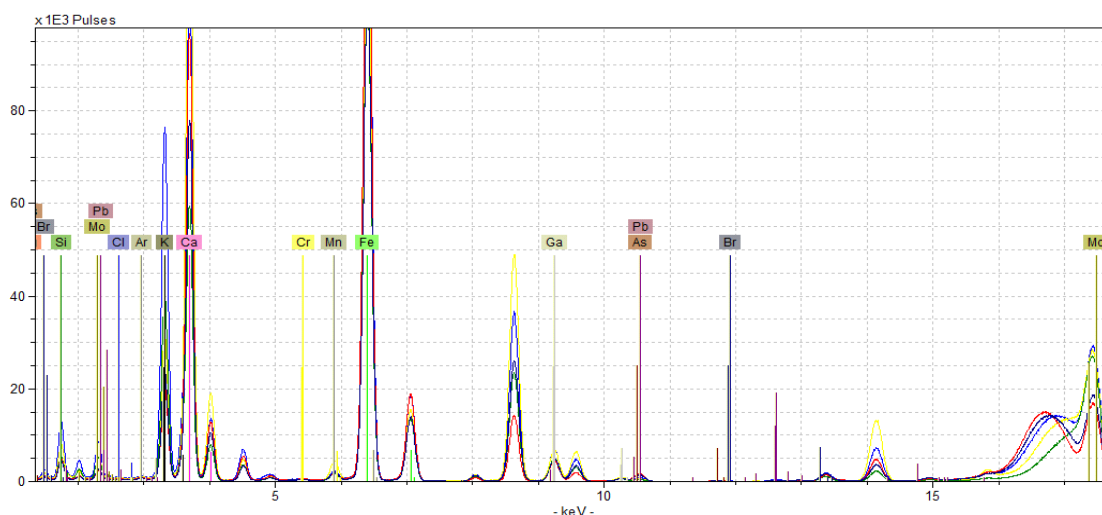
với d là khoảng cách giữa các nguyên tử tinh thể nhiễu xạ, θ là góc nhiễu xạ, k là bậc nhiễu xạ, λ là bước sóng của tia X.

Hệ TXRF loại S2 PICOFOXTM vật liệu làm cathode là Mo, năng lượng tia X đặc trưng cần quan tâm là năng lượng lớp K (17,5 keV), vật liệu nhiễu xạ được chọn có $d = 2,88$ nm (kim loại đồng), góc nhiễu xạ bậc nhất là $0,7^\circ$, điều này rất dễ dàng để cắt các năng lượng trên và dưới mức 17,5 keV (năng lượng ống phát tia X loại Molipden).

Khả năng phân tích của hệ TXRF phụ thuộc nhiều vào năng lượng của ống phát tia X, đồng thời phụ thuộc vào nguyên tố trong mẫu. Theo Erick và cộng sự (Erick et al., 2013), với hệ TXRF S2 PICOFOX spectrometer, các nguyên tố có thể phân tích bằng năng lượng tia X phát ra ở lớp K gồm: Al, Si, P, Se, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Es, Fm, Md, No, Lr; phân tích theo năng lượng lớp L gồm: Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U; những nguyên tố còn lại gồm: Na, Mg, Ar, Kr, Xe, Rn, Np, Pu, Am, Cm, Ek, Cf, H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Zr, Nb, Mo, Tc không thể đo đạc hoặc ngưỡng phát hiện rất cao.

3. Kết quả và thảo luận

Bằng phương pháp phân tích TXRF trên hệ S2 PICOFOXTM tại năm vị trí lấy mẫu, kết quả thu phổ được chỉ ra ở Hình 8. Bảng 1 trình bày kết quả phân tích của các nguyên tố kim loại có trong mẫu rêu Babula tại thành phố Đà Lạt. Kết quả phân tích đã tìm ra 24 nguyên tố vết, bao gồm: Na, Mg, Al, P, Ar, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cd, Sb, Ba, La, Tb, Yb, Pb, Th.



Các màu của phổ: ____ vị trí 1, ____ Vị trí 2, ____ Vị trí 3, ____ Vị trí 4, ____ Vị trí 5

Hình 8. Phổ TXRF đo mẫu rêu tại các vị trí lấy mẫu tại thành phố Đà Lạt

Bảng 1. Kết quả phân tích một số nguyên tố trong mẫu rêu *Barbula* thu thập tại thành phố Đà Lạt

S T T	Nguyên tố	Vị trí 1		Vị trí 2		Vị trí 3		Vị trí 4		Vị trí 5						
		C (mg/kg)	C (mg/kg)	C (mg/kg)	C (mg/kg)	C (mg/kg)	C (mg/kg)	C (mg/kg)	C (mg/kg)	C (mg/kg)	C (mg/kg)					
1	Na	2052,00	289,55	6,01	2183,35	250,00	5,28	2165,70	213,65	3,49	787,75	225,30	1,78	2413,45	244,85	10,83
2	Mg	ND			264,65	69,30	0,93	128,80	58,85	1,11	286,70	64,80	1,49	ND		
3	Al	1914,55	42,05	1,44	727,70	32,25	4,29	2236,50	33,80	1,02	3407,35	40,90	1,90	1502,05	34,70	1,10
4	P	381,70	8,50	2,01	1163,40	11,35	2,34	556,25	7,35	3,01	1489,45	11,45	4,53	324,90	7,20	2,81
5	Ar	21,55	1,90	1,95	15,30	1,60	1,37	5,00	1,35	1,85	4,40	1,50	1,17	22,75	1,60	1,38
6	K	2205,90	9,40	8,66	3849,80	14,20	10,44	2171,70	7,50	11,96	5538,60	16,70	21,80	2319,85	9,40	9,74
7	Ca	6997,35	24,10	6,52	3864,25	13,80	8,12	7102,35	19,65	34,14	5089,75	15,10	26,53	5277,70	18,10	29,67
8	Sc	14,20	0,55	8,43	5,95	0,40	4,75	14,40	0,40	21,45	7,35	0,40	10,66	17,55	0,45	6,77
9	Cr	5,10	0,25	4,92	0,20	0,20	3,87	0,40	0,15	3,63	ND		1,75	0,20	3,31	
10	Mn	30,80	0,35	7,09	30,20	0,30	4,54	66,15	0,40	5,85	27,45	0,25	9,59	37,45	0,35	5,30
11	Fe	3088,45	10,00	3,45	2024,60	6,50	2,90	1664,55	4,60	10,13	2095,30	5,80	19,75	2089,60	6,75	30,88
12	Cu	8,45	0,10	4,60	9,50	0,10	6,05	9,80	0,10	5,16	11,55	0,10	5,23	14,00	0,15	3,14
13	Zn	173,55	0,75	6,65	265,45	1,00	4,62	406,45	1,20	2,36	305,35	1,00	4,23	303,95	1,15	5,06
14	As	14,50	0,10	2,59	1,75	0,05	1,39	1,35	0,05	2,24	2,50	0,05	2,21	10,70	0,10	1,36
15	Rb	13,05	0,10	8,47	9,55	0,05	4,94	5,75	0,05	4,90	10,85	0,05	1,70	15,55	0,10	18,41
16	Sr	43,35	0,20	14,46	16,45	0,10	33,33	78,45	0,30	67,66	42,90	0,20	49,13	29,20	0,15	18,44
17	Cd	4,60	2,25	3,15	9,45	2,00	5,46	ND			6,05	1,90	10,84	ND		
18	Sb	124,45	2,00	4,00	33,90	1,35	2,94	100,50	1,45	8,59	32,00	1,25	10,30	78,20	1,55	19,42
19	Ba	465,20	2,80	778,70	274,20	1,85	505,10	251,80	1,50	655,90	426,20	2,15	898,20	264,65	1,85	453,30
20	La	29,10	0,75	187,50	20,55	0,60	118,50	13,70	0,45	145,10	24,50	0,55	247,09	19,20	0,60	116,50
21	Tb	4087,40	0,20	8,92	0,35	0,15	3,81	ND			ND			ND		
22	Yb	381,70	0,10	17,54	1,95	0,10	7,80	2,40	0,05	6,48	1,90	0,05	9,39	3,15	0,10	14,12
23	Pb	ND			3,10	0,05	1,50	3,70	0,05	2,16	5,80	0,05	1,97	5,05	0,05	1,21
24	Th	30,80	0,05	2,31	0,20	0,05	2,45	0,15	0,05	2,74	0,40	0,05	2,94	2,65	0,05	5,21

Chú thích: phần số liệu in nghiêng là kết quả phân tích định lượng không tin cậy; ND (None detected): là nguyên tố khi phân tích dưới ngưỡng phát hiện, không thu nhận được.

Theo tiêu chuẩn đánh giá của nhà sản xuất (Brucker, 2018), kết quả phân tích định lượng các nguyên tố trong mẫu phân tích bằng hệ S2 PICOFOX™ có phương sai nhỏ hơn 10% ($\chi^2 < 10\%$) thì được chấp nhận để đánh giá định lượng. Kết quả ở Bảng 1 cho thấy, một số nguyên tố xuất hiện trong mẫu tuy nhiên có sai số lớn, kết quả xác định định lượng không đáng tin cậy như Sr, Ba, La ở tất cả các điểm lấy mẫu, có thể do ảnh hưởng can nhiễu của những nguyên tố có trong mẫu phát ra tia X gần với năng lượng phát của các

nguyên tố này – đây cũng là hạn chế của phương pháp TXRF bởi tính chất phát tia X khi nguyên tử bị kích thích có mức năng lượng các vạch rất gần, khoảng vài eV đến vài keV.

Cũng theo kết quả phân tích, một số nguyên tố độc hại như Cr, Mn, As, Cd với sai số dưới 10%. Tuy nhiên, kết quả cho thấy hai nguyên tố Cr và Cd có hàm lượng rất thấp, ngay cả một số nơi không thể xác định do dưới ngưỡng phát hiện. Điều này cho thấy không khí ở thành phố Đà Lạt ít bị ô nhiễm, an toàn. Các ô nhiễm từ khí thải xe cộ (biểu hiện như Pb) cũng rất thấp. Một số nguyên tố có hàm lượng cao như Al, Fe, Ca, Zn là do chính môi trường bản địa, đây là vùng cao nguyên với các quặng kim loại nhẹ khá phổ biến.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu đã sử dụng rêu *Barbula* làm chỉ thị sinh học để đánh giá ô nhiễm không khí tại thành phố Đà Lạt, đây được xem là phương pháp nghiên cứu ít tốn kém, thích hợp cho những vùng rêu phát triển trong điều kiện độ ẩm cao, lượng mưa trung bình hằng năm lớn. Bằng phương pháp TXRF, nghiên cứu đã xác định được 21 nguyên tố vết có trong các mẫu rêu với hàm lượng đáng tin cậy, bao gồm: Na, Mg, Al, P, Ar, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Cd, Sb, Tb, Yb, Pb, Th.

Kết quả phân tích định lượng cho thấy hàm lượng của các kim loại độc nặng rất thấp, thấp hơn nhiều lần so với công trình nghiên cứu tại Thành phố Hồ Chí Minh, Huế và Hội An của Doan và cộng sự (Doan et al., 2019). Điều này cho phép khẳng định không khí tại thành phố Đà Lạt khá trong lành, ít bị ảnh hưởng ô nhiễm so với các thành phố nói trên tại Việt Nam.

❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.

❖ **Lời cảm ơn:** Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo đã cung cấp kinh phí đề tài số B2019-DLA-04 để thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Brucker, S2 PICOFOX™ (2018). *TXRF spectrometer element analysis user manual*.
Database: Outdoor air pollution in cities. (n.d.). WHO | World Health Organization. Retrieved from https://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/cities-2011/en/
- Doan, P. T. T., Trinh, T. T., Khiem, L. H., Frontasyeva, M. V., & Nguyen, H. Q. (2018). Study of airborne trace element pollution in central and southern Vietnam using moss (*Barbula indica*) technique and neutron activation analysis. *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 55(2), 247-253. <https://doi.org/10.1007/s13143-018-0065-4>
- Erick K.Towett, Keith D. Shepherd. (2013). Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). *Science of The Total Environment*, 463-464, 374-388. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.068>
- Gerdol, R., Bragazza, L., Marchesini, R., Medici, A., Pedrini, P., Benedetti, S., Bovolenta, A., & Coppi, S. (2002). Use of moss (*Tortula muralis* Hedw.) for monitoring organic and inorganic air pollution in urban and rural sites in northern Italy. *Atmospheric Environment*, 36(25), 4069-4075. [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(02\)00298-4](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(02)00298-4)

- Le, H. K., Sera, K., Hosokawa, T., Nguyen, H. Q., Frontasyeva, M. V., Tran, T. T. M., Nguyen, T., Tran, N. N., Tran, D. T., Dang, L. N., Tran, K. H., Mai, N. N., Vo, D. T., Nguyen, A. S., Tran, T. T., & Doan, P. T. T. (2020). Assessment of atmospheric deposition of metals in ha NOI using the moss bio-monitoring technique and proton induced X-ray emission. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 324(1), 43-54. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07066-z>
- Nguyen, V. H., Frontasyeva, M. V., Trinh, T. T. M., Gilbert, D., & Bernard, N. (2009). Atmospheric heavy metal deposition in northern Vietnam: Hanoi and Thainguyen case study using the moss biomonitoring technique, INAA and AAS. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(5), 1045-1052. <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0258-6>
- Rühling, Å., & Tyler (1969). G. Ecology of Heavy Metals—A Regional and Historical Study. *Botaniska Notiser*, 22, 248-259.
- Salo, H., Paturi, P., & Mäkinen, J. (2016). Moss bag (*Sphagnum papillosum*) magnetic and elemental properties for characterising seasonal and spatial variation in urban pollution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(6), 1515-1524. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-0998-z>
- Tran, S. T., Nguyen, H. T., Dang, Q. K., Truong, T., Nguyen, T. X., Nguyen, T. T., Nguyen, D. H., Nguyen, V. T., Le, V. D. (2008). *Dia chi Da lat [Location of Dalat]*. Ho Chi Minh City General Publishing House, 52.
- Vietnam Investment Review - VIR. (2018, February 26). *Air pollution is Vietnam's silent killer*. Retrieved from <https://www.vir.com.vn/air-pollution-is-vietnams-silent-killer-56542.html>
- Wobrauschek, P., Strelí, C., Kregsamer, P., Ladisich, W., & Rieder, R., J. (1996). *Trace and Microprobe Techn*, 14(1), 103.

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN ATMOSPHERE OF DALAT CITY THROUGH BARBULA MOSS USING THE TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE

**Nguyen An Son^{*}, Doan Phan Thao Tien², Le Hong Khiem³,
Nguyen Thi Nguyet Ha¹, Nguyen Thi Minh Sang¹, Pham Thi Ngoc Ha¹,
Le Viet Huy¹, Pham Dang Quyet¹, Ho Huu Thang⁴, Nguyen Truong Duong Cam¹**

¹Physics and Nuclear Engineering Department, Dalat University, Vietnam

²Nhatrang Institute of Technology Research and Application, Vietnam

³Institute of Physics, Hanoi, Vietnam

⁴Nuclear Research Institute, Vietnam

^{*}Corresponding author: Nguyen An Son – Email: sonna@dlu.edu.vn

Received: February 25, 2020; Revised: March 29, 2020; Accepted: June 12, 2020

ABSTRACT

An assessment of environmental pollution is a concern for all countries in the world, especially developing countries, including Vietnam. Air pollution are mainly from three sources: the production process of factories and enterprises; pollution from chemicals in agricultural production; and pollution from vehicles. This research used Barbula moss, which is considered as a bio-monitor. Barbula moss is a short plant without true root, so it absorbs nutrients through leaves and stems. Barbula moss can absorb metals in the air. Barbula moss is very large and grows naturally in Dalat city. Moss sampling in this study was collected from areas with vehicles and agricultural production. Using the total reflectance X-ray fluorescence (TXRF) method, 21 trace elements were found in moss samples with a very low concentration of some heavy metals.

Keywords: Air pollution; Barbula moss; TXRF; trace element

Hà Nội, ngày 17 tháng 3 năm 2022

GIẤY CHẤP NHẬN ĐĂNG

Kính gửi:

Bà ĐOÀN PHAN THẢO TIÊN

Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang, VAST

Ban tổ chức Hội nghị quốc tế về Vật lý Kỹ thuật và Ứng dụng lần thứ 7 (CAEP7) xin trân trọng kính báo:

Bài báo:

NGHIÊN CỨU Ô NHIỄM KHÔNG KHÍ QUA PHÂN TÍCH CHỈ THỊ SINH HỌC CÂY RÊU Ở TỈNH QUẢNG NAM

của nhóm tác giả: *Đoàn Phan Thảo Tiên **, *Lê Hồng Khiêm*, *Nguyễn An Sơn*, *Đỗ Văn Dũng*, *Hà Xuân Vinh*

đã được chấp nhận đăng trong Kỷ yếu của Hội nghị quốc tế về Vật lý Kỹ thuật và Ứng dụng lần thứ 7 (CAEP7).

Cuốn Kỷ yếu của hội nghị sẽ được in vào quý II năm 2022. Chúng tôi sẽ thông báo tới tác giả đến nhận bản cứng ngay khi sách được in xong.

Trân trọng!

**ĐƠN VỊ CHỦ TRÌ HỘI NGHỊ
VIỆN TRƯỞNG VIỆN VẬT LÝ**



PGS.TS. Đinh Văn Trung

NGHIÊN CỨU Ô NHIỄM KHÔNG KHÍ QUA PHÂN TÍCH CHỈ THỊ SINH HỌC CÂY RÊU Ở TỈNH QUẢNG NAM

Đoàn Phan Thảo Tiên^{a*}, Lê Hồng Khiêm^b, Nguyễn An Sơn^c, Đỗ Văn Dũng^a, Hà Xuân Vinh^a

^a Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang, VAST, Khánh Hòa, Việt Nam

^b Viện Vật Lý, VAST, Hà Nội, Việt Nam

^c Khoa Vật Lý và Kỹ Thuật Hạt Nhân, Trường Đại Học Đà Lạt. Lâm Đồng, Việt Nam

E-mail: thaotien2109@gmail.com

TÓM TẮT

Báo cáo này trình bày kết quả ban đầu về ô nhiễm các nguyên tố hóa học trong không khí tại thành phố Hội An và thị xã Điện Bàn (Tỉnh Quảng Nam). Chúng tôi đã thu thập các mẫu rêu *Barbula* tại 7 vị trí ở khu vực khảo sát. Hàm lượng của 30 nguyên tố bao gồm Na, Cl, K, Mg, Br, Se, Ca, Al, Sc, Ni, Zn, Co, V, Cr, Sr, Cd, Ti, Mn, Fe, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Tb, Ta, Th và U trong các mẫu rêu đã được xác định với sai số từ 3 đến 15% bằng phương pháp phân tích kích hoạt neutron trên lò phản ứng hạt nhân IBR2 – tại Viện Liên hiệp Nghiên cứu hạt nhân (Dubna, Liên bang Nga). Nguồn phát thải của các nguyên tố Mn, Zn, Cd, Cr, Se, Sb và V đã được đoán nhận bằng phương pháp phân tích nhân tố.

Từ khóa: rêu *Barbula*, phân tích kích hoạt neutron, Quảng Nam

I. GIỚI THIỆU

Môi trường sống đang bị ô nhiễm ở nhiều quốc gia, trong đó mức độ ô nhiễm môi trường không khí đang ở mức báo động. Chính vì vậy, nhiều tổ chức đã hợp tác trên phạm vi toàn cầu để cùng nhau nghiên cứu, điều tra và cảnh báo mức độ ô nhiễm trong không khí bằng các trạm quan trắc. Điển hình có Tổ chức thông tin về Chất lượng không khí toàn cầu (IQAir AirVisual) đã ứng dụng phần mềm AirVisual để đưa ra các chỉ số chất lượng không khí đo được tại từng trạm quan trắc, trong đó có chỉ số nồng độ bụi mịn PM 2,5.

Trong những năm gần đây, chính phủ Việt Nam đã yêu cầu kiểm soát chất lượng không khí ở các thành phố lớn như là một nhiệm vụ cấp bách. Một số tỉnh và thành phố ở Việt Nam cũng đã được đầu tư các trạm quan trắc và có thể theo dõi chỉ số chất lượng không khí trên ứng dụng AirVisual. Theo báo cáo chất lượng không khí năm 2019 của Tổ chức thông tin về Chất lượng không khí toàn cầu (IQAir AirVisual) cho hay Hà Nội là một trong những thành phố ô nhiễm bụi mịn cao nhất thế giới [1]. Tuy nhiên, để lắp đặt đồng bộ các trạm kiểm soát không khí ở tất cả các địa điểm trên các vùng miền thì đòi hỏi chi phí rất lớn vì cần hệ thống điện lưới và nhiều chuyên gia về vận hành, bảo dưỡng. Một giải pháp có giá thành thấp, dễ thực hiện, thân thiện môi trường đã và đang được áp dụng trong nghiên cứu điều tra ô nhiễm không khí ở các nước phát triển trong khu vực Châu Âu là sử dụng chỉ thị sinh học bằng cây rêu [2]. Ở Việt Nam cũng đã ứng dụng nghiên cứu ô nhiễm không khí

bằng chỉ thị sinh học cây rêu ở thành phố Hà Nội và Thái Nguyên [3]. Vì cây rêu có cấu tạo rỗng giả, nên hấp thụ chất dinh dưỡng qua thân và lá. Cây rêu sống ở môi trường ẩm ướt và có khả năng tích lũy các nguyên tố (trong đó có kim loại nặng) qua lắng đọng từ các hạt sương, mưa và bụi trong không khí [4].

Với mong muốn triển khai một phương pháp có tính ứng dụng cao trong điều tra ô nhiễm môi trường, chúng tôi đã nghiên cứu tìm ra đối tượng rêu *Barbula* phù hợp làm chỉ thị sinh học quan trắc ở điều kiện khí hậu Việt Nam [5, 6, 7]. Trong nghiên cứu này, các mẫu rêu *Barbula* được thu hái ngẫu nhiên ở Tỉnh Quảng Nam. Phân tích định tính và định lượng các nguyên tố có mặt trong các mẫu rêu bằng kỹ thuật phân tích kích hoạt neutron dụng cụ tại Viện Liên hiệp Nghiên cứu Hạt nhân– Dubna, Liên Bang Nga.

II. THỰC NGHIỆM

Thu thập mẫu

Tỉnh Quảng Nam có tọa độ ở 15°33' 25" B 108°02' 12" Đ, nằm ở khu vực miền Trung Việt Nam. 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 2.000-2.500mm tập trung vào 3 tháng mùa mưa (tháng 10, 11 và 12). Tổng diện tích tự nhiên của tỉnh là 1.057.474 ha, 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. Nhóm nghiên cứu đã thực hiện thu mẫu rêu *Barbula* (Hình 1) ngẫu nhiên tại thành phố Hội An và thị xã Điện Bàn thuộc tỉnh Quảng Nam theo quy chuẩn của Chương trình ICP –Vegetation [2] và chưa xác định được nguồn ô nhiễm phát ra trong không khí. Mỗi vị trí thu từ 3 đến 4 mẫu rêu *Barbula*.



Hình.1. Ảnh rêu *Barbula*.

Phương pháp phân tích kích hoạt neutron dụng cụ

Các mẫu rêu được chiếu xạ trên kênh chiếu REGATA (thuộc phòng thí nghiệm vật lý neutron) với thông lượng neutron tại kênh chiếu là 10^{12} neutron/cm²/giây, trong vùng năng lượng từ 0,5 đến 10^4 eV. Phương pháp chuẩn tương đối được áp dụng để tính hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu rêu. Các mẫu chuẩn được sử dụng là ¹⁶³³b (than tro bay), ⁶⁶⁷ (trầm tích) và ²⁷¹¹(đất Montana). Trên Bảng 1 trình bày chế độ đặt thời gian chiếu, rửa và đo.

Bảng 1. Chế độ thời gian chiếu – rã – đo cho mẫu rêu.

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

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả phân tích các mẫu rêu *Barbula* thu thập tại Tỉnh Quảng Nam

Kết quả phân tích các mẫu rêu thu tại 7 địa điểm thuộc tỉnh Quảng Nam (thành phố Hội An và thị xã Điện Bàn) đã xác định được 30 nguyên tố bao gồm: Na, Cl, K, Mg, Br, Se, Ca, Al, Sc, Ni, Zn, Co, V, Cr, Sr, Cd, Ti, Mn, Fe, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Tb, Ta, Th và U với sai số tương đối dưới 15%. Giá trị hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu rêu, giá trị trung vị, giá trị nhỏ nhất (Min), giá trị lớn nhất (Max) được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2. Kết quả hàm lượng (mg.kg⁻¹) các nguyên tố trong các mẫu rêu.

	HA1	HA2	HA3	HA4	HA5	HA6	HA7	Trung vị	Min	Max
Na	536	833	1440	1510	1270	2420	1150	1270	536	2420
Cl	3270	1270	1450	2100	1800	2320	4000	2100	1270	4000
K	18500	8880	12000	15800	13200	14800	25100	14800	8880	25100
Br	6,43	9,04	7,37	19,5	6,95	50,1	7,69	7,69	6,43	50,1
Ca	9770	9160	9330	16400	6720	30300	10700	9770	6720	30300
Al	1700	1900	7370	6150	2090	7790	3210	3210	1700	7790
Mg	2068	1089	1075	1984	1362	2730	1627	1627	1075	2730
Ni	2,25	2,67	4,82	6,15	2,47	7,65	2,85	2,85	2,25	7,65
Zn	357	144	456	254	183	249	471	254	144	471
Se	0,637	0,673	0,696	0,958	0,817	0,786	0,602	0,696	0,602	0,958
Co	0,73	0,88	1,8	3,81	1,01	2,44	0,84	1,01	0,73	3,81
Cr	4,77	6,73	13,1	15,6	3,8	15,4	4,66	6,73	3,8	15,6
Sr	27,5	24,3	40,9	53,6	27,2	100	29	29	24,3	100
Cd	1,5	1,31	2,01	2,52	2	1,18	2,91	2	1,18	2,91
Ti	205	92	368	305	123	465	186	205	92	465
Mn	98,2	29	89,7	87,5	34,9	112	45,7	87,5	29	112
Fe	4920	1920	4810	5140	1580	5270	2190	4810	1580	5270
Sb	0,53	0,89	1,59	1,57	0,82	1,2	0,82	0,89	0,53	1,59
V	4,12	3,39	11,8	9,76	3,97	44,7	5,11	5,11	3,39	44,7
Sc	0,439	0,792	1,44	1,39	0,516	1,9	0,688	0,792	0,439	1,9
Cs	0,44	0,79	1,34	1,18	1,55	1,63	0,95	1,18	0,44	1,63
Ba	24,4	34,2	82,7	96,7	95,8	127	53,3	82,7	24,4	127

La	0,91	1,59	5,38	4,69	1,37	7,9	2,24	2,24	0,91	7,9
Ce	1,4	3,04	10,5	9,05	2,19	16,9	4,19	4,19	1,4	16,9
Sm	0,14	0,28	0,87	0,69	0,22	1,2	0,34	0,34	0,14	1,2
Gd	0,11	0,21	0,72	0,64	0,2	1,42	0,3	0,3	0,11	1,42
Tb	0,03	0,05	0,12	0,12	0,03	0,15	0,05	0,05	0,03	0,15
Ta	0,06	0,06	0,13	0,11	0,05	0,19	0,05	0,06	0,05	0,19
Th	0,39	0,56	2,07	1,9	0,56	3,45	0,86	0,86	0,39	3,45
U	0,14	0,17	0,63	0,54	0,19	2,21	0,23	0,23	0,14	2,21

Từ kết quả ở Bảng 2 cho thấy, đa số hàm lượng các nguyên tố nhỏ nhất ở vị trí HA1 – vị trí thu mẫu ở đường Nguyễn Chí Thanh - Thôn Đông Nà - Cẩm Hà. Vị trí này xa trung tâm phố cổ Hội An, chỉ có dân địa phương, không có nhiều xe du lịch lưu thông qua đây. Bên cạnh đó ở vị trí HA4 có hàm lượng lớn nhất của các nguyên tố kim loại nặng Co, Cr và Cd (lớn thứ 2), đối chiếu vị trí thu mẫu ở gần trung tâm phố cổ Hội An, gần giao lộ của ba đường Bà Triệu - Hai Bà Trưng - Trần Hưng Đạo. Các nguyên tố kim loại nặng trên có trong thành phần khói thải từ các chất đốt nhiên liệu rắn như than (than đá và than tổ ong), củi (gỗ) và có thể có trong các hợp chất thuốc nhuộm được dùng trong sinh hoạt con người [8].

Đáng chú ý nhất mẫu ở vị trí HA6 có các giá trị lớn nhất của hàm lượng các 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. Trong đó giá trị lớn nhất của nguyên tố Brom (50,1 mg/kg) cao gấp 7 lần so với giá trị trung vị (7,69 mg/kg), nguyên tố này có hàm lượng khá lớn trong các đại dương [9]. Các nguyên tố thuộc nhóm đất hiếm La, Ce, Sm, Gd, Tb và các nguyên tố Th, U có trong thành phần lớp vỏ trái đất, tức là mẫu ở vị trí này bị tác động rất lớn đến bụi đường có thể do trong quá trình di chuyển của các phương tiện giao thông và dân cư [10]. Đặc biệt các nguyên tố Al, Mg, Sc, Sr, V và các nguyên tố kim loại nặng như Ni, Cr, Ti, Mn, và Fe có hàm lượng lớn nhất trong 7 vị trí thu mẫu; thành phần các nguyên tố này có trong các nguồn khí thải từ phương tiện giao thông, và rác thải sinh hoạt [11, 12]. Các kết quả phân tích phản ánh đúng với vị trí thu mẫu (gần biển Cửa Đại).

2. Đánh giá nguồn gây ô nhiễm

Để xác định các nguồn gây ô nhiễm, nhóm nghiên cứu tiến hành phân tích mối tương quan giữa hàm lượng một số nguyên tố ($r > 0,5$ được cho có mối tương quan mạnh; $0,3 < r < 0,5$ có mối tương quan trung bình). Nhận định chung, nếu mối tương quan của hàm lượng các nguyên tố đồng biến càng lớn thì các nguyên tố đó có mối liên hệ càng lớn với các nguồn phát ra. Với mục đích này nhóm nghiên cứu đã tính hệ số tương quan của hàm lượng các nguyên tố được chọn Cd, Cr, Sb, V, Se, Zn và Mn của 7 mẫu rêu ở tỉnh Quảng Nam. Kết quả mối tương quan giữa hàm lượng 7 nguyên tố được chọn thể hiện ở Bảng 3.

Bảng 3. Kết quả hệ số tương quan một số nguyên tố ở Tỉnh Quảng Nam.

	Cd	Cr	Sb	V	Se	Mn	Zn
Cd	1						
Cr	-0,10	1					
Sb	0,21	0,88	1				
V	-0,43	0,67	0,35	1			
Se	0,10	0,59	0,58	0,25	1		

Mn	-0,25	0,68	0,39	0,64	0,22	1	
Zn	0,52	0,00	0,11	-0,08	-0,49	0,31	1

Trong đó nguyên tố Cd với Zn ($r = 0,52$) có mối liên hệ cùng nguồn từ lốp xe trong quá trình lưu thông lốp xe bị bào mòn và cuộn trong không khí [13]; Với nhóm nguyên tố Cr với Sb ($r = 0,88$), V ($r = 0,67$) và Se ($r = 0,59$) và Mn ($r = 0,68$) các nguyên tố này có mối tương quan đồng biến thuận mạnh ($r > 0,5$) có thể có nguồn từ khí thải phương tiện giao thông (xăng, dầu) [14]; Nguyên tố Sb với Se ($r = 0,58$), Mn ($r = 0,39$), và V ($r = 0,35$) có thể có nguồn từ chất đốt rắn như than đá, củi [11].

III. KẾT LUẬN

Ứng dụng kỹ thuật phân tích kích hoạt neutron dụng cụ đã phân tích được bảy vị trí thu mẫu rêu *Barbula*, với kết quả xác định được 30 nguyên tố với sai số tương đối dưới 15%. Kết quả của nghiên cứu này cho thấy khả năng sử dụng rêu *Barbula* trong nghiên cứu ô nhiễm không khí tại Tỉnh Quảng Nam. Đánh giá nguồn gây ô nhiễm qua kết quả tính hệ số tương quan giữa hàm lượng 7 nguyên tố trong đó có một số kim loại nặng (Cd, Cr, Zn, Mn).

Lê Hồng Khiêm cảm ơn sự tài trợ của Trung tâm Vật lý Quốc tế do UNESCO bảo trợ của Viện Vật lý với đề tài mã số ICP.2022.04.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] IQAir, World Air Quality Report, 2019, <https://www.iqair.com/blog/report-over-90-percent-of-global-population-breathes-dangerously-polluted-air>
- [2] M. V. Frontasyeva and H. Harmens, 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.
- [3] Viet H. Nguyen, M.V. Frontasyeva, Thi T. M. Trinh, D. Gilbert, and N. Bernard, 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, (2010). DOI: [10.1007/s11356-009-0258-6](https://doi.org/10.1007/s11356-009-0258-6)
- [4] A. Ruhling, L. Rasmussen, K. Pilegaard, A. Makinen, E. Steinnes, Survey of Atmospheric Heavy Metal Deposition in the Nordic Countries in 1985 – Monitored by Moss Analysis, Nordic Council of Ministers, Nord 21, p.44, 1987.
- [5] 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
- [6] L. H. Khiem, K. Sera, T. Hosokawa, N. H. Quyet, M. V. Frontasyeva, T. T. M. Trinh, N. T. B. My, N. T. Nghia, T. D. Trung, L. D. Nam, K. T. Hong, N. N. Mai, D. V. Thang,

- N. A. Son, T. T. Thanh, D. P. T. Tien. Assessment of atmospheric deposition of metals in HaNoi using the moss bio-monitoring technique and proton induced X-ray emission. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 324:43–54, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07066z>
- [7] Nguyễn An Sơn, Đoàn Phan Thảo Tiên, Lê Hồng Khiêm, Nguyễn Thị Nguyệt Hà, Nguyễn Thị Minh Sang, Phạm Thị Ngọc Hà, Lê Việt Huy, Phạm Đăng Quyết, Hồ Hữu Thắng, Nguyễn Trương Dương Cẩm. 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 Thành phố Hồ Chí Minh*, Tập 17, Số 6: 1048-1056, ISSN 1859 – 3100;
- [8] A.P. Sharma, and B.D. Tripathi, 2009. Biochemical response in tree foliage exposed to coal-fired power plant emission in seasonally dry tropical environment. *Environ. Monit. Assess*, 158, 197–212. DOI: [10.1007/s10661-008-0573-2](https://doi.org/10.1007/s10661-008-0573-2)
- [9] A. J. Balard, 1826. “Memoire of a peculire Substance contained in Sea Water”. *Annals of Philosophy*: 387– và 411–.
- [10] P. B. Maithani and S. Srinivasan, 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>
- [11] J. M. Pacyna and E. G. Pacyna, 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>
- [12] Vanadium (EHC 81. (1988) - IPCS Inchem. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc81.htm>
- [13] T. B. Councill, K. Duckenfield, E. R. Landa and E. Callender, 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)
- [14] D. B. Sonntag, R. W. Baldauf, C.A. Yanca, and C. Fulper, 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)

STUDY ON AIR POLLUTION USING MOSS TECHNIQUE AND INAA CASE STUDY IN QUANG NAM PROVINCE

Doan Phan Thao Tien*^a, Le Hong Khiem^b, Nguyen An Son^c, Do Van Dung^a, Ha Xuan Vinh^a

^a) Nhatrang Insitute of Technology Research and Application, VAST, 02 Hung Vuong stress - Nha Trang – Khanh Hoa

^b) Institute of Physics, VAST, 18 Hoang Quoc Viet stress – Ha Noi

^c) Dalat University, 01 Phu Dong Thien Vuong – Da Lat – Lam Dong

E-mail: thaotien2109@gmail.com

ABSTRACT

This article presents initial results about chemical elements in the air at Hoi An city and Dien Ban town (Quang Nam province). The *Barbula indica* moss samples were collected at 7 locations in the investigated area. The concentration of 30 elements including Na, Cl, K, Mg, Br, Se, Ca, Al, Sc, Ni, Zn, Co, V, Cr, Sr, Cd, Ti, Mn, Fe, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Tb, Ta, Th and U in the collected moss samples were determined by neutron activation analysis on the IBR2 of the Joint Institute for Nuclear Research in Dubna (Russian Federation), with the errors from 3 to 15%. The possible emission sources of detected elements including Mn, Zn, Cd, Cr, Se, Sb and V have been identified by factor analysis.

Keywords: *Barbula moss; Neutron Activation Analysis; Quang Nam*



Studying airborne trace elements in featured areas in Red River Delta and South Central Vietnam using moss biomonitoring technique and neutron activation analysis

Doan Phan Thao Tien¹ · Trinh Thi Thu My² · Le Hong Khiem^{3,4} · Marina Frontasyeva² · Inga Zinicovscaia^{2,5} · Nguyen An Son⁶ · Do Van Dung¹

Received: 9 February 2022 / Accepted: 18 April 2022
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2022

Abstract

Forty-five moss samples were collected at the end of the 2019 rainy season in Hanoi capital and some other cities in Red River Delta and the south central region in Vietnam. Twenty-nine elements were determined in the moss samples by neutron activation analysis at the reactor IBR-2 in the Joint Institute for Nuclear Research in Dubna, Russia. Factor Analysis allowed the extraction of five main factors that characterized five expected pollution sources and estimation of the factor probability at each sampling site.

Keywords Air pollution · Vietnam · Moss technique · Neutron activation analysis

Introduction

In Vietnam, the increase in environmental pollution is associated with industrial development and population growth. One main form of pollution is air pollution, which has caused different diseases in the community. Therefore, assessing air pollution, in the form of particles and gases in the air, is one of the most important and urgent tasks in

Vietnam today. Previously, there have been several projects using different methods including the moss biomonitoring technique to study atmospheric environment in Vietnam [1–9]. Our group is using the moss technique to investigate air pollution in different regions in Vietnam, such as the Red River Delta and South Central regions as described in this work.

Moss techniques have been widely used for monitoring atmospheric deposition in Europe for a long time. However, the moss technique is a fairly new application in Vietnam, and the moss species used are different from the ones used in Europe. Moss lacks a true root system and obtains nutrients directly from the atmosphere. Moss has good ability for bioaccumulation of heavy metals and the moss leaves are highly permeable to ions of trace elements and mineral salts. Therefore, moss is used effectively to study air deposition of metals as well as other trace elements [10, 11]. The recommended moss species in Europe are *Pleurozium schreberi*, *Hylocomium splendens*, and *Scleropodium purum* [12]; however, these species are not found or are rare in Vietnam. The local epiphytic moss *Barbula*, which is widely distributed across Vietnam, tropical Asia [13] and other tropical and sub-tropical regions [14] has been used in our study.

✉ Le Hong Khiem
lhkhiem@iop.vast.vn

¹ Nhatrang Institute of Technology Research and Application, Vietnam Academy of Science and Technology, Ha Noi, Vietnam

² Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Moscow, Russia

³ Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Ha Noi, Vietnam

⁴ Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Ha Noi, Vietnam

⁵ Horia Hulubei National Institute for R&D in Physics and Nuclear Engineering, 30 Reactorului Str. MG-6, Bucharest - Magurele, Romania

⁶ Faculty of Physics and Nuclear Engineering, Dalat University, Da Lat, Vietnam

Materials and methods

Sampling areas

Forty-five samples of *Barbula* moss were used to study air pollution in featured areas in the Red River Delta in North and South Central regions of Vietnam (Fig. 1).

Twenty-three samples were collected in Ha Noi Center and the delta in Hai Duong province; both of them are along to the Red River Delta. Twenty-two samples were collected in the coastal city Nha Trang and its vicinity in Khanh Hoa province, and in the highland city of Da Lat; both of which are in South Central Vietnam. Vietnam has tropical monsoon climates with four or two distinct seasons that vary due to the local topography in corresponding area.

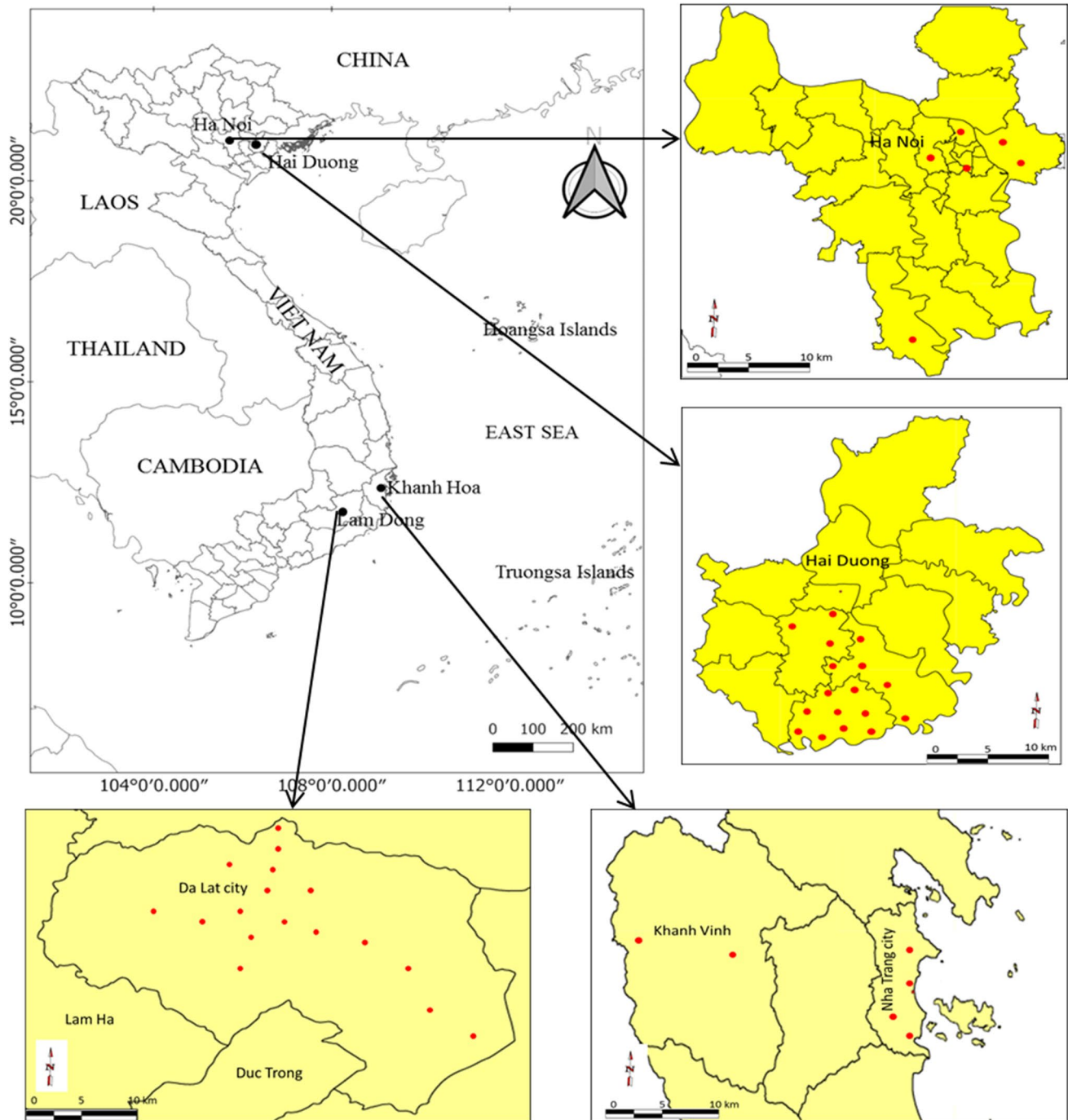


Fig. 1 The sampling sites in Ha Noi, Hai Duong, Khanh Hoa and Da Lat

The sampling was carried out in the end of the rainy season in each region. The sampling distance was about 3 km in the inner cities, and about 6–10 km in their vicinities.

Red River Delta

Red River Delta is the flat lowland situated in the merging area of Red River and Thai Binh River systems in Northern Vietnam. It covers parts of two great municipalities—the Ha Noi capital and Hai Phong port—and eight provinces including Hai Duong. Ha Noi Center and the river delta townships in Hai Duong characterize two city types in the Red River Delta—the crowded, highly urbanized center and the new industrialized—agricultural zone. In the region, there are four seasons, the rainy season last from May or June until October with relative humidity varying from 83 to 87%.

The capital, Ha Noi, is the commercial, cultural, and educational center in Northern Vietnam. The average population density of Ha Noi is 2398 people per square kilometer—very high when compared to other capitals in ASEAN region. The 2019 World Air Quality Report ranked Ha Noi in world's seventh most polluted capitals [15].

Hai Duong province can be divided into two parts—hilly areas with various mineral deposits in the north, and the field lands of the Red River Delta in the south. The average population density is about 1404 people per square kilometer. The sampling area, located in the river delta, covers the most part of three districts Ninh Giang, Gia Loc and Tu Ky. Hai Duong is highly industrialized with a good transportation network consisting of a national railway, large roads and convenient local road system; however, agriculture remains one of the main local activities in the south.

South Central Vietnam

Central Vietnam is a transitional area from the north to the south of the country with the coastal boundary in the east and the Truong Son mountain range in the west. The shape of the territory is narrow in the north and wide in the south. The south terrain consists of two parts: the South Central Coast and the Central Highland. The landscape is not flat with mountain backdrops and hills extending to the coast. The two cities studied (and the special sites in their surroundings) are Nha Trang in coastal area of the South Central Coast, and Da Lat—at an elevation of 1500 m above sea level in the south Central Highland. However, the climates in these two regions are not the same due to their special topographic features. The rainy season in Nha Trang lasts from September to December with the mean annual relative humidity about 77%; but the Da Lat rainy season lasts from April to the end of October with the mean relative annual humidity of 85%.

In the Khanh Hoa province, including Nha Trang city, there are different deposits with medium reserve of minerals and construction materials, among them granite and sand are the two most exploited. Besides, fishing, exploitation of marine resources, seafood processing industry are other local business.

The soil and climate of Da Lat are suitable for growing vegetables and flowers; and a great part of the temperate agriculture products for all over Vietnam comes from the region. In addition, for a long time many mineral ores and construction materials have been mined throughout the Lam Dong province. Kaolin and granite are the two most exploited minerals in Da Lat, but Kaolin is the only mineral of economic significance. A molybdenite deposit has been discovered near Da Lat, but it is in limited quantities.

Moss sampling and preparation

The two widespread moss types in Vietnam are *Leucobrum* and *Barbula*. They can be found in the whole country, but the other moss types cannot. *Leucobrum* moss grows densely and forms swollen cushions; it has forked branches at the stem tip and crowded leaves. In Vietnam, the moss is often under 5 mm tall and is not suitable to air pollution monitoring due to high substrate influence. *Barbula* moss forms clusters or mats of short plants about 0.5–2 cm tall, with unbranched stem; and the moss leaves occur all around each stem. In this form, its upper part can be easily detached from its base and the substrate influence could be minimized. Therefore, *Barbula* is the most suitable type of moss used for the air deposition survey in the entire country of Vietnam.

Moss was cut out from its carpets using plastic tools and put in polyethylene zip-lock bags. Both the tools and bags were made from low impurity materials. The samples were cleaned to remove extraneous materials (large soil particles, leaves, etc.) and then thoroughly washed with distilled water and only the green top part of moss was used for study. Finally, the samples were dried to constant mass before being prepared for analysis. The moss sampling and preparations were executed in accordance with the published protocols [12].

Analytical method

The neutron activation analysis (NAA) used to determine elemental concentrations of the samples was executed in the NAA Department of Frank Laboratory of Neutron Physics (FLNP) in the Joint Institute for Nuclear Research (JINR) in Dubna, Russia. Sample irradiation was carried out in channels equipped with the pneumatic system installed at the IBR-2 pulsed nuclear reactor of FLNP with the average

power of 2 MW. Main characteristics of the irradiation channels are shown in Table 1 [16, 17].

The samples were irradiated two times in different conditions to determine short- and long-lived isotopes. About 0.3 g of dry-weight material of each sample was heat-sealed in a polyethylene bag, or packed in aluminum cup, used respectively for short-term irradiation or for long-term irradiation. For the short-term irradiation, each sample was irradiated for 3 min in channel 2 and measured for 15 min after 3 to 5 min of decay. For the long-term irradiation, the samples were irradiated for about 3 days in the Cd-screened channel 1. After irradiation, they were repacked and measured twice: the first time after 4 days of decay they were measured for 30 min. The second time, after 20 days of decay, they were measured for 1.5 h. The HPGe detectors with the relative efficiency of 40–55% and resolution of 1.8–2.0 keV for total-absorption peak 1332 keV of the isotope ^{60}Co have been used to measure the gamma spectra of the studied samples. The software Genie 2000 was used to store, display, and analyze the gamma spectra. Other softwares developed at FLNP calculate elemental concentrations of the samples. Calculation of the element concentrations was done with the support of the standard reference materials NIST 1515 (apple leaves), NIST 1573a (tomato leaves), NIST 1547 (peach leaves), NIST 1632c (trace elements in coal), NIST 1633c (coal fly ash), 1633b (coal fly ash), NIST 2710 (Montana soil), NIST 1633c (coal fly ash) and NIST IRMM 667 (estuarine sediment). These elements were also used to provide quality control for the results obtained by the comparative method and errors from 3 to 13% have been obtained.

Results and discussion

Instrumental neutron activation analysis results

The concentrations of twenty-nine elements, namely Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Br, Sr, Zr, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Hf, Th and U were determined in the moss samples by NAA with the relative error from 3 to 13%. Minimal, maximal and median

concentrations of the elements corresponding with each of studied areas are presented in Table 2.

Almost all of the highest median concentrations of the determined elements have been found in the Ha Noi samples as Mg, Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Br, Sr, Zr, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Hf. Furthermore, Cr, Ni, Sb, Ba and Sr were found with maximum concentrations. These pollutants originate from human activities in the high population and urbanization area [18, 19]. These arguments reflect the seriously polluted atmosphere in Ha Noi that entirely agree with the 2019 World Air Quality Report of The World Health Organization [15].

The highest median and maximal concentrations of K and Cl, elements (characterizing fertilizing plants) were found in the sample collected in the rice growing areas Dong Tam in Hai Duong.

In Vietnam, mining deposits with little reserves that are scattered over the country have not been strictly controlled. This is an important source of air pollution around where the activity takes place. The maximal concentrations of elements Al, Fe, V, Ti, Zr, and Hf were found in the samples collected at the site KH8 in the Khanh Vinh district of the eastern region of Nha Trang. The main source of these elements can be considered to be from the exploitation of the heavy-mineral ilmenite and the deposits for brick clay in the area. The Al_2O_3 is one of the main components of bricks clay, and FeTiO_3 is one of the main components of ilmenite [20]. The high content of V originates from the brick clay [21] and the Zr, Hf originates from the ilmenite [22].

Different minerals in Da Lat are derived from volcanic eruptions materials. Kaolin and bauxite with a high content of Th [23, 24] are being exploited near the DL11 site in Trai Mat—Da Loc [25] and these activities may cause the highest Zn and Th concentrations in the corresponding sample. Another volcanic rock—rhyolite with high content of U [26, 27]—is being exploited at the site DL12 in Xuan Tho, Xuan Truong, which could cause the highest concentrations of As, Sc, rare earths, and U in the sample DL12.

Factor analysis

Factor analysis (FA) is a statistical process applied to a multivariate system to reduce the number of variances and find key factors that make the system easier to understand.

Extracted factors

The accuracy of FA analysis depends on the number of samples and the number of variables (chemical elements). In our case, for 45 samples, the number of variables should be smaller than 22 [28]. In order to increase accuracy, we should reduce the number of chemical elements included in the FA analysis. Preliminary FA analysis has allowed us

Table 1 The principal characteristics of NAA facility in FLNP

Neutrons	Channel 1	Channel 2
	Neutron flux: 10^{11} $\text{n cm}^{-2} \text{s}^{-1}$; T: 70 °C; channel diameter: 28 mm	Neutron flux: 10^{12} $\text{n cm}^{-2} \text{s}^{-1}$; T: 60 °C; channel diameter: 28 mm
Thermal	Cd-coated	1.5
Resonance	3.6	3.0
Fast	4.3	4.1

Table 2 Minimum, maximum and median elemental concentrations (mg/kg) in moss *Barbula* collected in Ha Noi, Hai Duong, Khanh Hoa, and Da Lat determined by INAA

Element	Ha Noi			Hai Duong			Khanh Hoa			Da Lat		
	Conc (mg/kg)			Conc (mg/kg)			Conc (mg/kg)			Conc (mg/kg)		
	Min	Max	Median	Min	Max	Median	Min	Max	Median	Min	Max	Median
Na	650	1790	1000	270	2050	1000	430	2240	850	280	1790	450
Mg	3500	6100	3800	800	4700	2200	1400	2800	1600	760	2400	1200
Al	2400	18,800	11,100	1300	17,800	8600	2800	34,600	9300	4700	32,700	10,700
Cl	650	3350	880	100	6600	1000	160	2900	460	70	2400	300
K	6000	9900	8000	5300	16,000	9000	6000	13,000	8000	4600	12,500	7000
Ca	15,000	52,000	20,000	7000	24,000	14,000	9000	31,000	13,000	8000	16,000	11,000
Sc	0.53	4.2	2.1	0.21	3.1	1.7	0.30	6.7	1.1	0.70	7.2	1.6
Ti	140	1410	690	180	1400	660	150	1800	380	340	1300	560
V	6.70	38.0	28.0	2.44	30.0	12.6	3.70	39.0	8.70	5.10	22.0	13.0
Cr	5.80	58.0	27.3	2.30	54.0	15.3	2.80	23.0	6.00	5.00	15.0	8.90
Mn	85	780	210	45	240	170	96	530	150	40	180	88
Fe	1690	12,300	7000	2300	13,800	6100	1000	17,600	4000	2300	15,800	4900
Co	1.1	6.8	3.5	0.43	5.2	2.4	0.50	7.2	1.3	0.60	3.6	1.0
Ni	5.80	22.0	13.0	1.83	11.0	7.10	2.00	10.5	5.40	2.00	7.70	3.20
Zn	170	630	370	60	570	140	39	300	140	44	750	80
As	2.00	11.00	8.00	0.90	8.70	2.90	1.60	14.80	2.80	2.30	30.00	12.80
Br	6.0	13	9.8	2.2	69	7.0	3.3	24	9.5	2.4	8.3	4.2
Sr	90	370	110	30	90	50	40	240	75	33	160	50
Zr	16	80	50	6.0	73	38	7.0	110	38	15	70	30
Mo	0.90	2.8	1.4	0.40	2.1	0.80	0.60	3.8	1.3	0.40	6.0	1.0
Sb	0.77	6.9	3.3	0.24	2.6	1.2	0.22	1.4	0.44	0.19	1.0	0.32
Cs	1.84	24.4	9.10	0.346	3.44	1.93	0.75	3.60	1.53	0.30	5.00	0.79
Ba	68.0	253	192	37.6	168	94.0	31.4	130	50.0	27.0	107	38.0
La	2.3	15	7.0	0.90	13	6.2	1.4	17	4.6	1.9	36	4.0
Ce	4.0	30	14	1.3	21	11	2.8	43	11	4.0	65	11
Sm	0.28	2.4	1.1	0.12	1.6	0.86	0.19	2.9	1.3	0.29	8.0	0.70
Hf	0.32	2.2	1.6	0.14	2.3	1.2	0.20	3.9	1.2	0.56	2.4	1.1
Th	0.63	5.2	2.6	0.28	4.1	2.3	0.47	11	5.2	1.3	22	3.7
U	0.98	3.5	2.2	0.16	6.4	0.86	0.42	3.3	1.8	0.38	21	1.5

to exclude seven elements that are not subject to FA analysis including Sc, Mn, Br, Mo, Cs, Sm and Hf. According to preliminary FA analysis results, three elements Sc, Sm and Hf only occur in factor related to the element group of soil origin. They may not be included in FA analysis because there are some other elements that are more clearly related to the origin of the soil. In addition, the factor scores of the two elements including Mo and Cs were quite high at many sampling points where their origin could not be explained and therefore they were excluded from FA analysis. The reason leading to the exclusion of Mn and Br from FA analysis is their factor loading has a large negative value in many factors. Therefore, only twenty-two elements were used for FA that include Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Sr, Zr, Sb, Ba, La, Ce, Th and U. The FA process pulled out five relevant factors,

showed in Table 3 that could explain more than 81% of the variability.

Factor interpretation

The FA process to determine factor loadings (F_x) as shown in Table 3, and the factor scores (FS_x) as shown in Table 4 helped to predict the sources of pollution and their potentials at each sites.

Factor 1 explains 39.0% of the studied variances. It contains Ce, La, U, Al, Fe, Ti and Zr with factor loadings (F1) ranging from 0.92 to 0.57. F1 involves mainly elements of the earth's crust, especially, with rather high heavy-mineral composition because of the mineralogical structure of the region [23]. F1 could relate to local soil. High FS1 relate to sites where local soil is disturbed by

Table 3 Factor loadings of the variances

Element	Factor loadings				
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
Na	0.47	0.28	0.66	-0.22	0.14
Mg	0.05	0.56	0.39	0.00	0.62
Al	0.77	0.16	-0.04	0.51	-0.23
Cl	-0.17	-0.08	0.89	0.03	0.21
K	0.03	0.06	0.87	0.04	-0.12
Ca	-0.16	0.55	-0.03	-0.11	0.64
Ti	0.67	0.55	-0.04	-0.02	-0.26
V	0.48	0.75	-0.02	0.14	-0.11
Cr	0.08	0.84	0.07	0.04	0.12
Fe	0.76	0.41	0.08	0.09	-0.09
Co	0.43	0.75	0.04	-0.01	-0.05
Ni	0.15	0.90	0.00	0.03	0.30
Zn	-0.17	0.57	0.22	0.64	0.11
As	0.55	-0.17	-0.27	0.62	0.02
Sr	-0.06	0.09	0.04	-0.01	0.81
Zr	0.57	0.61	0.03	0.03	-0.18
Sb	0.02	0.87	-0.01	0.02	0.13
Ba	0.19	0.83	0.14	-0.07	0.34
La	0.92	0.21	0.03	0.04	-0.02
Ce	0.92	0.16	0.03	0.29	-0.07
Th	0.50	-0.04	0.01	0.80	-0.13
U	0.84	-0.07	-0.02	0.04	0.17
Explained variances (%)	39.0	20.9	9.6	6.4	5.7
Cumulative (%)	39.0	59.9	69.5	75.9	81.6

Bold values represent the characteristic factors

human activities as the sites HD5 (1.18) near an agricultural wholesale market; KH8 (2.52) near sand and brick clay mining; and DL12 (5.04) near a hard waste treatment plant and a quarry.

The factor 2 explains 20.9% of the studied variances. It contains Ni, Sb, Cr, Ba, Co, V, Zr, and Zn with their factor loadings (F2) ranging from 0.90 to 0.57. A considerable source of air pollution at sites could originate by emissions in gaseous form or as small particles, capable of travelling long distances in the atmosphere before they eventually reach the ground. The pollutants Ni, Cr, Co, V, Zr, and Zn are found in both factor 1 (relating to local soil) and factor 2, with their F2s higher than their F1s. The pollutants Sb, Ba, and especially V mainly originated from fuel combustion, tend to be in smaller particulate fractions in the air [29], and could travel long distances. The correlation of the mentioned above pollutants and Sb, Ba, V in factor 2 shows that F2 could belong to the source that involves the long-range atmospheric transport. Moreover, high FS2 relate to the sites near condensed traffic areas as HN2, HN3, HN5 in Ha Noi, and HD8 near the junction of big route 5B and road

Table 4 Scores of factors corresponding to each site

Case	Factor scores				
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
HN1	0.12	0.97	-0.32	-0.20	-0.07
HN2	0.59	2.82	0.13	0.44	-0.20
HN3	-0.40	2.35	-0.87	0.09	3.19
HN4	0.27	0.76	-0.42	0.13	3.46
HN5	-0.71	2.62	0.39	1.13	0.01
HN6	-0.62	-0.71	1.44	-0.55	1.40
HD1	-0.81	-0.65	-0.22	-0.71	0.01
HD2	-0.11	0.37	0.94	-0.62	-0.08
HD3	0.67	0.40	0.38	-1.02	-1.10
HD4	0.14	0.42	-0.31	-0.72	-0.85
HD5	1.18	1.03	-0.45	-1.00	-0.22
HD6	-0.75	0.22	-1.08	-0.36	-0.32
HD7	0.48	0.55	1.01	-0.61	-0.78
HD8	-0.45	1.29	0.44	0.46	-0.54
HD9	-0.48	0.24	0.19	-0.31	-0.60
HD10	-0.56	0.81	0.93	-0.35	-0.18
HD11	-0.20	0.23	0.38	-0.50	0.07
HD12	-0.65	-1.30	4.36	-0.59	0.72
HD13	-0.70	-0.46	0.28	-0.54	-1.13
HD14	-0.01	0.82	-0.03	-0.35	-0.95
HD15	-0.55	-0.42	-0.41	0.00	-0.85
HD16	0.44	0.46	0.29	-0.94	0.12
HD17	-0.64	-0.17	0.83	-0.31	-0.63
KH1	0.86	-0.11	-0.91	0.23	-0.36
KH3	-0.27	-1.07	-0.56	-0.44	1.01
KH4	-0.19	-0.49	0.14	0.40	-0.68
KH5	-0.65	0.23	-0.52	-0.17	0.75
KH6	-0.67	-1.30	1.20	-0.50	1.91
KH8	2.52	1.10	1.04	0.18	-1.57
DL3	-0.55	0.18	-0.32	0.03	-0.18
DL4	-0.51	-0.49	-0.25	-0.15	-0.60
DL5	0.67	-0.64	-0.71	0.46	-0.36
DL6	-0.47	-0.85	-0.28	-0.06	-0.42
DL7	0.40	-0.65	-0.50	-0.21	0.54
DL8	0.12	-0.58	-0.86	0.11	-0.62
DL9	-0.07	-0.26	-0.60	0.09	-0.26
DL10	-0.10	-0.73	-1.33	0.67	0.10
DL11	-0.20	-0.53	0.88	5.73	0.03
DL12	5.04	-1.52	0.43	0.19	1.19
DL13	-1.02	-0.54	0.85	0.75	-0.75
DL14	-0.27	-0.92	-1.18	-0.28	0.17
DL16	-0.24	-0.84	-1.17	0.57	-0.11
DL17	-0.66	-0.93	-1.25	-0.62	0.42
DL18	0.04	-0.68	-0.75	0.27	-0.82
DL19	-0.06	-1.00	-1.24	0.17	0.15

Bold values represent the characteristic scores

391 in Gia Loc district in Hai Duong with FS2: 2.82, 2.35, 2.62 and 1.29, respectively.

The factor 3 explains 9.6% of the studied variances. It contains Cl, K and Na with their factor loadings (F3) ranging from 0.89 to 0.66. Potassium (K) fertilizer is commonly added to improve the yield and quality of plants growing. In nature, K salts often combine with Na, Cl (Mg) salts; therefore, F3 could relate to agricultural fertilizer. High FS3 relates to the sites near rice fields in Hai Duong, as HD2 (FS3: 0.94), HD12 (FS3: 4.36) and near crop growing areas in Khanh Hoa, as KH6 (FS3: 1.2), KH8 (FS3: 1.04). However, the FS3 of the sites in Da Lat, one of the biggest agricultural areas in Vietnam, are not as high as expected. It could be explained by the specularity of Da Lat agriculture, as most of crops are grown in greenhouses and samples were collected in open-air, on trees or walls. For the open-air sites DL11 in hydrangea fields and DL13 in residential areas, their FS3 are 0.83 and 0.88, respectively.

The factor 4 explains 6.4% of the studied variances. It contains Th, Zn, As and Al with their factor loadings (F4) ranging from 0.80 to 0.51. F4 could relate to mineral processing. Depending on their geological origin, the minerals in the studied regions could contain radionuclides [23, 30], as Thorium, Uranium in kaolin [31] and in bauxite [24] deposits. The site HN5 with high FS4 (FS4: 1.13) and high concentrations of Th, U, As, Sb, Zn in Bat Trang pottery village in the suburb of Ha Noi where, kaolin and fuel are used to make pottery. The other site DL11 (FS4: 5.73) is near a kaolin and bauxite mining area in Trai Mat [25] with high concentrations of Al, Zn, As, Ce, Th. High concentration of REEs, especially with Ce were found near bauxite ores [32, 33].

The factor 5 (F5) explains 5.7% of the studied variances. It contains Sr, Ca, Mg (and Ba) with their factor loadings ranging from 0.81 to 0.62 (and 0.34 for Ba). F5 contains the alkaline earth metals with the same chemical characteristics. Ca and Mg are macronutrients for plants; anyway, the contents of these elements in plants vary depending on their nutrient source. Ca and Mg ions are the most solute ions in water, so F5 could relate to water source at the corresponding sites. Consequently, all samples with high FS5 were collected on the stone embankment of a water ditch as HN3, DL12 or mountain-river landscape models as HN4, HN6, KH3, KH6.

Conclusions

The Red River Delta and South Central Vietnam play important roles in the Vietnamese economy, and a great parts of the territories have been severely polluted. The sources of air pollution detected by moss techniques and Factor Analysis are mostly consistent with the geological and actual sources

in the study areas. Our study is aimed to investigate air pollution and identify its sources in order to find a suitable process for improving the environment in the studied areas in Vietnam. The authors declare that they have no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

Acknowledgements This work was carried out in the framework of cooperation program between the Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam and the Joint Institute for Nuclear Research to study airborne trace elements in Vietnam territory using moss technique. We would like to express our special thank to the staff of the sector neutron activation analysis (FLNP-JINR) for handling with radioactive samples. L. H. Khiem gratefully acknowledge the financial support of the Vietnam Academy of Science and Technology (Grant No. VAST07.05/22-23) and by the International Centre of Physics at the Institute of Physics (Grant No. ICP.2022.04).

References

1. Pham DH, Binh NT, Truong Y, Ngo NT (1999) Temporal variations of source impacts at the receptor. As derived from air particulate monitoring data in Ho Chi Minh City. *Vietnam Atmos Environ* 33:3133–3142
2. Pham DH, Bac VT, Thinh TH (2004) PMF receptor modelling of fine and coarse PM10 in air masses governing monsoon conditions in Hanoi, northern Vietnam. *Atmos Environ* 38:189–201
3. Tuan AH, Chu NX, Tran TV (2017) The environmental pollution in Vietnam: sources, impact and remedies. *Int J Sci Technol Res* 6:249–253
4. Nguyen VH, Frontasyeva MV, Trinh TTM, Gilbert D, Bernard (2010) Atmospheric heavy metal deposition in northern Vietnam: Hanoi and Thainguyen case study using the moss biomonitoring technique. *INAA and AAS. Environ Sci Pollut Res* 17:1045–1052
5. Doan Phan TT, Trinh TTM, Khiem LH, Frontasyeva MV, Quyet NH (2019) Study of airborne trace element pollution in Central and Southern Vietnam using Moss (Barbula) technique and neutron activation analysis. *Asia-Pacific J Atmos Sci* 55:247–253
6. Khiem LH, Sera K, Hosokawa T, Quyet NH, Frontasyeva MV, Trinh TTM, My NTB, Nghia NT, Trung TD, Nam LD, Hong KT, Mai NN, Thang DV, Son NA, Thanh TT, Tien DPT (2020) Assessment of atmospheric deposition of metals in Ha Noi using the moss bio-monitoring technique and proton induced X-ray emission. *J Radioannal Nucl Chem* 324(1):43–54
7. Khiem LH, Sera K, Hosokawa T, Nam LD, Quyet NH, Frontasyeva M, My TTT, My NTB, Zinicovscaia I, Nghia NT, Trung TD, Hong KT, Mai NN, Thang DV, Son NA, Thanh TT, Xayheungy S (2020) Active moss biomonitoring technique for atmospheric elemental contamination in Hanoi using proton induced X-ray emission. *J Radioannal Nucl Chem* 325:515–525
8. Quyet NH, Khiem LH, My TTT, My NTB, Frontasyeva M, Zinicovscaia I, Son NA, Thanh TT, Nam LD, Hong KT, Mai NN, Trung TD, Thang DV, Hang NTT (2021) Biomonitoring of chemical element air pollution in Hanoi using Barbula Indica moss. *Environ Eng Manag J* 20(5):791–800
9. Son NA, Khiem LH, Sang NTM, Tien DPT, Thang HH (2021) Determination of elements due to atmospheric deposition on Barbula Indica moss at Dalat, Vietnam using NAA and TXRF techniques. *Sains Malays* 50(6):1531–1541
10. Steinnes E (1993) Some aspects of biomonitoring of air pollutants using mosses as illustrated by the 1976 Norwegian survey. In: Markert B (ed) *Plants as biomonitors: indicators for heavy metals in the terrestrial environment*. VCH Publishers, Weinheim

11. Ruhling A (2002) A European survey of atmospheric heavy metal deposition in 2000–2001. *Environ Pollut* 120(1):23–25
12. Frontasyeva MV (2015) Heavy metals, Nitrogen and POPs in European mosses: 2015 survey. Monitoring manual. ICP Vegetation. <https://icpvegetation.ceh.ac.uk/sites/default/files/Moss%20protocol%20manual.pdf>
13. Eddy A (1990) A handbook of Malesian Mosses. Natural History Museum Publications, London, Leucobryaceae to Buxbaumiaceae
14. Daly D, Costa D, Melo A (2006) The 'sala o' vegetation of South-western Amazona. *Biodivers Conserv* 15:2905–2923
15. IQAir (2019) World Air Quality Report. <https://www.iqair.com/blog/report-over-90-percent-of-global-population-breathes-dangerously-polluted-air>
16. Frontasyeva MV (2005) Scientific reviews: radioanalytical investigations at the IBR-2 reactor in Dubna. *Neutron News* 16(3):24–27
17. Barandovski L, Frontasyeva MV, Stafilov T, Sajin R, Pavlov S, Enimiteva V (2012) Trends of atmospheric deposition of trace elements in Macedonia studied by the moss biomonitoring technique. *J Environ Sci Health Part A* 47(13):2000–2015
18. Vhahangwele Masindi and Khathutshelo L. Muedi (2018) Environmental contamination by heavy metals, heavy metals. In*****: Hosam El-Din M. Saleh and Refaat F. Aglan, IntechOpen, <https://doi.org/10.5772/intechopen.76082>
19. Sardar K, Ali S, Hameed S, Afzal S, Fatima S, Shakoor MB, Bharwana SA, Tauqeer HM (2013) Heavy metals contamination and what are the impacts on living organisms. *Green J Environ Manag Public Safety* 2(4):172–179
20. Mehdilo A, Irannajad M, Rezai B (2015) Chemical and mineralogical composition of ilmenite: effects on physical and surface properties. *Miner Eng* 70:64–76
21. Vanadium, Environmental Health Criteria 81, International Programme on Chemical Safety. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc81.htm>
22. McKay GA, Wagstaff JH, Yang SR (1986) Zirconium, Hafnium, and rare earth element partition coefficients for Ilmenite and other minerals in high-Ti lunar mare basalts: an experimental study. *J Geophys Res Atmos*. <https://doi.org/10.1029/JB091iB04p0D229>
23. Fairclough M, Tulsidas H (2019) World thorium occurrences, deposits and resources. Technical Report. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.31869.20962>
24. Ibrahiem N, Abd El Maksoud T, El Ezaby B, Nada A, Abu Zeid H (1999) Natural radioactivity in Egyptian and industrially used Australian bauxites and its tailing red mud. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/30/060/30060312.pdf?r=1&r=1
25. Novikov VM, Boeva N, Bortnikov N, Zhukhlistov AP (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. *Geol Ore Depos* 60:513–526
26. Maithani PB, Srinivasan S (2011) Felsic volcanic rocks, a potential source of uranium: an Indian overview. *Energy Proc* 7:163–168
27. Ellioppt BA (2018) Petrogenesis of heavy rare earth element enriched rhyolite: source and magmatic evolution of the round top laccolith, trans-pecos. *Texas Minerals* 8(10):423. <https://doi.org/10.3390/min8100423>
28. Henry RC, Lewis CW, Hopke PK, Williamson HJ (1984) Review of receptor model fundamentals. *Atmos Environ* 18(8):1507–1515
29. Costigan M, Cary R, Dobson S (2001) Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds. World Health Organization Geneva. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/42365>
30. Duong PV, Tschurlovits M, Buchtela K, Dien PQ (1996) Enrichment of radioactive materials in sand deposits of Vietnam as a result of mineral processing. *Environ Int* 22(1):S271–S274. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(96\)00117-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(96)00117-1)
31. Adagunodo TA, George AI, Ojoawo IA, Ojesanmi K, Ravisankar R (2018) Radioactivity and radiological hazards from a kaolin mining field in Ifonyintedo, Nigeria. *MethodsX* 5:362–374. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.04.009>
32. Vind J, Malfliet A, Blanpain B, Tsakiridis PE, Tkaczyk AH, Vassil V (2018) Rare earth element phases in bauxite residue. *Minerals* 8(2):77
33. Borra CR, Blanpain B, Pontikes Y, Binnemans K, Gerven TV (2016) Recovery of rare earths and other valuable metals from bauxite residue (red mud): a review. *J Sustain Metall* 2:365–386

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.