

Nghiên cứu phương pháp xác định methyl thủy ngân và thủy ngân tổng số trong bùn đáy kênh rạch tại Thành phố Hồ Chí Minh

- Hoàng Thái Hiền
- Nguyễn Văn Đông

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 10 tháng 12 năm 2015, nhận đăng ngày 30 tháng 11 năm 2016)

TÓM TẮT

Methyl thủy ngân (MeHg) và thủy ngân tổng số (T-Hg) trong bùn lắng được nghiên cứu xác định bằng phương pháp sắc ký khí - huỳnh quang nguyên tử (GC-AFS) và quang phổ hấp thụ nguyên tử hóa hơi lạnh (CV-AAS). MeHg được ly trích bằng hỗn hợp $\text{HNO}_3/\text{KCl}/\text{CuSO}_4$ trong dichloromethane (DCM), ethyl hóa bằng $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ trong hexane. T-Hg trong mẫu bùn được trích và đánh giá bằng các phương pháp EPA 245,1; AOAC 971,21 và phương pháp đề nghị. Độ tin cậy của phương pháp phân tích MeHg được đánh giá thông qua chất chuẩn quốc tế chứng nhận CRM ERM-CC580. Độ tin cậy của phương pháp phân tích T-Hg được đánh giá thông qua mẫu chuẩn nội bộ và phương pháp thêm chuẩn

các chất $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, MeHgCl và phenyl thủy ngân acetate vào mẫu chuẩn nội bộ. Giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích MeHg và T-Hg trong bùn lắng lần lượt là 0,08 và 0,15 ng/g (tính theo Hg). Các phương pháp này đã được sử dụng phân tích MeHg và T-Hg trong 50 mẫu bùn lắng thu thập tại hệ thống kênh rạch và sông trên địa bàn thành phố Hồ Chí Minh. Hàm lượng MeHg và T-Hg trong các mẫu bùn lắng tương ứng 0,08–2,87 ng/g và 14–623 ng/g (tính theo trọng lượng khô). Tỷ lệ $[\text{MeHg}]/\Sigma[\text{Hg}]$ trong khoảng 0,1–2,3 %. Hàm lượng MeHg trong bùn có tương quan rõ ràng với hàm lượng Hg tổng số ($r=0,62$, $p=0,05$) và carbon hữu cơ tổng số ($r=0,67$, $p=0,05$).

Từ khóa: đầu dò huỳnh quang nguyên tử, methyl thủy ngân, quang phổ hấp thụ nguyên tử, sắc ký khí, thủy ngân tổng số và bùn lắng

MỞ ĐẦU

Thủy ngân nguyên tố và các hợp chất của nó có độc tính rất cao đối với sinh vật và con người. Trong tự nhiên, các hợp chất thủy ngân chủ yếu tồn tại trong các khoáng vật ở trạng thái “ngủ yên”. Tuy nhiên các hoạt động tự nhiên (núi lửa, cháy rừng...) và nhất là các hoạt động nhân sinh (khai khoáng, đốt nhiên liệu hóa thạch...) đã “kích hoạt” thủy ngân và đưa chúng đến với môi trường sống. Trong một số điều kiện tự nhiên nhất định, các hợp chất thủy ngân vô cơ chuyển hóa theo con đường sinh học và hóa học tạo thành methyl thủy ngân. Quá trình methyl hóa thủy ngân xảy ra ở pha bùn

lắng dưới sự tác động của các vi khuẩn khử sulfate và vi khuẩn khử sắt trong hệ tương tác rất phức tạp của các hợp chất chứa lưu huỳnh như hydrogen sulfite, sulfate, tổng carbon hữu cơ,... ở các điều kiện yếm khí [1, 2]. Khả năng tích lũy sinh học của MeHg vào các cá thể sinh vật sống thông qua chuỗi thức ăn có thể rất lớn ($\times 10^7$) [3]. Hàm lượng rất nhỏ methyl thủy ngân trong môi trường vì vậy cũng thu hút sự quan tâm rất lớn cho các nhà nghiên cứu môi trường và độc học. Khác với các nguyên tố kim loại nặng khác, thủy ngân và các hợp chất chứa thủy ngân do rất linh động, có hoạt

tính cao nên việc xử lý mẫu trong phân tích là rất khó khăn. Xử lý mẫu Hg trong bùn lắng bằng hệ kín, áp suất cao bằng bom Teflon hay lò vi sóng là tin cậy nhất. Xử lý mẫu bằng hệ hở sử dụng các chất oxy hóa mạnh và kiểm soát nhiệt độ chặt chẽ cũng được tiêu chuẩn hóa. Methyl thủy ngân trong bùn lắng được ly trích trong môi trường kiềm (KOH/MeOH) [4] hoặc trong môi trường acid ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KBr}/\text{CuSO}_4$) [5]. Các phương pháp phân tích thủy ngân tổng số trong bùn lắng được sử dụng phổ biến nhất là hóa hơi lạnh kết hợp quang phổ hấp thụ nguyên tử (CVAAS) [6], hoặc huỳnh quang nguyên tử (CVAFS) [7, 8], hoặc kết hợp quang phổ phát xạ ghép cặp cảm ứng cao tần (CV-ICPOES) [9] và khối phổ ghép cặp cảm ứng cao tần (ICPMS) [10]. Tồn tại trong mẫu ở hàm lượng rất thấp, MeHg thường được phân tích bằng sắc ký khí dùng các đầu dò bắt điện tử (ECD) [11], quang phổ phát xạ (AED) [12], AFS [13, 14], khối phổ (MS) [15] và ICPMS [16]. Tại Việt Nam, thủy ngân luôn là một tiêu chí không thể thiếu trong đánh giá ô nhiễm môi trường đối với kim loại nặng. Tuy nhiên nguyên tố này lại chưa xuất hiện nhiều trong các nghiên cứu về ô nhiễm kim loại nặng trong bùn lắng các nghiên cứu lâu nay. Trong một vài năm gần đây, ô nhiễm methyl thủy ngân trong môi trường tại Việt Nam đã xuất hiện rải rác trong một và công bố do sự hợp tác giữa các nhà nghiên cứu trong nước và các chuyên gia ngoài nước [17–19]. Tất cả mẫu phân tích methyl thủy ngân đều phải được gửi sang các phòng thí nghiệm đối tác ngoài Việt Nam. Chúng tôi nhận thấy các phương pháp xử lý mẫu bùn cho phân tích tổng Hg này hoặc là có sử dụng thiết bị chuyên dụng đắt tiền (lò vi sóng) hoặc hóa chất có hàm lượng Hg rất thấp vốn đắt tiền. Thiết bị phân tích methyl thủy ngân có độ nhạy cao phù hợp với mẫu bùn lắng như GC-ICPMS có chi phí đầu tư rất cao và hiện tại chưa có phòng thí nghiệm nào tại Việt Nam có trang bị thiết bị này.

Trong công bố này, chúng tôi trình bày các nghiên cứu về: *i.* Phương pháp xử lý mẫu phân tích

thủy ngân tổng số cải tiến sử dụng thiết bị xử lý mẫu đơn giản và các hóa chất cơ bản dễ tìm có độ tinh khiết phù hợp; *ii.* Phương pháp xử lý mẫu và phân tích methyl thủy ngân trong bùn lắng bằng phương pháp sắc ký khí kết hợp đầu dò huỳnh quang nguyên tử có độ nhạy cao; *iii.* Áp dụng phân tích methyl thủy ngân và tổng thủy ngân trong các mẫu bùn lắng thu thập từ các kênh rạch và sông trong địa bàn TP. Hồ Chí Minh.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất và thuốc thử

Tất cả dung dịch được chuẩn bị trong nước cất hai lần. HNO_3 (65-67 %), H_2SO_4 (98%), HClO_4 (70 %) *n*-hexane, CH_3HgCl (MeHgCl), $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, dichloromethane (DCM), tetrahydrofuran (THF), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KCl, CH_3COOH băng và CH_3COONa hạng tinh khiết phân tích từ hãng Merck. $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ mua từ hãng Sigma-Aldrich. Các khí Ar và N_2 đều hạng 99,999 % (v/v) mua từ Singapore Industrial Company. Chuẩn MeHgEt và Et_2Hg được điều chế bằng phản ứng ethyl hóa MeHgCl và Hg^{2+} với $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Các hợp chất này được kiểm tra độ tinh khiết bằng GC-AFS và chuẩn hóa bằng CV-AAS [20, 21].

Thiết bị

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AA 6300 (Shimadzu), đèn HCL Hg, thiết bị hóa hơi lạnh MHS-1 có bể vàng tự thiết kế. Máy GC 5890 (Agilent); buồng tiêm on-column, nhiệt độ buồng tiêm 200°C ; cột DB-1 (30m x 0,53 mm x 0,5 μm) (Supelco, USA), chương trình nhiệt:

60°C (1 phút) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{phút}}$ 120°C (1 phút) $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{phút}}$ 200°C (1 phút) đối với các hợp chất Hg ethyl hóa; đầu dò AFS (PS Analytical) hoạt động ở chế độ tối ưu [20] với lưu lượng khí “make up” là 120 mL Ar/phút và khí bảo vệ là 180 mL Ar/phút; hệ giao diện - lò nhiệt phân tự chế tạo [20, 21] và được giữ ở 520°C ; máy Vortex (IKA vortex Genius 3); máy pH (Schott Lab-850); ống ly tâm PE 50 mL (Isolab); kim tiêm 5 μL (SGE-Australia); các dụng cụ thủy tinh như: ống thủy tinh 40 mL, ống 20 mL, ống 1,5 mL có

septum lót Teflon, ống COD (Hach) nắp lót màng Teflon, ống ly tâm polypropylene (Isolab), pipet, beaker, bếp đun, bình cầu, ống sinh hàn và hệ thống hấp thu khí phân tích TOC...

Kiểm soát chất lượng hệ thống thiết bị

Kiểm tra hệ thống hàng ngày bằng mẫu chuẩn MeHgEt 1,5 pg/ μ L (mẫu QC). Mẫu QC được pha mỗi ngày; tiêm trước và xen kẽ giữa các mẫu và ngay trước khi kết thúc đo. Tín hiệu diện tích của peak MeHgEt được ghi nhận. Từ số liệu tiêm mẫu QC 20 ngày liên tiếp, xây dựng biểu đồ kiểm soát chất lượng (control chart) [21].

Phân tích Hg tổng số và các hợp chất alkyl thủy ngân

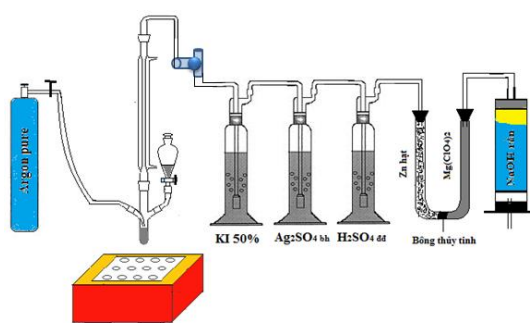
Hg tổng số: Các hợp chất Hg ở dạng Hg^{2+} được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thu nguyên tử kỹ thuật hóa hơi lạnh trên thiết bị MHS-1 có gắn bẫy vàng (Perkin Elmer) tại 253,7 nM. Điều kiện đo: chất khử $SnCl_2$, phương pháp đường chuẩn 5 điểm, kết quả phân tích tính trên 5 mẫu song song.

Hg nguyên dạng: Các hợp chất alkyl thủy ngân được tách trên GC và phát hiện trên đầu dò huỳnh quang nguyên tử. Định lượng các alkyl dựa vào tín hiệu diện tích peak và đường chuẩn của từng dạng.

Kiểm soát chất lượng (QC): độ tin cậy của thiết bị GC-AFS được đánh giá thông qua biểu đồ kiểm soát chất lượng và mẫu kiểm soát chất lượng đo giữa 10 lần tiêm mẫu. Độ tin cậy của quy trình phân tích được đánh giá qua mẫu CRM ERM-CC-580.

Phân tích tổng carbon hữu cơ (TOC) [22]

Cân chính xác khoảng 1 g mẫu cho vào ống pyrex 3 cổ. Thêm khoảng 1g $K_2Cr_2O_7$ rắn, tráng thành ống chứa mẫu bằng khoảng 5 mL nước cất, lắp ống sinh hàn và bình brom chứa 15 mL hỗn hợp $H_2SO_4:H_3PO_4$ (60:40). Thổi Ar (30 mL/phút) trong 5 phút để đuổi không khí. Mở khóa bình brom để thêm acid vào mẫu. Tiếp tục thổi khí, đun mẫu ở 190 °C trong 45 phút. Cân ống NaOH và ghi nhận độ chênh lệch khối lượng trước và sau khi đun mẫu (Hình 1). Mẫu chuẩn và mẫu blank (nước cất) được thực hiện tương tự.

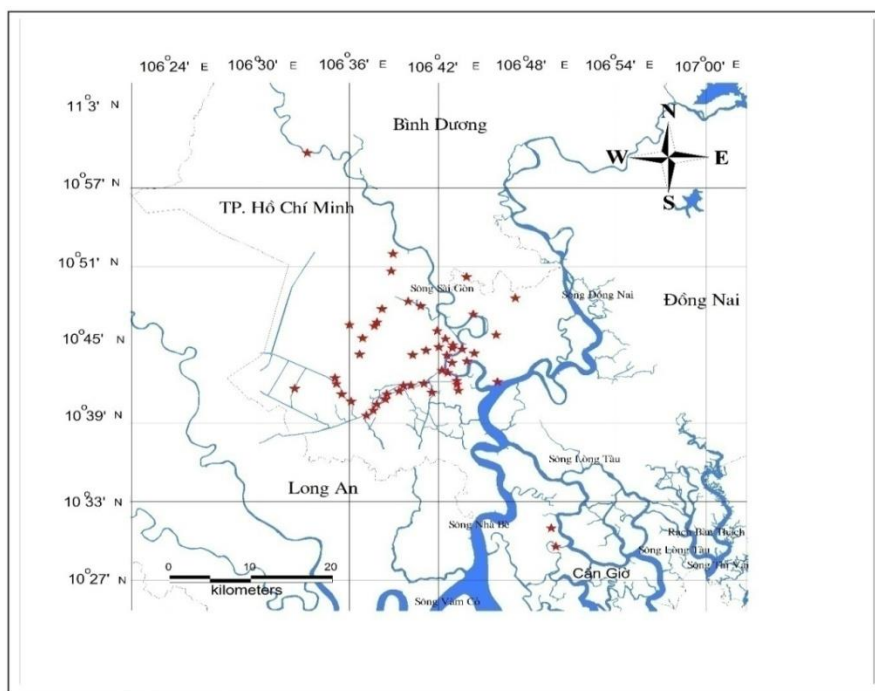


Hình 1. Hệ thống xử lý mẫu xác định TOC

Lấy mẫu

Mẫu bùn được lấy theo TCVN 6663-13[23]. 50 mẫu bùn lắng được lấy tại các vị trí khác nhau trên hệ thống kênh rạch thuộc địa bàn thành phố Hồ Chí Minh (Hình 2): sông Vàm Thuật, kênh Nhiêu Lộc-Thị Nghè, rạch Cầu Sơn - rạch Lăng, kênh Đồi- kênh Tẻ - rạch Bến Nghé, Cần Giờ và một số chi lưu nhỏ của các kênh rạch trên và sông Sài Gòn trên địa bàn thành phố. Việc lấy mẫu hiện

trường được thực hiện trong tháng 4 năm 2014. Khoảng 1 kg bùn lắng bề mặt (0–10 cm) được lấy bằng hệ thống gàu ngoạm chuyên dụng. Bùn được loại bỏ rác và các vật rắn thô và đựng trong chai thủy tinh. Tại phòng thí nghiệm, mẫu bùn được qua rây 2 mM, ly tâm tách bớt nước và được lưu trữ trong lọ thủy tinh ở -20 °C đến khi phân tích.



Hình 2. Bản đồ các vị trí lấy mẫu bùn lắng trên hệ thống kênh/rạch và sông tại Tp. HCM

Xử lý mẫu

Ly trích methyl thủy ngân

Cân chính xác khoảng 2 g ($\pm 0,001$) mẫu vào ống ly tâm polypropylene 50 mL, thêm 10 mL dung dịch hỗn hợp HNO_3 3M, KCl 0,01M và CuSO_4 0,1 M hoặc hỗn hợp KBr 1,26 M, H_2SO_4 0,9 M, CuSO_4 0,167 M. Đánh siêu âm 30 phút ở 55 °C. Ly tâm 5 phút tại 3000 vòng/phút, tách lấy pha nước. Lặp lại quá trình ly trích mẫu bằng 5 mL dung dịch hỗn hợp HNO_3 /KCl/ CuSO_4 . Gộp toàn bộ pha nước trong 2 lần ly trích vào ống thủy tinh 40 mL, thêm 3 mL DCM, vortex trong 30 giây, và tách lấy pha hữu cơ. Lặp lại quá trình chiết lỏng-lỏng 2 lần nữa và gộp tất cả pha hữu cơ vào ống thủy tinh 15 mL. Cho pha DCM qua ống SPE chứa 1 g Na_2SO_4 khan. Thêm 2 mL đệm và thổi khô DCM (dd A). Dd A sẵn sàng cho bước ethyl hóa bằng NaBEt_4 .

Ethyl hóa

Thêm 1 mL hexane và 40 μL NaBEt_4 25 % vào dd A trong ống COD 15 mL. Đậy nắp và

vortex trong 20 phút, ly tâm 3000 vòng/phút trong 5 phút. Chuyển pha hexane vào lọ đựng mẫu 1,5 mL và bảo quản ở -10 °C đến khi phân tích bằng GC-AFS.

Xử lý mẫu phân tích Hg tổng số

EPA 245,5 [24]: cân 0,5–1 g ($\pm 0,0001$ g) mẫu bùn lắng đã đồng nhất vào vial 40 mL có nắp silicone/Teflon, thêm 6 mL H_2SO_4 đđ, 3 mL HNO_3 đđ, lắc đều. Thêm 10 mL dung dịch KMnO_4 6 %, lắc đều. Nếu màu tím không bền, tiếp tục thêm từng 1 mL KMnO_4 6 % cho đến khi màu tím bền trong 15 phút. Thêm 4 mL $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 6 %, lắc đều, đậy erlen bằng mặt kính đồng hồ. Cho erlen vào bể đun cách thủy đang ở nhiệt độ 95 °C, đun trong 1 giờ, để nguội. Thêm $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ 6 % thật chậm và lắc đều cho đến khi MnO_2 vừa tan hết. Ly tâm, rửa cặn 3 lần, tách bỏ cặn rắn, định mức 50 mL. Phân dung dịch xác định hàm lượng thủy ngân tổng số bằng CV–Amalgam–AAS.

AOAC 971.21 [25]: cân 0,5–1g ($\pm 0,0001$ g) bùn lắng vào ống Kjeldahl, thêm 10 mL hỗn hợp HNO_3 : H_2SO_4 (7:3), đậy kín nắp và đun ở 80 °C

trong 2 h. Thêm 2 mL HClO_4 đđ, đun ở 180°C đến khi cạn màu trắng (1 h). Đun ở 280°C đến bốc khói trắng. Chuyển toàn bộ mẫu vào ống ly tâm. Ly tâm, tách lấy phần dung dịch, rửa cạn 3 lần, mỗi lần với 5 mL nước, gộp phần dung dịch vào bình định mức 50 mL. Bảo quản ở 4°C đến khi phân tích bằng CV-Amalgam-AAS.

Quy trình cải tiến: cân 0,5 – 1 g ($\pm 0,0001\text{g}$) bùn lắng vào vial 40 mL có nắp silicone/Teflon, thêm 10 mL hỗn hợp HNO_3 : H_2SO_4 (7:3), đậy kín nắp và đun ở 60 – 180°C (1 h). Thêm 2 mL HClO_4 đđ, đun ở 180°C (1 h). Mở nắp, đun ở 280°C đến bốc khói trắng (45 phút). Ly tâm, tách lấy phần dung dịch, rửa cạn 3 lần, mỗi lần với 5 mL nước, gộp phần dung dịch vào bình định mức 50 mL. Bảo quản ở 4°C đến khi phân tích bằng CV-Amalgam-AAS.

Xử lý số liệu

Dữ liệu phân tích được xử lý và biểu diễn dựa trên phần mềm Excel 2013 và Mapinfor.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kiểm soát chất lượng hệ thống thiết bị phân tích

Thiết bị phân tích MeHg là hệ thống GC-AFS dựa trên hệ GC Agilent 5890 và đầu dò huỳnh quang PS Analytical được thiết kế lại. Các thông số vận hành của hệ thống này để phân tích MeHg như thời gian lưu, độ nhạy và độ ổn định ngắn hạn và dài hạn... đã được khảo sát, tối ưu và công bố trước đây [20, 21].

Khoảng tuyến tính đường chuẩn, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

Methyl thủy ngân-MeHg(Et): khoảng tuyến tính của MeHgEt là 1-14 pg, hệ số tương quan R là 0,9997. Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp được đánh giá qua sự biến động về nồng độ MeHg của 11 lần phân tích song song mẫu bùn lắng chứa MeHg nồng độ thấp (do thêm vào). Trong nghiên cứu này, MDL

và MQL của MeHg đối với mẫu bùn lắng lần lượt là 0,080 và 0,27 ng/g (tính theo Hg).

Thủy ngân tổng số: khoảng tuyến tính của đường chuẩn là 1–15 ng, hệ số tương quan R là 0,9998. MDL và MQL, được đánh giá tương tự như đối với MeHg trên mẫu bùn lắng chứa Hg nồng độ thấp, lần lượt là 0,15 ng/g và 0,24 ng/g (tính theo Hg).

Tối ưu hóa phương pháp xử lý mẫu

Xử lý mẫu phân tích tổng Hg

Phương pháp tiêu chuẩn xử lý mẫu phân tích Hg tổng số trong bùn lắng thường dùng hiện nay là EPA 245,5. Phương pháp này sử dụng $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ phối hợp với KMnO_4 để phân hủy triệt để các chất hữu cơ, tiếp theo là dùng NH_2OH để loại bỏ MnO_2 trước khi phân tích. Các hóa chất này ở dạng rắn rất khó tinh chế loại bỏ Hg nên thực tế là nguồn nhiễm bản Hg rất đáng kể. Đề tài này sử dụng phương pháp xử lý mẫu AOAC 971,21 vốn dùng cho mẫu thực phẩm, được nghiên cứu điều chỉnh cho phù hợp với mẫu bùn lắng. Các acid H_2SO_4 , HClO_4 , và HNO_3 có độ tinh khiết cao để tìm hoặc để tinh chế nên nhiễm bản hóa chất khá thấp. Trái với bản khoản ban đầu về sự mất mẫu Hg dễ bay hơi, nghiên cứu này cho thấy giai đoạn đun mẫu sơ bộ ở nhiệt độ thấp (60°C , 1 h) để ngăn mất mát Hg trong AOAC 971.21 là không cần thiết, ngay cả ở các nhiệt độ 90 hay 180°C cũng không gây mất mát Hg. Điều này làm đơn giản hóa quy trình và giúp rút ngắn thời gian xử lý mẫu.

Việc đánh giá hiệu quả của phương pháp phân tích Hg tổng số được thực hiện dựa trên các dạng thủy ngân khác nhau: Hg^{2+} , methyl thủy ngân chloride (MeHgCl) và phenyl thủy ngân acetate (PhHgAc) thêm ở các nồng độ khác nhau vào nền mẫu bùn lắng. Kết quả khảo sát (Bảng 1) cho thấy ở những mức nồng độ thấp (ppm-ppb), thường gặp trong các mẫu bùn thực tế, hiệu suất của phương pháp xử lý mẫu là gần như hoàn hảo (gần 100 %), hoàn toàn phù hợp với các tiêu chí đánh giá hiện hành (60-115 % ở các nồng độ ppm-ppb) [26].

Bảng 1. Hiệu quả của các phương pháp xử lý mẫu tiêu chuẩn và so với phương pháp đề xuất

Phương pháp xử lý mẫu	Hóa chất	Điều kiện	Mẫu bùn lắng chuẩn (ng/g)
EPA Method 245.5	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , K ₂ S ₂ O ₈ , KMnO ₄ , NH ₂ OH	95 °C (2 h)	85,8 ± 1,2
AOAC 971.21	H ₂ SO ₄ , HClO ₄ , HNO ₃	60–90 °C (1 h), 200–300 °C (1 h),	84,1 ± 1,6
Nghiên cứu này	H ₂ SO ₄ , HClO ₄ , HNO ₃	60/90/180 (1 h) 180–300 °C (1-2 h)	86,1 ± 0,7

Bảng 2. Hiệu suất thu hồi của phương pháp xử lý mẫu đề xuất phân tích Hg tổng số

C _{Hg thêm} (ng/g)/ dạng Hg _{thêm}	Hiệu suất thu hồi (%)		
	Hg ²⁺	MeHgCl	PhHgAc
100	99,5 – 101,2	100,5 – 102,3	98,89 – 100,95
200	98,9 – 101,2	99,2 – 100,7	103,5 – 104,0
400	101,7 – 103,8	100,5 – 100,9	103,7 – 10,5

Xử lý mẫu phân tích MeHg

Hỗn hợp thuốc thử KBr/H₂SO₄/CuSO₄ được sử dụng rất phổ biến hiện nay đã chứng tỏ hiệu quả rất cao đối với các mẫu bùn lắng có TOC thấp. Tuy nhiên đối với những mẫu có TOC cao, hỗn hợp này ly trích MeHg không hoàn toàn (xem Bảng 3). Trong khi đó hỗn hợp KCl/HNO₃/CuSO₄ ly trích khá hiệu quả MeHg trong cả những mẫu có TOC thấp và cao. Điều này cho thấy HNO₃ có vai trò lớn đối với nền mẫu nhiều hữu cơ hỗ trợ thêm cho

hệ trích ly giải phóng MeHg khỏi nền mẫu. Kết quả nghiên cứu (Bảng 3) cũng cho thấy quá trình tạo ethyl hóa MeHg là ổn định và hiệu quả trong các mẫu đã ly trích từ các nền mẫu khác nhau. Như vậy hỗn hợp trích ly KCl/HNO₃/CuSO₄ phù hợp tốt hơn KBr/H₂SO₄/CuSO₄ trong việc ly trích MeHg từ các mẫu bùn lắng tại có hàm lượng TOC khác nhau và được áp dụng trong phân tích MeHg trong bùn lắng.

Bảng 3. Hiệu suất thu hồi của phương pháp xử lý mẫu phân tích MeHg trong nước sạch và bùn lắng

Mẫu	Hiệu suất (%) (n=3)					
	KCl/HNO ₃ /CuSO ₄			KBr/H ₂ SO ₄ /CuSO ₄		
	Nền nước cất	Mẫu có TOC thấp	Mẫu có TOC cao	Nền nước cất	Mẫu có TOC thấp	Mẫu có TOC cao
0,5 ppb	94,90 ± 0,28	85,10 ± 1,80	85,80 ± 2,10	97,00±3,80	99,80 ± 3,90	67,40 ±1,80
1 ppb	95,00 ± 2,00	84,93 ± 0,89	86,09 ± 0,36	97,00±4,80	102,30 ± 1,90	66,20 ±3,60
2 ppb	91,80 ± 1,70	86,13 ± 0,81	85,19 ± 0,83	96,80±1,10	97,72 ± 0,96	63,20 ±1,10
Ethyl hóa	95,61± 0,25					

Đánh giá bằng mẫu chuẩn chứng nhận

Bảng 4. Kết quả phân tích MeHg trong vật liệu chuẩn có chứng nhận dùng hai hệ ly trích khác nhau

Mẫu	Giá trị chứng nhận ($\mu\text{gMeHg/kg}$)	KCl/HNO ₃ /CuSO ₄ ($\mu\text{gMeHg/kg}$)	KBr/H ₂ SO ₄ /CuSO ₄ ($\mu\text{gMeHg/kg}$)
ERM [®] -CC580	75 $\pm$ 4	75,60 $\pm$ 2,80	56,30 $\pm$ 3,80

Đánh giá khách quan hiệu quả các dung dịch trích ly được thực hiện trên mẫu chuẩn quốc tế có chứng nhận ERM[®]-CC580. Đây là mẫu bùn lắng có hàm lượng TOC khá cao (6 %) và tổng S 0,24 %. Kết quả (Bảng 4) cho thấy dung dịch trích ly KBr/H₂SO₄/CuSO₄ không hiệu quả chỉ ly trích được gần 75 % MeHg trong khi hỗn hợp KCl/HNO₃/CuSO₄ ly trích hoàn toàn MeHg trong một nền mẫu phức tạp (TOC và tổng S cao) như ERM[®]-CC580.

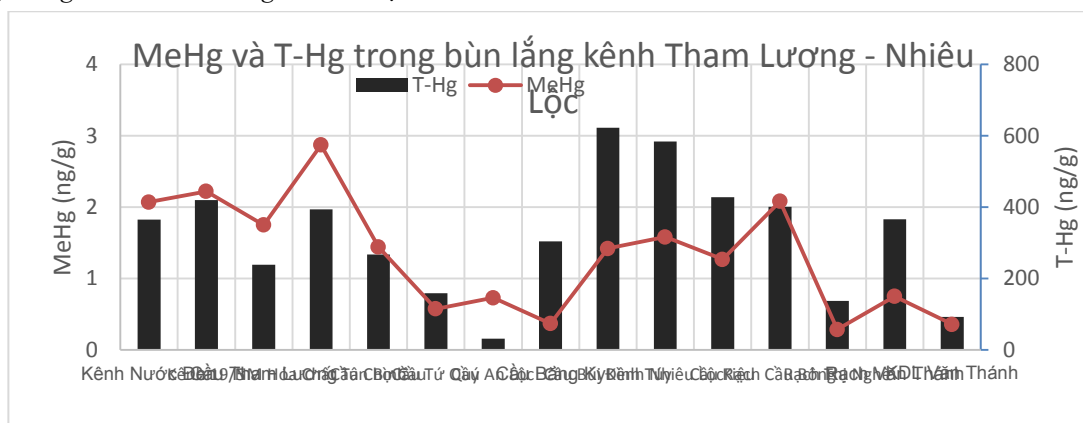
Thủy ngân tổng số trong bùn lắng kênh rạch và sông TP. Hồ Chí Minh

Kết quả phân tích methyl thủy ngân và thủy ngân tổng số trong 50 mẫu bùn lắng kênh rạch và sông tại thành phố Hồ Chí Minh được trình bày trong bảng.

Ô nhiễm thủy ngân trong bùn lắng ở Tp. Hồ Chí Minh (14–623 ng/g) thấp hơn các nước trong khu vực Nhìn chung hàm lượng MeHg trong bùn lắng chỉ chiếm khoảng 1–2 % so với T-Hg ngoại trừ vị trí Cầu An Lộc và cầu Gò Dưa.

Hệ thống kênh Tham Lương – Nhiêu Lộc

Dọc các kênh Tham Lương và Nhiêu Lộc tồn tại nhiều cơ sở sản xuất công nghiệp vừa và nhỏ nên thường không có hệ thống xử lý nước thải. Ở những địa điểm ít chịu ảnh hưởng của thủy triều, sự sa lắng các hợp chất thủy ngân đi kèm với của bùn diễn ra đáng kể hơn, thí dụ các địa điểm lấy mẫu tại kênh nước đen, kênh 19/5, cầu Tham Lương và nhà máy Hóa Chất Tân Bình cho hàm lượng tổng Hg rất cao. Càng về gần sông lớn, dòng chảy tại các kênh này càng mạnh và hàm lượng tổng Hg giảm dần. Điều này cũng đúng với các kênh rạch ở khu vực Bình Thạnh, tuy gần sông lớn nhưng dòng chảy không mạnh, hàm lượng tổng thủy ngân rất cao. Nguồn phát thải các hợp chất Hg trên kênh Tham Lương có lẽ chủ yếu từ các hoạt động công nghiệp và một phần nhỏ hơn từ sinh hoạt do các khu dân cư ở khu vực này mới phát triển trong khoảng vài chục năm nay. Trong khi đó dọc kênh Nhiêu Lộc và Rạch Lăng/Cầu Sơn, nguồn phát thải chủ yếu có thể là do các sinh hoạt nhiều hơn do cư dân vùng này sinh sống ở mật độ cao hơn và lâu đời hơn.

**Hình 3.** Hàm lượng MeHg và T-Hg trong bùn lắng hệ thống kênh Tham Lương – Nhiêu Lộc

Hệ thống kênh Đôi – kênh Tê

Xu hướng nhiễm bẩn các hợp chất thủy ngân khá rõ trên các tuyến kênh rạch của hệ thống Kênh Tê/Kênh Đôi. Ở vùng đầu nguồn, do cư dân còn thưa, các hoạt động nông nghiệp là chủ yếu nên hàm lượng Hg trong bùn lắng tương đối thấp. Càng gần khu đô thị, ô nhiễm Hg càng tăng và xu hướng ô nhiễm giảm dần do ảnh hưởng của dòng chảy đối với những địa điểm gần sông Sài Gòn.

Các địa điểm khác

Các vị trí khảo sát trình bày trong Hình 2 bao gồm các kênh rạch không thuộc các hệ thống kênh chính Tham Lương–Nhiều Lợc–kênh Tê–kênh Đôi bao gồm:

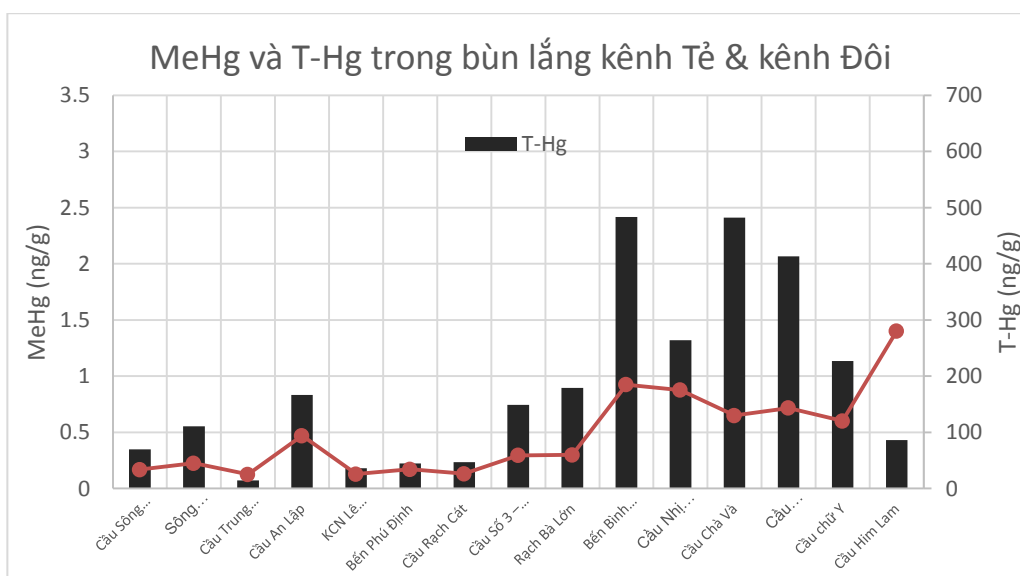
Sông Sài Gòn (Củ Chi, cầu Rạch Tra, Tân Cảng, Cảng Sài Gòn): hàm lượng MeHg và T-Hg trong bùn lắng tại các khu vực này tăng dần theo tần suất hoạt động sinh hoạt và công nghiệp của thành phố. Ngoại trừ khu vực Củ Chi mức độ đối lưu của dòng chảy và mức độ pha loãng của bùn tương đối thấp nên hàm lượng T-Hg trong bùn cao

hơn nhiều so với các điểm khác và xấp xỉ mức ô nhiễm Hg trong kênh rạch nội đô.

Các cửa ngõ thông ra sông lớn (cầu Gò Dưa, cầu Rạch Chiếc, cầu Móng, Cầu Tân Thuận, An Lợi Đông, Rạch Kỳ Hà) có sự đối lưu của dòng chảy rất cao, đa phần các điểm lấy mẫu không gần các khu dân cư cũng như khu công nghiệp nên hàm lượng các hợp chất Hg trong bùn lắng khá thấp.

Các nhánh kênh phụ nằm xa kênh chính (cầu Dừa, rạch cầu Cống, cầu Ông Tranh, cầu Lý Phục Man, hồ Tân Mỹ): do xa sông chính nên mức độ đối lưu của dòng chảy kém hơn, các hợp chất Hg do phát thải từ các hoạt động dân sinh và công nghiệp bồi lắng tại chỗ nên có hàm lượng khá cao.

2 khu công nghiệp lớn của thành phố (KCN Vĩnh Lộc, KCN Linh Trung và hồ lắng kênh Ba Bò): hàm lượng các hợp chất Hg trong bùn ở các khu vực này nằm ở mức thấp. Đặc biệt là hồ lắng kênh Ba Bò vốn là nơi nổi tiếng về ô nhiễm công nghiệp tuy nhiên hàm lượng các hợp chất Hg lại rất thấp.

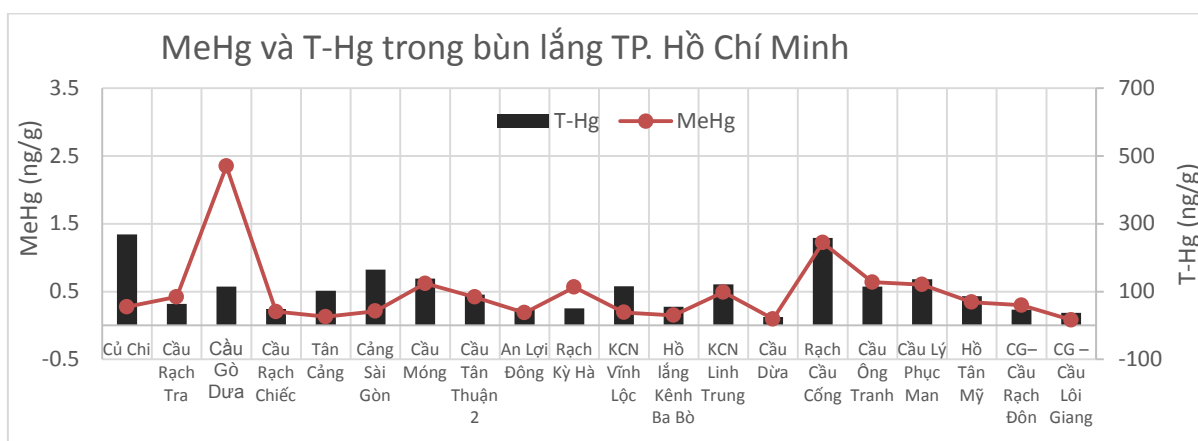


Hình 4. Hàm lượng MeHg và T-Hg trong bùn lắng hệ thống kênh Đôi – kênh Tê

Các kênh cách xa hoạt động công nghiệp hay dân sinh (cầu Rạch Đôn và cầu Lôi Giang, Cần Giò) có hàm lượng các hợp chất Hg rất thấp. Hai địa điểm này nằm trong khu sinh quyển Cần Giò, không có dân cư sinh sống và không có bất kỳ khu công nghiệp nào lân cận. Có thể xem khu vực này không ô nhiễm các hợp chất thủy ngân.

Nhìn chung các mẫu bùn lắng thu được tại các

vị trí này thường có hàm lượng Hg tương đối thấp ngoại trừ vị trí Cù Chi và Rạch Cầu Cống là nơi ít chịu ảnh hưởng của thủy triều, dòng nước chảy không mạnh nên bùn lắng nhiều hơn. Bùn lắng tại kênh rạch ít có các hoạt động dân sinh và gần sông lớn, dòng chảy nhiều (cầu rạch Chiếc, An Lợi Đông, rạch Kỳ Hà, cầu Dừa, Cần Giò) ít nhiễm Hg nhất.

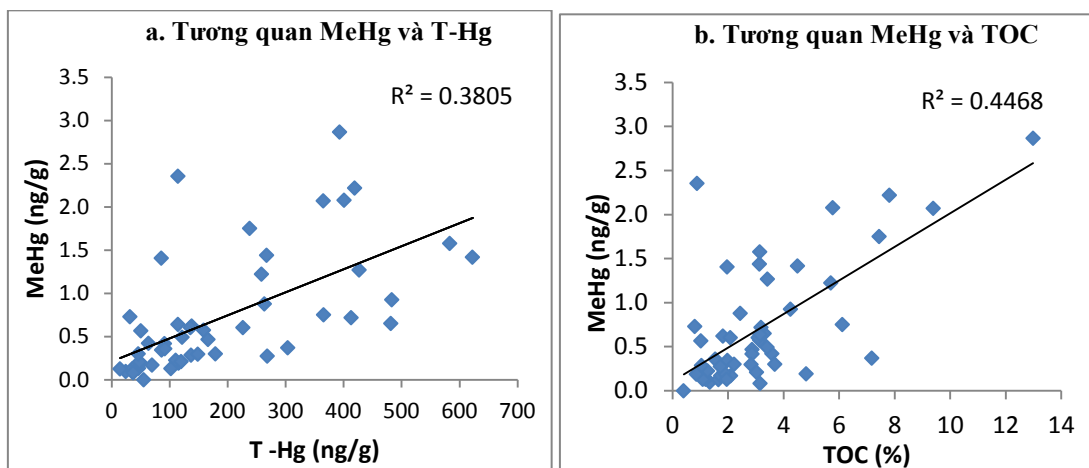


Hình 5. Hàm lượng MeHg và T-Hg trong bùn lắng hệ thống kênh phụ, ngoại vi TP. HCM và sông Sài Gòn

Methyl thủy ngân trong bùn lắng kênh rạch và sông Tp. Hồ Chí Minh

Kết quả tổng thể (Bảng 5) cho thấy hàm lượng MeHg trong bùn lắng chỉ chiếm khoảng 1–2 % so với T-Hg ngoại trừ vị trí Cầu An Lộc và cầu Gò Dừa. Mức hàm lượng này được xem là bình thường so với các nơi trên thế giới [27, 28]. Tương quan giữa MeHg với T-Hg và MeHg–TOC (Hình 6) tương đối chặt chẽ ($r_{\text{Pearson}} = 0,62$ và $0,69$; $p=0,05$, $n=50$), cho thấy hàm lượng MeHg trong bùn lắng tỷ lệ với hàm lượng Hg tổng số và hàm lượng tổng các hợp chất carbon hữu cơ. Hàm

lượng MeHg trong mẫu thực ra là phản ánh cân bằng của quá trình methyl hóa và demethyl hóa của các hợp chất thủy ngân trong mẫu đó. Các quá trình này phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố khác nhau như nhiệt độ, chế độ nắng, trạng thái yếm khí/hiếu khí của mẫu, hàm lượng các hợp chất carbon lưu huỳnh.... Các tương quan này đã phản ánh một bức tranh chung về ảnh hưởng của sự methyl hóa/demethyl hóa của các hợp chất Hg trong mẫu bùn lắng trên một địa bàn lấy mẫu rộng, chế độ thủy văn, đặc tính nguồn phát thải của mỗi địa điểm lấy mẫu khác nhau tại TP. Hồ Chí Minh.

**Bảng 5.** Hàm lượng MeHg và T-Hg (ng/g) trong bùn lắng kênh rạch thành phố Hồ Chí Minh

STT	TÊN ĐỊA ĐIỂM	TỌA ĐỘ	ORP (mV)	THg (ng/g)	MeHg (ng/g)	TOC (%)
1	KCN Vĩnh Lộc	10°49'34.3"N 106°36'00.6"E	-238	115,77	0,191	4,81
2	Kênh 19/5	10°48'33.0"N 106°36'53.5"E	-205	419,35	2,22	7,81
3	Cầu Tham Lương	10°49'29.4"N 106°37'40.8"E	-182	238,52	1,75	7,44
4	NM Hóa Chất Tân Bình	10°49'46.1"N 106°37'51.9"E	-290	393,57	2,87	12,99
5	Cầu Chợ Cầu	10°50'47.3"N 106°38'12.4"E	-230	267,46	1,44	3,13
6	Cầu Tứ Quý	10°51'22.4"N 106°39'57.5"E	-290	158,84	0,574	3,14
7	Cầu An Lộc	10°51'02.2"N 106°40'48.0"E	-201	31,59	0,728	0,80
8	Cầu Dừa	10°53'41.0"N 106°38'49.0"E	-240	24,90	0,096	1,34
9	Cầu Rạch Tra	10°55'09.1"N 106°38'56.2"E	-17	63,73	0,420	3,58
10	Cầu Bông Kỵ – Rạch Lãng	10°49'06.0"N 106°41'55.1"E	-250	303,87	0,368	7,18
11	Cầu Bùi Đình Túy – Rạch Bến Bồi	10°48'29.8"N 106°42'27.9"E	-280	622,66	1,42	4,50
12	Cầu Gò Dưa, Kha Vạn Cân	10°50'23.2"N 106°44'20.3"E	-	114,53	2,35	0,88
13	Cầu Rạch Chiếc	10°48'48.3"N 106°45'52.8"E	-151	48,48	0,204	1,85
14	Tân Cảng	10°47'42.21"N 106°43'35.26"E	-	102,39	0,128	1,95
15	Kênh Nước Đen	10°47'18.7"N 106°36'41.4"E	-305	365,17	2,070	9,39
16	Cầu Sông Chùa	10°45'30.5"N 106°35'02.4"E	-250	69,89	0,168	2,09
17	Giao Sông Chùa – Rạch Nước Lên	10°45'03.8"N 106°35'07.9"E	-318	110,64	0,225	1,26
18	Cầu Trung Tâm	10°44'15.8"N 106°35'29.9"E	-233	14,70	0,125	1,65
19	Cầu An Lập	10°43'42.3"N 106°36'07.0"E	-350	166,62	0,470	2,87
20	KCN Lê Minh Xuân	10°44'40.9"N 106°32'19.3"E	-270	36,08	0,128	1,19
21	Kênh Nhiêu Lộc –Trần Văn Đang	10°47'16.1"N 106°40'15.9"E	-173	583,35	1,580	3,14
22	Cầu Kiệu – rạch Cầu Kiệu	10°47'36.7"N 106°41'09.7"E	-208	427,25	1,267	3,42
23	278 Nguyễn Xuân Ôn, Rạch Cầu Bông	10°47'52.4"N 106°42'01.1"E	-140	401,08	2,080	5,77
24	Giao rạch Thị Nghè – sông SG	10°47'14.8"N 106°42'33.5"E	-183	137,09	0,285	1,04

25	Rạch Văn Thánh Đường Điện Biên Phủ	10°48'01.8"N 106°42'58.7"E	-123	365,75	0,749	6,12
26	Khu du lịch Văn Thánh	10°47'48.0"N 106°42'56.1"E	-182	91,76	0,357	1,54
27	Bến Phú Định – Kênh Đồi	10°42'38.1"N 106°37'09.2"E	-218	44,77	0,171	1,74
28	Cầu Rạch Cát	10°43'02.5"N 106°37'36.5"E	-237	46,79	0,131	1,09
29	Cầu Số 3 – Mễ Cốc	10°43'30.0"N 106°37'51.3"E	-283	148,63	0,295	2,83
30	Cầu Bà Tăng, rạch Bà Lớn	10°43'52.5"N 106°38'25.7"E	-	179,16	0,299	3,69
31	Bến Bình Đông – Nguyễn Nhật Thi	10°44'16.7"N 106°38'31.1"E	-202	483,44	0,925	4,25
32	Cầu Nhị Thiên Đường	10°44'29.7"N 106°39'21.3"E	-265	263,75	0,876	2,44
33	Cầu Chà Và	10°44'54.9"N 106°39'38.1"E	-280	482,00	0,649	3,30
34	Cầu Nguyễn Tri Phương	10°44'56.4"N 106°40'09.1"E	-250	413,13	0,717	3,19
35	Cầu chữ Y	10°45'04.3"N 106°41'01.4"E	-206	226,96	0,601	2,08
36	Cầu Móng	10°46'05.1"N 106°42'13.4"E	-145	138,19	0,620	1,82
37	Cảng Sài Gòn	10°45'55.22"N 106°42'38.24"E	-	164,97	0,210	2,07
38	Cầu Him Lam	10°44'23.8"N 106°41'33.8"E	-260	86,18	1,400	1,97
39	Cầu Lý Phục Man	10°44'32.9"N 106°43'20.2"E	-220	136,16	0,603	3,09
40	Hồ Tân Mỹ	10°45'01.0"N 106°43'14.2"E	-420	86,27	0,343	1,98
41	Cầu Tân Thuận 2	10°45'19.0"N 106°43'13.2"E	-161	91,49	0,418	2,87
42	Rạch Cầu Cống	10°46'39.4"N 106°42'54.7"E	-247	258,55	1,220	5,70
43	Cầu Ông Tranh	10°47'23.5"N 106°44'24.6"E	-220	114,64	0,638	3,16
44	An Lợi Đông (gần cầu Kênh 2)	10°46'46.9"N 106°43'54.5"E	-135	50,29	0,188	0,86
45	Rạch Kỳ Hà	10°45'12.6"N 106°45'57.6"E	-186	50,78	0,566	1,02
46	Huyện Củ Chi	11° 2'43.83"N 106°33'10.85"E	-	268,93	0,274	1,73
47	Hồ lắng chất thải Kênh Ba Bò	10°53'14.4"N 106°43'53.6"E	-	55,37	< 0,15	0,40
48	KCN Linh Trung, Suối Cái	10°51'36.9"N 106°47'09.7"E	-253	121,65	0,492	3,41
49	Cần Giờ 1 – Cầu Rạch Đôn	10°34'00.9"N 106°49'35.5"E	-132	46,33	0,299	2,22
50	Cần Giờ 2 – Cầu Lôi Giang	10°32'36.6"N 106°49'53.4"E	-106	37,39	0,081	3,16

KẾT LUẬN

Phương pháp phân tích methyl thủy ngân và thủy ngân tổng số đã được phát triển, hoàn thiện và thẩm định tại Phòng thí nghiệm Hóa Phân Tích, Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM. Lần đầu tiên việc phân tích methyl thủy ngân trong mẫu bùn lắng có hàm lượng rất thấp được thực hiện tại Việt Nam. Phương pháp phân tích methyl thủy ngân và thủy ngân tổng số trong các mẫu bùn lắng thu được trên hệ thống kênh rạch trên địa bàn TP. Hồ Chí Minh. Nguồn gây ô nhiễm thủy ngân tổng số tại trên kênh rạch

TP. Hồ Chí Minh có lẽ là do các hoạt động sinh hoạt của dân cư sinh sống dọc kênh. Tỷ phần MeHg/T-Hg trong mẫu bùn lắng kênh rạch TP. Hồ Chí Minh tương đương với các thành phố khác trên thế giới. Những thành quả đã đạt được là cơ sở cho những nghiên cứu tiếp theo về thủy ngân và methyl thủy ngân trong môi trường tại Việt Nam.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại Học Quốc Gia TP. Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ đề tài mã số C2013-18-09.

Determination of methyl mercury and total mercury in sediment samples collected from canals in HoChiMinh city

- Hoang Thai Hien
- Nguyen Van Dong

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

In this study, the analysis of methyl mercury (MeHg) and total mercury (T-Hg) was studied using gas chromatographic separation/atomic fluorescence spectrometric detection and cold vapour atomic absorption spectrometry respectively. MeHg was extracted from sediment matrix using $\text{HNO}_3/\text{KCl}/\text{CuSO}_4$ into dichloromethane followed ethylation with $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ in hexane. Total mercury was digested using three different procedures: EPA 245.1, AOAC 971.21 and our proposed one. The reliability of the analytical method for MeHg was evaluated by the use of the certified reference material ERM CC-580. In addition, the analytical method for total mercury was evaluated using a fresh water sediment as an internal reference material, spiked with inorganic mercury, methyl

mercury and phenyl mercury. The method detection limits for MeHg and total mercury were 0.08 and 0.15 ng/g (as Hg), respectively. The established analytical methods were applied to analyse MeHg and total mercury in sediment samples collected from canals and rivers in Hochiminh City. The concentrations of methyl mercury and total mercury in sediment samples were 0.08–2.87 ng/g và 14 – 623 ng/g (as Hg, dw). $[\text{MeHg}]/\Sigma[\text{Hg}]$ respectively were in a range of 0.1–2.3 %, which was in good agreement with the published ratios in sediment samples. A good correlation between the concentration of MeHg with total mercury and total organic carbon contents in the studied sediment samples was found.

Keywords: atomic fluorescence spectrometric detection, cold vapour, gas chromatography, methylmercury, sediment and sludge samples

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. E.J. Fleming, E.E. Mack, P.G. Green, D.C. Nelson, Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate - inhibited freshwater sediments and an iron - reducing bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72, 1, 457–464 (2006).
- [2]. C.L. Miller, R.P. Mason, C.C. Gilmour, A. Heyes, Influence of dissolved organic matter on the complexation of mercury under sulfidic conditions. *Environ. Toxicol. Chem.*, 26, 4, 624–633 (2007).
- [3]. C.J. Watras, R.C. Back, S. Halvorsen, M.J.R. Hudson, A.K. Morrison, P.S. Wente, Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. *Sci. Total Environ.*, 219, 2–3, 183–208 (1998).
- [4]. R.C. Campos, R.A. Goncalves, G.R. Brandao, M.S. Azevedo, F. Oliveira, J. Wasserman, Methylmercury determination using a hyphenated high performance liquid chromatography ultraviolet cold vapor multipath atomic absorption spectrometry

- system. *Spectroc. Acta Pt. B-Atom., Spectr.*, 64, 6, 506–512 (2009).
- [5]. N. Issaro, C. Abi-Ghanem, A. Bermond, Fractionation studies of mercury in soils and sediments: a review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Anal. Chim. Acta*, 631, 1, 1–12 (2009).
- [6]. W.R. Hatch, W.L. Ott, Determination of submicrogram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.* 40, 14, 2085–2087 (1968).
- [7]. R.D. Jones, M.E. Jacobson, R. Jaffe, J. Westthomas, C. Arfstrom, A. Alli, Method development and sample processing of water, soil, and tissue for the analysis of total and organic mercury by cold vapor atomic fluorescence spectrometry. *Water Air Soil Pollut.* 80, 1–4, 1285–1294 (1995).
- [8]. J.V. Cizdziel, C. Tolbert, G. Brown, Direct analysis of environmental and biological samples for total mercury with comparison of sequential atomic absorption and fluorescence measurements from a single combustion event. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65, 2, 176–180 (2010).
- [9]. J.C.A. de Wuilloud, R.G. Wuilloud, M.F. Silva, R.A. Olsina, L.D. Martinez, Sensitive determination of mercury in tap water by cloud point extraction pre-concentration and flow injection-cold vapor-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectroc. Acta Pt. B-Atom. Spectr.*, 57, 2, 365–374 (2002).
- [10]. V.M.B. Krishna, K. Chandrasekaran, D. Karunasagar, A simple and rapid microwave-assisted extraction method using polypropylene tubes for the determination of total mercury in environmental samples by flow injection chemical vapour generation inductively coupled plasma mass spectrometry (FI-CVG-ICP-MS). *Anal. Methods*, 4, 5, 1401–1409 (2012).
- [11]. M.J. Jung, D.H. Yang, Y.K. Sung, M.J. Kim, S.J. Kang, D.Y. Kwon, Y. Kwon, Rapid determination of trace methylmercury in natural crude medicine of animal origin. *Microchim. Acta*, 164, 3–4, 345–349 (2009).
- [12]. A.M. Carro, I. Neira, R. Rodil, A.R. Lorenzo, Speciation of mercury compounds by gas chromatography with atomic emission detection. Simultaneous optimization of a headspace solid-phase microextraction and derivatization procedure by use of chemometric techniques. *Chromatographia*, 56, 11–12, 733–738 (2002).
- [13]. J.A. Gomez, F. Lorenzo, T. Garcia-Barrera, Comparative study of atomic fluorescence spectroscopy and inductively coupled plasma mass spectrometry for mercury and arsenic multispeciation. *Anal. Bioanal. Chem.*, 382, 2, 485–492 (2005).
- [14]. Y. Cai, R. Jaffe, A. Alli, D.R. Jones, Determination of organomercury compounds in aqueous samples by capillary gas chromatography atomic fluorescence spectrometry following solid-phase extraction. *Anal. Chim. Acta*, 334, 3, 251–259 (1996).
- [15]. A. Beichert, S. Padberg, B.W. Wenclawiak, Selective determination of alkylmercury compounds in solid matrices after subcritical water extraction, followed by solid-phase microextraction and GC-MS. *Appl. Organomet. Chem.* 14, 9, 493–498 (2000).
- [16]. X.Y. Mao, L.G. Liu, G. Meichel, Y. Cai, B.G. Jiang, Simultaneous speciation of monomethylmercury and monoethylmercury by aqueous phenylation and purge-and-trap preconcentration followed by atomic spectrometry detection. *Anal. Chem.* 80, 18, 7163–7168 (2008).
- [17]. S. Noh, M. Choi, E. Kim, P.N. Dan, B.X. Thanh, T.V.N. Ha, S. Sthiannopkao, S. Han, Influence of salinity intrusion on the speciation and partitioning of mercury in the Mekong River Delta. *Geochim. Cosmochim. Acta* 106, 379–390 (2013).
- [18]. D.Q. Le, C.N. Duc, H. Harino, N. Kakutani, N. Chino, T. Arai, Distribution of Trace Metals and Methylmercury in Soft Tissues of the Freshwater Eel *Anguilla marmorata* in

- Vietnam. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 59, 2, 282–290 (2010).
- [19]. P. Navarro, D. Amouroux, N.D. Thanh, E. Rochelle-Newall, S. Ouillon, R. Arfi, T.C. Van, X. Mari, J.-P. Torréton, Fate and tidal transport of butyltin and mercury compounds in the waters of the tropical Bach Dang Estuary, Haiphong, Vietnam. *Mar. Pollut. Bull.*, 64, 1789–1798 (2012).
- [20]. T.Q. An, H.P. Tran, D.V. Nguyen, In Methylmercury Analysis In Sediment Samples Using Home-Coupled Gas Chromatograph – Atomic Fluorescence Detector System, *Analytica Vietnam*, 4–10 (2013).
- [21]. T.Q. An, T.H. Phuong, N.V. Đông, Nghiên cứu xác định methyl thủy ngân trong bùn lắng bằng phương pháp sắc ký khí ghép nối đầu dò huỳnh quang nguyên tử, *Tạp chí Phát Triển KH&CN*, 16, T2, 53–60 (2013).
- [22]. D.W. Nelson, L.E. Sommers, Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. In *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*, Page, A.L., Ed. Madison, Wisconsin USA: 1982, 539–577.
- [23]. TCVN 6663-13: 2000. Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 13, Hướng dẫn lấy mẫu bùn nước, bùn nước thải và bùn liên quan (2000).
- [24]. EPA 245.5 Mercury In Sediment (Manual Cold Vapor Technique) (1974).
- [25]. AOAC Official Method 971.21, Mercury in Food, Flameless Atomic Absorption Spectrophotometric Method (1976).
- [26]. I. Taverniers, M.D. Loose, E.V. Bockstaele, Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 23, 8, 535–552 (2004).
- [27]. J. Domagalski, Mercury and methylmercury in water and sediment of the Sacramento River Basin, California. *Appl. Geochem.*, 16, 15, 1677–1691 (2001).
- [28]. H.A. Miller, C. Mason, R.P., Mercury and methylmercury in Hudson River sediment: impact of tidal resuspension on partitioning and methylation. *Mar. Chem.*, 90, 1–4, 75–89 (2004).