

## **Nghiên cứu diễn biến mưa axit tỉnh Khánh Hòa giai đoạn 2013-2022**

Nguyễn Trọng Cường\*, Phạm Hồng Thạch, Phạm Thanh Hải,  
Lâm Ngọc Nam, Trần Tuấn Việt, Lê Thị Thùy Nguyên

Viện Nhiệt đới môi trường, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, Phú Nhuận, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam.

\*Email: nguyencuongdbnd@gmail.com

Nhận bài: 01/10/2023; Hoàn thiện: 23/11/2023; Chấp nhận đăng: 01/12/2023; Xuất bản: 25/02/2024.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.93.2024.77-82>

### **TÓM TẮT**

*Bài báo trình bày kết quả khảo sát và phân tích thông số mưa axit trong vòng 10 năm 2013-2022 tại Khánh Hòa. Kết quả cho thấy, trong 10 năm cho thấy số lượng các trận mưa ở Khánh Hòa có xu hướng tăng dần từ năm 2014-2022, tỉ lệ trận mưa axit ở mức khá cao ở các khoảng thời gian 2013-2015 và 2018-2019, tuy nhiên, các năm gần đây tỉ lệ này rất thấp. Khảo sát số trận mưa theo tháng cho thấy số trận mưa và tần suất xuất hiện mưa axit đều rơi vào các tháng cuối năm. Tiến hành phân tích nồng độ các ion trong các trận nước mưa cho thấy ion  $SO_4^{2-}$  là thành phần chính gây mưa axit, ion  $Ca^{2+}$  là thành phần trung hòa axit chính, đồng thời nguy cơ hình thành mưa axit vẫn còn ở mức cao.*

**Từ khoá:** Mưa axit; Tỷ lệ trận mưa axit; pH.

### **1. MỞ ĐẦU**

Cùng với sự phát triển của các hoạt động kinh tế, giao thông vận tải, công nghiệp... ô nhiễm môi trường càng ngày càng trở thành vấn đề thu hút sự quan tâm của chúng ta. Trong đó, mưa axit đang là một trong những vấn đề nghiêm trọng hiện nay. Mưa axit được hình thành khi các hoạt động của con người như đốt nhiên liệu, sản xuất công nghiệp phát thải khí  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,... vào khí quyển có hơi nước, giọt nước, tinh thể nước sẽ chuyển hóa thành axit  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  sau đó rơi xuống mặt đất tạo thành những trận mưa có độ pH < 5,6 [1, 2].

Hiện nay, vấn đề suy giảm chất lượng không khí đang là một vấn đề đáng báo động trên toàn cầu và Việt Nam là một trong những khu vực có mức ô nhiễm không khí cao. Mưa axit gây ra nhiều thiệt hại cho cây trồng, vật nuôi, gây hư hại các công trình xây dựng, ảnh hưởng đến chất lượng đất, chất lượng nước ngầm cũng như tác động đến hệ sinh thái [3, 4]. Do đó, các cơ quan quản lý môi trường trong những năm gần đây hết sức quan tâm diễn biến mưa axit một số vùng ở nước ta. Vùng Duyên hải Nam Trung bộ là một vùng ven biển, quan trọng của nước ta, các hoạt động sản xuất công nghiệp, du lịch, giao thông vận tải đang ngày càng phát triển. Trong đó, Khánh Hòa là tỉnh đang được đề xuất thành tỉnh trực thuộc Trung Ương, đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển của Vùng, nhất là về du lịch và nuôi trồng thủy sản. Vì vậy, việc quan trắc diễn biến mưa axit là cần thiết, góp phần đánh giá chất lượng không khí, cũng như các hoạch định nông ngư nghiệp của tỉnh.

Viện Nhiệt đới Môi trường đã thực hiện nhiệm vụ quan trắc và phân tích môi trường mưa axit tại tỉnh Khánh Hòa thời gian hàng chục năm qua. Trong bài báo này, dữ liệu quan trắc trong 10 năm gần nhất 2013-2022 bao gồm độ pH, các ion chính trong nước mưa như anion  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , cation  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ , và  $Ca^{2+}$  được phân tích, tổng hợp làm cơ sở nghiên cứu đánh giá diễn biến mưa axit tại tỉnh Khánh Hòa.

### **2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

#### **2.1. Phương pháp lấy mẫu**

Địa điểm lấy mẫu nước mưa tại trạm Nha Trang tỉnh Khánh Hòa có vị trí kinh độ Đông  $109^{\circ}12'$ , vĩ độ Bắc  $12^{\circ}13'$  nằm trong mạng lưới quan trắc quốc gia.

Mẫu nước mưa được lấy mẫu theo Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 5997:1995. Sau mỗi trận mưa mẫu được lấy bằng thiết bị lấy mẫu bán tự động. Thiết bị được mở ra khi có mưa, nước mưa được chứa vào bình nhựa dung tích 1 lít. Mẫu nước mưa sau khi lấy được bảo quản và lưu giữ theo Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 6663-3:2008.

Sau khi đo nhiệt độ, pH và EC, mẫu nước mưa được lọc qua màng lọc sạch với kích thước lỗ là 0,45 $\mu$ m, rồi chuyển mẫu vào bình PE sạch. Mẫu được bảo quản lạnh ở nhiệt độ 4°C, thời gian không quá 28 ngày (4 tuần). Mẫu được bổ sung thêm một trong hai chất bảo quản sau: chloroform CHCl<sub>3</sub> 0,2 ml/100ml hoặc thymol 40mg/100ml để chống lại quá trình phân hủy sinh học.

Các mẫu được chuyển nhanh nhất về Phòng thí nghiệm tại Viện Nhiệt đới môi trường để phân tích các anion Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bằng thiết bị sắc ký ion (Waters), cation Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, và Ca<sup>2+</sup> bằng ICP-MS (Agilent).

## 2.2. Phương pháp xử lý số liệu

Mỗi đợt mẫu phân tích xong, phải tính toán cân bằng ion và độ dẫn điện để đánh giá chất lượng số liệu theo hướng dẫn của EANET [5]. Nếu tỷ số cân bằng ion và độ dẫn điện tính toán lệch khỏi các giá trị cho phép phải tiến hành kiểm tra và phân tích lại mẫu đó.

Hệ số tương quan giữa các ion hóa học trong nước mưa (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> và K<sup>+</sup>) và các thành phần khác như pH được phân tích bằng hàm PEARSON trong phần mềm Excel cho chuỗi dữ liệu quan trắc gần 700 trận mưa giữa các thành phần ion chính trong nước mưa từ 2013-2022.

Thành phần nSS SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, nSS Ca<sup>2+</sup> (non-seasalt) là nồng độ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> không có nguồn gốc từ biển được tính với tỷ lệ của sunphat và canxi với ion Na<sup>+</sup> trong nước biển theo công thức:

$$\text{nSS SO}_4^{2-} = [\text{SO}_4^{2-}] - 0,251 [\text{Na}^+] \quad (1)$$

$$\text{nSS Ca}^{2+} = [\text{Ca}^{2+}] - 0,038 [\text{Na}^+] \quad (2)$$

Xác định thành phần chính gây axit nước mưa và thành phần chính trung hòa nước mưa dựa vào các tỷ lệ [8-9]:

- Tỷ lệ NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/nss- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > 1, cho thấy NO<sub>3</sub><sup>-</sup> là thành phần chính gây axit nước mưa, ngược lại khi tỷ lệ này nhỏ hơn 1 thì là SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

- Tỷ lệ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/nss- Ca<sup>2+</sup> > 1, cho thấy NH<sub>4</sub><sup>+</sup> là thành phần chính trung hòa axit nước mưa, ngược lại khi tỷ lệ này nhỏ hơn 1 là nss- Ca<sup>2+</sup>.

- Đối với tỷ lệ (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + nss- Ca<sup>2+</sup>)/(NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + nss- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) là giá trị trung hòa, khi tỷ lệ này lớn sẽ có giá trị pH tăng và ngược lại.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

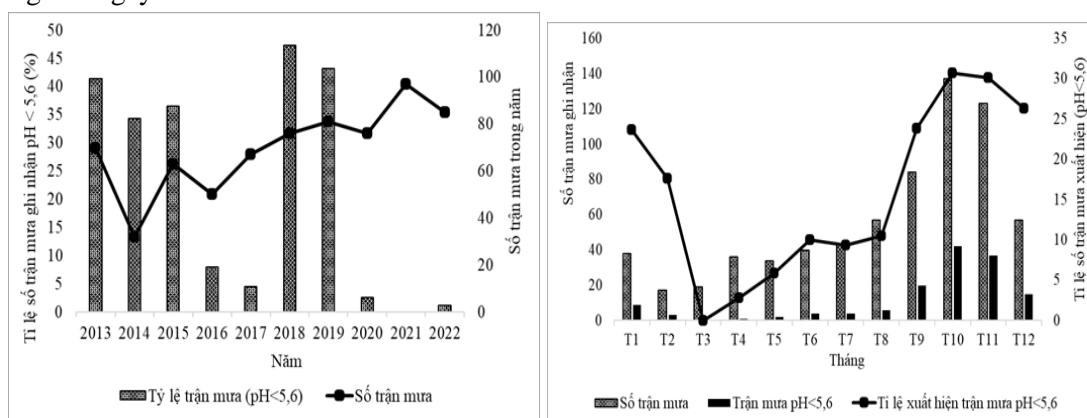
### 3.1. Diễn biến pH nước mưa

Dữ liệu quan trắc các trận mưa trong vòng 10 năm 2013-2022 tại Khánh Hòa như hình 1a. Kết quả cho thấy ngoại trừ năm 2014 có số trận mưa thấp thì số trận mưa hàng năm tương đối ổn định từ 70-80 trận mưa/năm và gần đây đang có xu hướng tăng dần. Tỷ lệ xuất hiện trận mưa axit (pH<5,6) xuất hiện theo khoảng thời gian và phân bố không đồng đều, tỷ lệ cao (35-45%) vào thời gian 2013-2015 và 2018-2019, tuy nhiên, tỷ lệ rất thấp vào năm 2016-2017 và 2020-2022, đặc biệt năm 2021 số trận mưa nhiều nhưng không xuất hiện mưa axit. Xu hướng 3 năm gần đây đều có số trận mưa axit rất thấp cho thấy chất lượng không khí ở Khánh Hòa đã được cải thiện đáng kể.

So sánh với một số tỉnh thuộc vùng Duyên hải Nam Trung bộ cho thấy có sự khác nhau. Tại Đà Nẵng giai đoạn 2013-2022 tần suất xuất hiện mưa axit thấp và có xu hướng không có mưa axit [6]. Trái ngược lại, tại Quảng Ngãi giai đoạn 2017-2022 tần suất xuất hiện mưa axit duy trì ở mức cao [7]. Các xu hướng này cho thấy tần suất xuất hiện mưa axit không chỉ phụ

thuộc vào nguồn phát thải địa phương mà còn chịu ảnh hưởng của các yếu tố khác như hoàn lưu khí quyển, địa hình...

Nhóm nghiên cứu cũng đã tiến hành phân tích diễn biến mưa axit theo các tháng như hình 1b. Kết quả cho thấy, số trận mưa diễn biến theo hai mùa rõ rệt, nửa đầu năm thường ít trận mưa, nửa cuối năm có số trận mưa tăng lên đáng kể. Tỷ lệ xuất hiện mưa axit thấp vào khoảng tháng 3 đến tháng 8, đặc biệt tháng 3 chưa ghi nhận trận mưa có pH<5,6 trong vòng 10 năm qua. Tỷ lệ xuất hiện mưa axit cao về cuối năm, cao nhất vào tháng 10 và tháng 11 trong năm. Điều này có thể do những tháng này là mùa mưa chịu ảnh hưởng của khí tượng, hướng gió và dịch chuyển ô nhiễm từ vùng khác gây ra.



a) Diễn biến mưa axit theo năm

b) Diễn biến mưa axit theo tháng

Hình 1. Diễn biến mưa axit tại Khánh Hòa trong khoảng thời gian 2013-2022.

### 3.2. Diễn biến các ion chính trong nước mưa

#### 3.2.1. Hệ số tương quan

Bảng 1 là kết quả hệ số tương quan giữa các ion, độ pH của 700 mẫu từ các trận mưa diễn ra trong khoảng thời gian 10 năm 2013-2022 tại Khánh Hòa.

Bảng 1. Tương quan giữa các thành phần ion trong nước mưa.

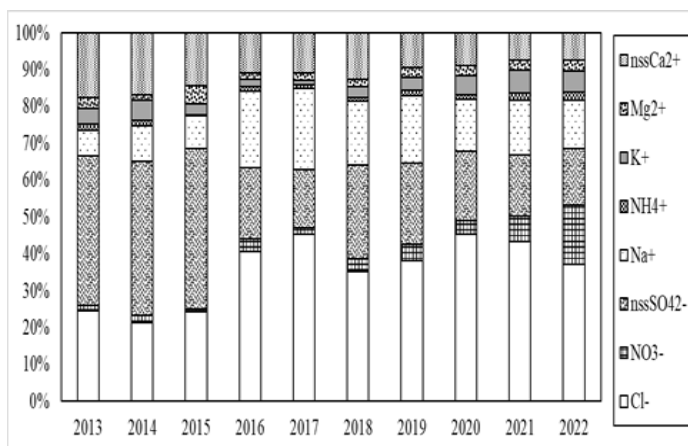
|                               | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Na <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
|-------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| pH                            | 0,048           | 0,044                        | -0,114                        | 0,021           | -0,045                       | 0,028          | -0,023           | -0,044           |
| Cl <sup>-</sup>               | 1               | 0,295                        | 0,728                         | 0,951           | 0,613                        | 0,381          | 0,535            | 0,809            |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  |                 | 1                            | 0,153                         | 0,330           | 0,274                        | 0,134          | 0,106            | 0,166            |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |                 |                              | 1                             | 0,657           | 0,498                        | 0,549          | 0,775            | 0,914            |
| Na <sup>+</sup>               |                 |                              |                               | 1               | 0,597                        | 0,316          | 0,404            | 0,695            |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  |                 |                              |                               |                 | 1                            | 0,364          | 0,269            | 0,511            |
| K <sup>+</sup>                |                 |                              |                               |                 |                              | 1              | 0,469            | 0,445            |
| Mg <sup>2+</sup>              |                 |                              |                               |                 |                              |                | 1                | 0,660            |
| Ca <sup>2+</sup>              |                 |                              |                               |                 |                              |                |                  | 1                |

Kết quả cho thấy ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tương quan nghịch và có hệ số tương quan gần nhất với độ pH, điều này cho thấy ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> có khả năng là nguyên nhân gây mưa axit tại địa phương này. Ngoài ra, có sự tương quan thuận Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> và Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> với hệ số tương quan đều cao hơn 0,9. Điều này cho thấy, pH ở Khánh Hòa chịu tác động đáng kể của mưa đại dương và bụi có nguồn gốc đá vôi (CaSO<sub>4</sub>).

3.2.2. Các thành phần làm thay đổi giá trị pH nước mưa

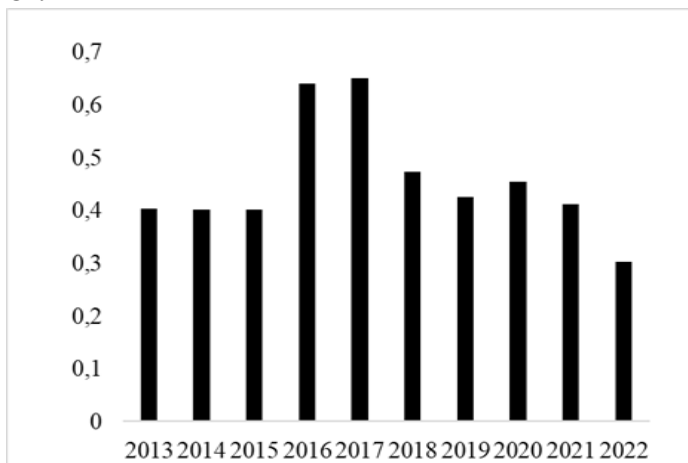
Nồng độ các ion chính được thể hiện trong hình 2. Kết quả cho thấy, nồng độ ion  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  chiếm tỷ trọng lớn, trong đó, ion  $Cl^-$  chiếm tỷ trọng lớn nhất và duy trì ở mức 35-45% trong giai đoạn 2016-2022, điều này thể hiện sự ảnh hưởng của nước biển đến hàm lượng các ion trong nước mưa.

Hàm lượng  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  tương đối cao trong nước mưa liên quan đến phát thải của các hoạt động sản xuất công nghiệp, sử dụng nhiên liệu hóa thạch, hoạt động của các phương tiện tham gia giao thông.



Hình 2. Tỷ lệ các ion trong nước mưa giai đoạn 2013-2022 tại tỉnh Khánh Hòa.

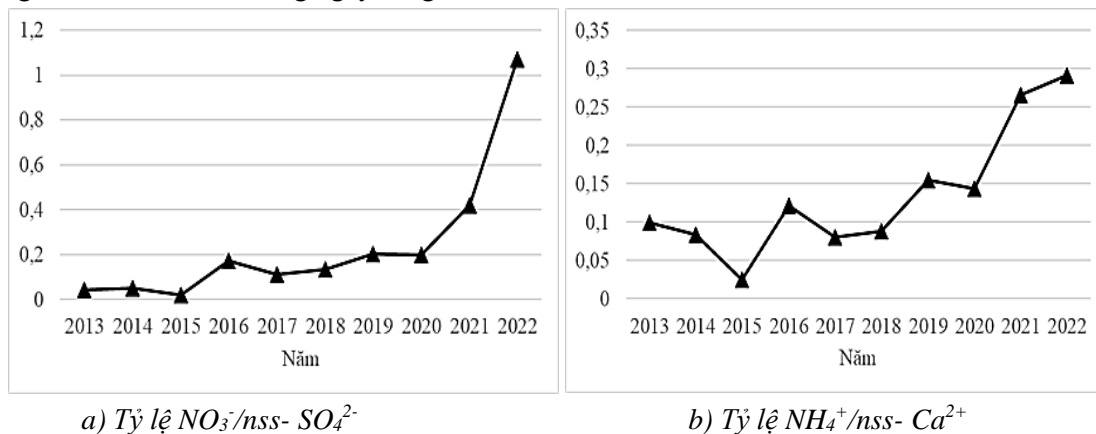
Ngoài việc xác định theo pH, cũng có thể xem xét đại lượng khác để nhận biết dấu hiệu mưa axit như tỷ lệ  $T = (NH_4^+ + nss-Ca^{2+}) / (NO_3^- + nss-SO_4^{2-})$ . Hình 3 cho thấy, năm 2016-2017 tỷ lệ T cao nhất và thực tế trong hai năm đó tần suất mưa axit cũng rất thấp. Nhìn chung tỷ lệ này nhỏ hơn 1 cho thấy nồng độ các cation  $NH_4^+$  và  $Ca^{2+}$  không đủ để trung hòa các anion  $NO_3^-$  và  $SO_4^{2-}$  trong nước mưa, do đó, nguy cơ xuất hiện mưa axit vẫn hiện hữu.



Hình 3. Tỷ lệ  $(NH_4^+ + nss-Ca^{2+}) / (NO_3^- + nss-SO_4^{2-})$ .

Để nhận định ion chính gây mưa axit và trung hòa axit, có thể xem xét đến tỷ lệ  $NO_3^- / nss-SO_4^{2-}$  và  $NH_4^+ / nss-Ca^{2+}$  như hình 4. Kết quả cho thấy, tỷ lệ này trong 10 năm qua đều nhỏ hơn 1 (ngoại trừ năm 2022 tỷ lệ  $NO_3^- / nss-SO_4^{2-} > 1$ ), cho thấy ion chính gây mưa axit là ion  $SO_4^{2-}$  và ion chính trung hòa axit là ion  $Ca^{2+}$ . Kết quả các thành phần gây mưa axit và trung hòa axit cũng tương đồng với một số nghiên cứu trước đây ở một số vùng như Hòa Bình [8], Lạng Sơn [9], tuy nhiên, có sự khác biệt về ion chính trung hòa với một số vùng như các trạm Hà Đông, Bắc Quang, Yên Bái [9].

Ion  $\text{SO}_4^{2-}$  chiếm tỷ trọng rất cao ở giai đoạn 2013-2015 nhưng từ 2016 đến năm 2022 thì tỷ trọng đã giảm đi rõ rệt, đồng thời tỷ trọng của ion  $\text{NO}_3^-$  đang có xu hướng tăng, đặc biệt là năm 2022 dẫn tới tỷ lệ  $\text{NO}_3^-/\text{nss- SO}_4^{2-}$  đang có xu hướng tăng lên rõ rệt (hình 4a). Điều này cho thấy, thành phần gây mưa axit chính đang chuyển từ ion  $\text{SO}_4^{2-}$  sang ion  $\text{NO}_3^-$ . Hình 4b cũng cho thấy tỷ lệ  $\text{NH}_4^+/\text{nss- Ca}^{2+}$  ở mức nhỏ 0,3 nhưng đang có xu hướng tăng dần theo các năm, cho thấy vai trò trung hòa của ion  $\text{NH}_4^+$  đang ngày càng lớn.



a) Tỷ lệ  $\text{NO}_3^-/\text{nss- SO}_4^{2-}$

b) Tỷ lệ  $\text{NH}_4^+/\text{nss- Ca}^{2+}$

Hình 4. Tỷ lệ các ion chính gây mưa axit và trung hòa axit.

#### 4. KẾT LUẬN

Kết quả từ dữ liệu quan trắc từ các trận mưa cho thấy, tần suất có mưa axit tại Khánh Hòa đang có xu hướng thấp trong những năm gần đây. Thống kê cũng cho thấy, tần suất xuất hiện mưa axit thường vào mùa mưa cuối năm. Ion gây mưa axit chủ yếu vẫn là  $\text{SO}_4^{2-}$  nhưng có xu hướng đang bị  $\text{NO}_3^-$  thay thế vai trò chính, ion đóng vai trò chính trung hòa axit trong mưa là  $\text{Ca}^{2+}$ . Mặc dù dữ liệu giá trị pH thấp trong vài năm gần đây, tuy nhiên tỷ lệ  $(\text{NH}_4^+ + \text{nss- Ca}^{2+})/(\text{NO}_3^- + \text{nss- SO}_4^{2-})$  còn thấp hơn 1, do đó, vẫn có nguy cơ xuất hiện mưa axit ở tỉnh này.

**Lời cảm ơn:** Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí từ Hợp đồng nghiên cứu khoa học và phát triển công nghệ số 216/2023/HĐKHCN của Viện Nhiệt đới môi trường và sự giúp đỡ về ý tưởng khoa học của PGS.TS Lê Anh Kiên.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Visgilio G.R and M.W Diana, "Acid in the environment. Lesson learned and future prospect"s, Springer Science + Bussiness Media, LLC, USA, 332p, (2007).
- [2]. Dương Hồng Sơn, Trần Thị Diệu Hằng, *Mưa axit trên thế giới và Việt Nam*. Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật, (2012).
- [3]. D. W. Schindler, "Effects of acid rain on freshwater ecosystems.," *Science*, vol. 239, no. 4836. pp. 149–157, (1988), doi: 10.1126/science.239.4836.149.
- [4]. H. Mohajan, "Acid Rain is a Local Environment Pollution but Global Concern," *Open Sci. J. Anal. Chem.*, vol. 3, no. 6, pp. 47–55, (2018).
- [5]. EANET, "Technical Manual for Wet Deposition Monitoring in East Asia," *Measurement*, no. March. Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET), p. 74, (2000).
- [6]. EANET, "Data Report".
- [7]. Trần Tuấn Việt, Lê Thị Thùy Nguyên. "Diễn biến mưa axit tại khu vực Quảng Ngãi giai đoạn 2012-2021." Hội thảo khoa học quốc gia về khí tượng, thủy văn, môi trường và biến đổi khí hậu lần thứ XXV.
- [8]. Phạm, Thị Thu Hà, et al. "Đánh giá diễn biến mưa axit ở tỉnh Hòa Bình giai đoạn 2000-2014." *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences* 32.1S (2016).

- [9]. Nguyễn, Hồng Khánh. "Đánh giá diễn biến và phân tích nguồn gốc bản chất hóa học nước mưa từ Ninh Bình trở ra." VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology 20.2 (2004).

#### ABSTRACT

##### **Research on acid rain developments in Khanh Hoa province in the period 2013-2022**

*The paper presented the results and analysis of acid rain parameters within 10 years from 2013 to 2022 in Khanh Hoa province. The results showed that, over 10 years, the number of the rains in Khanh Hoa tended to increase gradually from 2014-2022, the rate of acid rain was quite high in the periods from 2013 to 2015 and from 2018 to 2019. However, in recent years this rate has been very low. Surveying the number of the rains by month showed that the number of the rains and the frequency of acid rain fall in the last months of the year. The analysis of the concentration of ions in rainwater showed that  $SO_4^{2-}$  ion was the main component causing acid rain,  $Ca^{2+}$  ion was the main acid neutralizing component, and the risk of acid rain is still high.*

**Keywords:** Acid rain; Acid rain rate; pH.