

Bài báo khoa học

Nghiên cứu tác động của hoạt động nhân sinh đến hàm lượng kim loại nặng trong tầng chứa nước Pleistocene khu vực TP.HCM

Hoàng Thị Thanh Thủy^{1*}, Từ Thị Cẩm Loan¹, Trần Đức Dậu¹, Huỳnh Tiến Đạt¹, Cấn Thu Văn¹

¹ Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP.HCM; httthuy@hcmunre.edu.vn; ttcloan1201@gmail.com; tddau@hcmunre.edu.vn; htat@hcmunre.edu.vn; ctvan@hcmunre.edu.vn

*Tác giả liên hệ: httthuy@hcmunre.edu.vn; Tel.: +84-983 029 127

Ban biên tập nhận bài 15/7/2023; Ngày phản biện xong: 16/8/2023; Ngày đăng bài: 25/9/2023

Tóm tắt: Sự hiện diện của nhiều kim loại nặng, trong đó có những kim loại nặng độc hại, trong tầng chứa nước Pleistocene khu vực TP. HCM đã được đề cập đến ở nhiều nghiên cứu gần đây. Để có thể xác định vai trò của các hoạt động nhân sinh đến hàm lượng kim loại nặng, phương pháp phân tích phương sai một yếu tố (*one way ANOVA*) kết hợp với hồi cứu dữ liệu và khảo sát thực tế đã được thực hiện. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy sự khác biệt có ý nghĩa thống kê của hàm lượng các kim loại nặng Ni, Cu, Cd và Pb giữa các giếng quan trắc, thể hiện tác động của hoạt động nhân sinh. Các kim loại nặng Al, Cr, Fe, Mn và Zn phản ánh giá trị nền và chưa thể hiện tác động của quá trình nhân sinh. Nghiên cứu đã cho thấy ANOVA là cách tiếp cận hiệu quả trong xử lý dữ liệu thủy địa hóa. Các kết quả của nghiên cứu cũng là cơ sở khoa học cho các nhà hoạch định chính sách quản lý hiệu quả nguồn tài nguyên nước dưới đất tại TP. HCM.

Từ khóa: Nước dưới đất; Kim loại nặng; Phân tích thống kê; ANOVA; Tầng chứa nước Pleistocene.

1. Giới thiệu

Theo cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ, kim loại nặng là các nguyên tố tự nhiên có trọng lượng có thể gây hại đến sinh vật sống ở nồng độ thấp và có xu thế tích lũy trong chuỗi thức ăn [1]. Nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng có thể gây ung thư và độc tính đối với sinh vật sống, thời gian tồn tại lâu dài có thể vượt quá hàng thập kỷ [2-5]. Trong nước dưới đất, nguồn cung cấp các kim loại nặng bao gồm hai nguồn tự nhiên và nhân tạo. Thuộc về nhóm nguồn gốc tự nhiên là thành phần thạch học của tầng chứa nước, quá trình phong hóa đá và thổ nhưỡng, quá trình vận chuyển trong không khí và dòng chảy mặt [2-3]. Các nguồn gốc nhân tạo đóng vai trò quan trọng trong sự phát tán các kim loại nặng là nước thải công nghiệp luyện kim, khai thác mỏ, v.v... Bên cạnh đó, quá trình nhiễm mặn, axit hóa, suy giảm mực nước do khai thác quá mức, sụt lún đất cũng làm tăng nồng độ kim loại nặng trong nước dưới đất [4-5]. Do đó, kim loại nặng là một thông số cần được quan trắc thường xuyên để đảm bảo an toàn cho sức khỏe con người và hệ sinh thái.

TP.HCM có trữ lượng nước dưới đất khá phong phú với bảy tầng chứa nước, từ trên xuống là Holocene, Pleistocene trên (qp₃), Pleistocene giữa trên (qp₂₋₃), Pleistocene dưới (qp₁), Pliocene trên (n₂₂), Pliocene dưới (n₂₁) và Miocen trên (n₁₃). Ở khu vực phía Bắc là các tầng chứa nước Pleistocene trong khi ở phía Nam (Nam Bình Chánh, quận 7, Nhà Bè, Cần Giờ) chủ yếu là các tầng chứa nước trong trầm tích Holocene) [6]. Tầng Pleistocene là tầng

có trữ lượng lớn nhất và được khai thác nhiều nhất với 3 phụ tầng là Pleistocene trên (qp_3), Pleistocene giữa trên (qp_{2-3}) và Pleistocene dưới (qp_1). Phụ tầng qp_3 được cấu tạo bởi đất đá hạt thô thuộc phần dưới của hệ tầng Pleistocen trên (Q_1^3), phủ trực tiếp trên thành tạo rất nghèo nước Q_1^{2-3} và bị phủ bởi thành tạo rất nghèo nước $Q_2-Q_1^3$. Diện phân bố của phụ tầng qp_3 khoảng 1.813 km², chiếm 86,51% diện tích toàn thành phố. Chiều dày của tầng thay đổi tương đối lớn từ 4,4 m đến 50,5 m, trung bình 22,6 m. Thành phần thạch học chủ yếu là cát mịn đến trung, đôi chỗ thô, cát bột, bột cát,... phân lớp, màu trắng, xám trắng, xám vàng đôi khi có lẫn sạn sỏi [6]. Phụ tầng qp_{2-3} phủ trực tiếp trên thành tạo rất nghèo nước Q_1^1 và bị phủ bởi thành tạo rất nghèo nước Q_1^{2-3} . Phụ tầng này có diện tích phân bố 2.011 km², chiếm 95,96% diện tích toàn thành phố, chiếm trên diện rộng ở Thủ Đức, phía đông Củ Chi (gần sông Sài Gòn) và chìm sâu về phía biển và phía Tây Nam. Chiều dày của tầng thay đổi tương đối lớn từ 5,0 m đến 84,0 m, trung bình 32,2 m. Thành phần thạch học chủ yếu là cát mịn đến thô, cát bột, bột cát,... phân lớp, phân nhip khá dày tùy nơi màu xám trắng, xám vàng, đỏ nâu loang lổ đôi khi có lẫn sạn sỏi [6]. Phụ tầng qp_1 không lộ ra trên mặt mà bị thành tạo rất nghèo nước Pleistocen dưới (Q_1^1) che phủ và phủ trực tiếp lên trên thành tạo rất nghèo nước Pliocen giữa (N_2^2). Phụ tầng này phân bố trên diện tích 1.881 km², chiếm 89,76% diện tích toàn thành phố. Chiều dày của tầng thay đổi tương đối lớn từ 1,8 m đến 67,0 m, trung bình 31,9 m. Thành phần thạch học chủ yếu là cát mịn, mịn đến thô có lẫn sạn sỏi phân lớp và phân nhip khá dày màu vàng, vàng nâu, trắng xám, thường xen kẹp thấu kính cát bột, bột sét, bột cát [6]. Là một khu vực có mật độ dân số cao nên tài nguyên nước dưới đất ở TP.HCM trở nên đặc biệt dễ bị tổn thương. Tuy nhiên, các nghiên cứu đã triển khai về chất lượng nước dưới đất tại TP. HCM vẫn còn hạn chế so với các nghiên cứu về nguồn nước mặt. Dữ liệu đầy đủ nhất từ hệ thống quan trắc do Chi cục Bảo vệ Môi trường TP.HCM (nay là Trung tâm quan trắc môi trường) và Liên đoàn điều tra Quy hoạch tài nguyên nước miền Nam. Hệ thống quan trắc do Chi cục Bảo vệ Môi trường TP.HCM quản lý gồm 16 trạm với 45 giếng được triển khai từ năm 2007. Chất lượng nước dưới đất ở các trạm được quan trắc 3 tháng/lần trong năm. Tám kim loại được quan trắc là Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni, As và Cr. Kết quả quan trắc đã cho thấy có ba kim loại (Pb, Cd và Mn) đã có xu hướng tăng ở cả ba tầng Pleistocene, Pliocene trên và Pliocene dưới [7]. Hệ thống quan trắc quốc gia do Liên đoàn điều tra Quy hoạch tài nguyên nước miền Nam bao gồm 16 trạm với 45 giếng được triển khai từ năm 1990. Tám kim loại được quan trắc là Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni, As và Cr. Kết quả quan trắc của Liên đoàn Quy hoạch và Điều tra Tài nguyên nước miền Nam đã cho thấy trong phạm vi TP. HCM đã có dấu hiệu tăng cao một số chỉ tiêu (Fe, Mn và Cd) so với giá trị giới hạn [8]. Một số công trình nghiên cứu khác cũng đã đề cập đến sự gia tăng hàm lượng kim loại nặng như Mn và Fe [9] hoặc Cu, Pb và Zn trong nước dưới đất khu vực TP.HCM [10]. Do đó, nghiên cứu xác định nguồn gốc của các chất ô nhiễm này rất cần thiết. Các báo cáo quan trắc chủ yếu so sánh với quy chuẩn Việt Nam để đánh giá mức độ ô nhiễm và phục vụ công tác quản lý nhà nước, chưa quan tâm đến phân tích bộ số liệu này, chưa đề cập đến các giá trị vượt quy chuẩn cho phép có nguồn gốc “tự nhiên” hay “nhân sinh”. Nghiên cứu của nhóm tác giả [10] tuy đã đề cập đến ảnh hưởng của hoạt động nhân sinh đến các kim loại Cu, Pb và Zn nhưng còn mang tính chất định tính dựa trên kết quả khảo sát thực tế. Chính vì vậy, rất cần một phương pháp hiệu quả, có độ tin cậy cao để có thể xác định nguồn gốc của các chất ô nhiễm này. Đặc biệt đối với khu vực đô thị như TP.HCM thì đánh giá được ảnh hưởng của hoạt động nhân sinh là yêu cầu cấp bách hiện nay.

Trong thực tế, sự tương tác giữa các nguồn địa chất và nhân sinh rất phức tạp và hiện nay phương pháp phân tích thống kê là cách tiếp cận hiệu quả và đã được áp dụng rộng rãi để có thể xác định nguồn gốc của các kim loại nặng trong nước dưới đất [11–13]. Một trong những phương pháp phổ biến là kỹ thuật phân tích nhân tố [14–16] hoặc kết hợp phân tích nhân tố và phân tích cụm [17–19] để có thể trích rút ra các nhóm kim loại có cùng nguồn gốc (tự nhiên hay nhân sinh) từ bộ dữ liệu ban đầu. Tuy nhiên, để có thể áp dụng kỹ thuật này cần có những điều kiện tối thiểu như tập mẫu tuân theo phân phối chuẩn và thỏa mãn các

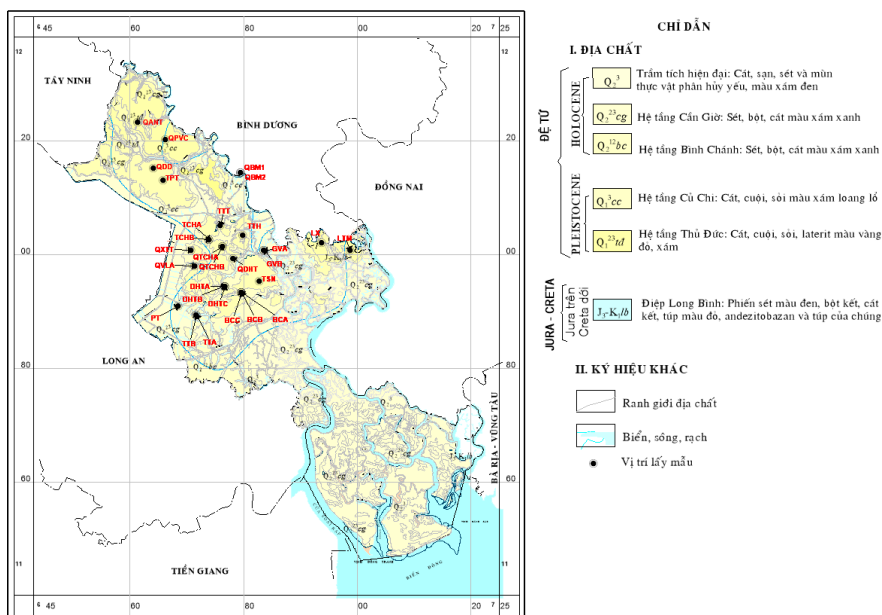
điều kiện của kiểm định *Kaiser-Meyer-Olkin Measure of Sampling Adequacy (KMO)* và kiểm định Bartlett [20–21]. Trong thực tế, các tập mẫu thủy địa hóa rất khó thể hiện phân phối chuẩn do sự khác biệt về không gian giữa các vị trí lấy mẫu. Trong trường hợp này, có thể áp dụng phân tích phương sai một yếu tố (oneway ANOVA). Phân tích phương sai một yếu tố là phân tích dựa trên ảnh hưởng của một nhân tố và đã được áp dụng rộng rãi để kiểm định giả thuyết về sự khác biệt thống kê của các nhóm mẫu với sai số tối đa 5% [20–21]. Cách tiếp cận này đã được áp dụng rộng rãi trong các nghiên cứu về thành phần hóa học nước và đặc biệt là xác định nguồn gốc kim loại nặng trong nước dưới đất [22–25]. Cụ thể, tác giả [25] đã có thể xác định nguồn thải công nghiệp là nguyên nhân gây ra ô nhiễm kim loại nặng trong nguồn nước cấp. Tương tự, tác giả [26] cũng đã áp dụng phân tích ANOVA cho thấy bên cạnh nguồn tự nhiên (Phong hóa silicat và cacbonat) thì hoạt động khai thác mỏ và nông nghiệp là những yếu tố có ảnh hưởng đến thành phần hóa học tầng chứa nước.

Mục tiêu của nghiên cứu là: (1) Đánh giá hiện trạng ô nhiễm kim loại nặng (Al, Cr, Cu, Ni, Mn, Fe, Zn Cd và Pb) và (2) Xác định vai trò hoạt động nhân sinh đến sự phân bố kim loại nặng trong nước dưới đất tầng Pleistocene khu vực TP.HCM bằng phương pháp phân tích ANOVA. Tầng Pleistocene được lựa chọn là tầng chứa nước nghiên cứu vì đây là tầng chịu tác động của các hoạt động nhân sinh [9–10] đồng thời cũng là tầng chứa nước được khai thác nhiều nhất ở TP.HCM [6]. Với nhiều ưu điểm, phương pháp phân tích ANOVA là cách tiếp cận mới được lựa chọn để áp dụng trong xử lý bộ dữ liệu. Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học trong thiết kế mạng lưới quan trắc tài nguyên nước và đề xuất giải pháp phù hợp để giảm thiểu ô nhiễm, bảo vệ nguồn tài nguyên nước dưới đất trên địa bàn TP.HCM.

2. Phương pháp xử lý số liệu

2.1. Dữ liệu đầu vào

29 mẫu nước dưới đất thuộc tầng chứa nước Pleistocene đã được thu thập cùng với hai đợt quan trắc (tháng 5 và tháng 9 năm 2017) của Trung tâm quan trắc TP.HCM và Liên đoàn quy hoạch điều tra tài nguyên nước miền Nam (Hình 1). Mẫu sau khi chuyển về phòng thí nghiệm được bảo quản trong tủ mát ở 2-8°C và được đo trong vòng một tuần. Mẫu được lọc qua màng lọc PTFE 0,45 μm và hàm lượng các kim loại nặng Al, Ni, Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb và Cr được phân tích bằng thiết bị ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) tại phòng thí nghiệm Địa chất và Khoáng sản, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP. HCM [27].



Hình 1. Sơ đồ vị trí lấy mẫu.

2.2. Phương pháp xử lý số liệu

Do có một số mẫu có hàm lượng thấp, nhỏ hơn giới hạn phát hiện nên sẽ được gán giá trị là 1/3 giới hạn phát hiện để đảm bảo đủ dữ liệu cho phân tích thống kê [28]. Quy trình xử lý bộ dữ liệu được thực hiện bằng phần mềm SPSS (*Statistical Package for the Social Sciences*) gồm các bước như sau:

a) Xác định hàm phân bố của tập mẫu

Một tập mẫu phân phối chuẩn thường có trị số trung bình và trung vị gần bằng nhau. Để xác định tập mẫu có tuân theo phân phối chuẩn hay không trước hết dựa vào giá trị của giá trị độ lệch (*skewness*) hoặc độ nhọn (*kurtosis*). Giá trị tuyệt đối của độ lệch thấp (gần bằng 0) thì tập mẫu có tuân theo phân phối chuẩn. Giá trị độ lệch càng cao thì tập mẫu có phân bố càng bất đối xứng. Trong trường hợp độ nhọn thì giá trị tiêu chuẩn là 3 [20]. Ngoài ra, trong SPSS cũng có các công cụ khác để kiểm định tính phân phối chuẩn của tập mẫu và Shapiro-Wilk test là một những công cụ được khuyến khích sử dụng khi số lượng biến thấp (< 30) [21]. Một tập mẫu được coi là có phân phối chuẩn khi mức ý nghĩa (Sig.) lớn hơn 0,05. Do đó, với dữ liệu hiện có của nghiên cứu có thể áp dụng Shapiro-Wilk test để xác định hàm phân bố của tập mẫu.

b) Phân tích ANOVA

Dựa trên các kết quả xác định hàm lượng các kim loại nặng cùng với số liệu quan trắc và khảo sát thực địa, tiến hành phân loại các giếng thành hai nhóm: nhóm 1 là các giếng không xuất hiện các giá trị bất thường do đó được xếp vào nhóm không chịu ảnh hưởng của hoạt động nhân sinh. Nhóm 2 là giếng có sự tăng cao của hàm lượng kim loại nặng và có những dữ liệu về ảnh hưởng của hoạt động nhân sinh.

Kỹ thuật phân tích ANOVA được áp dụng để kiểm định sự khác biệt về mặt thống kê giữa hai nhóm giếng này - hay nói cách khác là trả lời câu hỏi tác động hoạt động nhân sinh có dẫn đến sự khác biệt về hàm lượng kim loại nặng trong các giếng quan trắc hay không.

Dữ liệu đầu vào gồm 1 biến phân loại (tác động của hoạt động nhân sinh) và các biến định lượng (hàm lượng của 5 kim loại nặng Ni, Cu, Cd, Pb và Mn). Lúc này tập mẫu có k là số nhóm (thông số); j: số quan sát trong một nhóm; n là tổng số quan sát của các nhóm. Trung bình của các tổng thể được ký hiệu là μ_i ($\mu_1; \mu_2 \dots \mu_5$) thì mô hình phân tích phương sai một yếu tố ảnh hưởng được mô tả dưới dạng kiểm định giả thuyết như sau:

$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_5$ tức là biến nguyên nhân định tính (hoạt động nhân sinh) không có tác động gì lên kết quả của biến định lượng (hàm lượng kim loại nặng).

H_1 : Tồn tại ít nhất một cặp có $\mu_i \neq \mu_j; i \neq j$ tức là biến nguyên nhân định tính có ảnh hưởng đến biến định lượng.

Trình tự thực hiện phân tích ANOVA gồm hai phần [15–16]:

Phần 1: Thực hiện Levene test để dùng kiểm định phương sai bằng nhau hay không giữa các nhóm (các kim loại)

Sig $\leq 0,05$: bác bỏ H_0 ; Sig $> 0,05$: Chấp nhận H_0 và tập mẫu đủ điều kiện để phân tích ANOVA

Phần 2: Thực hiện ANOVA test

Bước 1: Tính các trung bình mẫu (\bar{x}_i) và trung bình chung (\bar{x}) của 5 kim loại nặng

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{j=1}^n X_{ij}}{n_i} \quad (1)$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i \times \bar{x}_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (2)$$

Trong đó x_i là hàm lượng của 5 kim loại nặng ($\mu\text{g/l}$), $i = 1, 2 \dots k$ ($k = 5$); $j = 1, 2, \dots n$; n: số giếng quan trắc ($n = 29$).

Bước 2: Tính các tổng độ lệch bình phương nội nhóm (nội bộ từng kim loại - *Sum of Squares Within Groups (SSW)*), tổng độ lệch bình phương giữa các nhóm - *Sum of Squares - Between Groups (SSB)* và tổng độ lệch bình phương của toàn bộ tổng thể - *Sum of Squares - Total (SST)*.

$$SSW = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{x}_i)^2 \tag{3}$$

$$SSB = \sum_{i=1}^5 n_i \times (\bar{x}_i - \bar{X})^2 \tag{4}$$

$$SST = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{X})^2 \tag{5}$$

Bước 3: Tính các phương sai nội nhóm (*Mean Square - Within Groups (MSW)*) và phương sai giữa các nhóm (*Mean Square - Between Groups (MSB)*)

$$MSW = \frac{SSW}{n-k} \tag{6}$$

$$MSB = \frac{SSB}{k-1} \tag{7}$$

Bước 4: Kiểm định giả thuyết

Sig ≤ 0,05: Bác bỏ H₀ tức là đủ điều kiện để khẳng định có sự khác biệt giữa các kim loại nặng đối với biến phụ thuộc (hoạt động nhân sinh).

Sig > 0,05: Chấp nhận tức là chưa đủ điều kiện để khẳng định có sự khác biệt giữa các nhóm đối với biến phụ thuộc.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Sự hiện diện của các kim loại nặng trong tầng chứa nước Pleistocen khu vực TP.HCM

Kết quả nghiên cứu đã cho thấy sự hiện diện của nhiều kim loại nặng, trong đó có những kim loại nặng độc hại trong tầng chứa nước Pleistocene khu vực TP. HCM. Tuy nhiên, hàm lượng của các kim loại trong tầng chứa nước Pleistocen khu vực TP.HCM vẫn còn ở mức khá thấp. Đối với các kim loại như Cr, Cu, Zn và Cd thì 100% tổng số mẫu đều nhỏ hơn giá trị cho phép của Quy chuẩn Việt Nam (QCVN 09:2023) (Bảng 1). Có một số kim loại (Fe, Mn, Ni và Pb) đã vượt quá giá trị giới hạn của QCVN 09:2023. Số giếng có giá trị vượt quá quy chuẩn cho phép lần lượt là Mn (4 giếng tương ứng 15%); Fe (10 giếng tương ứng 37%); Ni (3 giếng ở khu công nghiệp Tân Tạo và Tân Sơn Nhất tương ứng 3% tổng số giếng và Pb (01 giếng quan trắc tại Phan Văn Cội (QPVC, Củ Chi). Do Al không có giá trị giới hạn theo QCVN 09:2023 nên để so sánh đã sử dụng của Tổ chức y tế thế giới WHO là 30 µg/L.

Bảng 1. Các tham số thống kê mô tả của tập mẫu.

Nguyên tố	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
	µg/l								
Giá trị lớn nhất	534	1,22	1518	46070	34,81	21,59	167	2,08	31,17
Giá trị nhỏ nhất	35	0,05	8,50	16	0,74	0,53	13	0,03	0,07
Trung vị	156	0,09	95	920	3,68	3,18	27	0,05	0,66
Trung bình	186	0,22	206	8303	6,52	4,98	42	0,17	2,43
Độ lệch chuẩn	154	0,32	330	12996	8,15	4,61	40	0,39	5,89
Độ lệch	0,76	4,99	8,98	3,39	6,68	5,01	3,77	22,51	21,85
Độ nhọn	1,10	2,45	2,91	1,98	2,55	1,94	2,10	4,56	4,50
QCVN09-2023	30 ^(a)	50	500	5.000	20	1.000	3.000	5	10
Số mẫu > QCVN	11	0	4	10	3	0	0	0	1
%	69	0	15	37	11	0	0	0	3,7

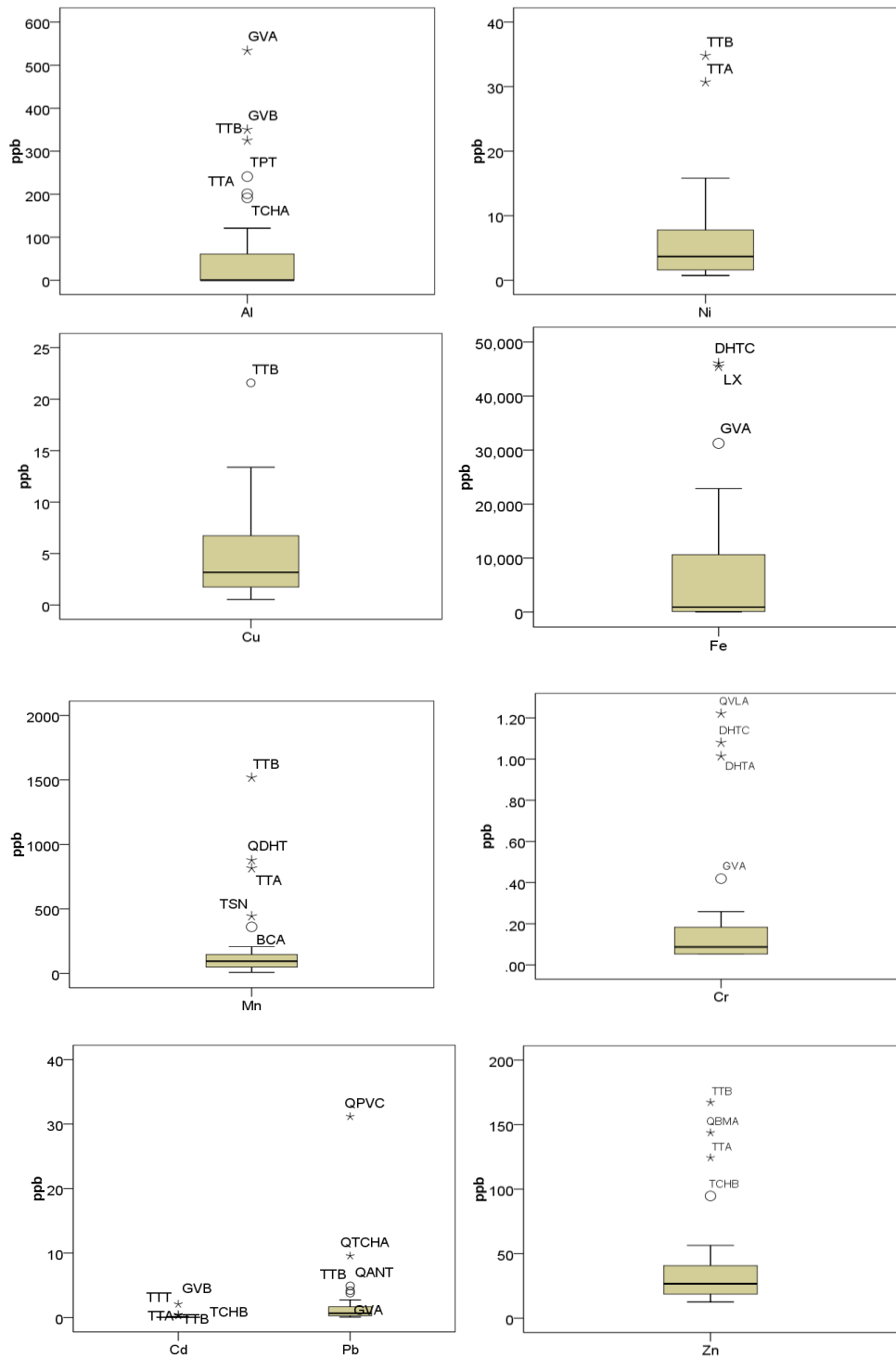
Chú thích: a: [29].

3.2. Xây dựng giả thuyết về vai trò của các hoạt động nhân sinh đến hàm lượng kim loại

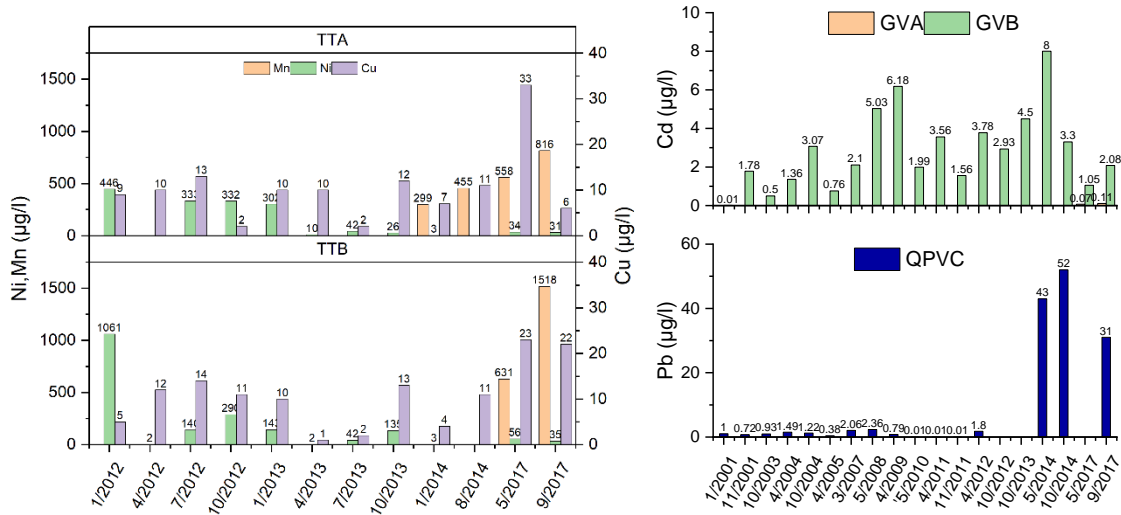
Dựa vào đồ thị boxplot về sự phân bố của các kim loại nặng (Hình 2) cho thấy có một số giếng đã thể hiện giá trị khác biệt, cụ thể như sau:

Mn thể hiện giá trị cao tại giếng quan trắc TTB (1,518 mg/l) thuộc trạm quan trắc Tân Tạo, huyện Bình Chánh. Ở trạm này có hai giếng quan trắc là TTA và TTB. Đối sánh với số liệu phân tích vào thời điểm tháng 5/2017 đã cho thấy hàm lượng Mn tại giếng TTB cũng ở mức cao (558 mg/l) (Hình 3). Do đó, có thể đánh giá đã xuất hiện dị thường Mn ở giếng TTB.

Trương tự, hàm lượng cao của Ni cũng được phát hiện tại hai giếng TTA và TTB của trạm quan trắc Tân Tạo. Đối sánh với dữ liệu quan trắc trước đây cho thấy kết quả phân tích năm 2017 khá tương đồng (Hình 2). Bên cạnh đó nếu so sánh số liệu của đề tài và số liệu quan trắc của Chi cục bảo vệ môi trường đối với ba tầng chứa nước (Pleistocene, Pliocene trên và dưới) trong giai đoạn 2012-2014 đã cho thấy hàm lượng Ni ở mức cao và tầng Pleistocene luôn có hàm lượng Ni cao hơn hai tầng dưới (Hình 3). Giếng quan trắc này là trạm đánh giá tác động của hoạt động nhân sinh khác nhau (công nghiệp, đô thị, v.v.) nên có thể xác định các hoạt động nhân sinh là nguyên nhân gây ra dị thường của Ni.



Hình 2. Đồ thị boxplot thể hiện sự biến thiên của hàm lượng các kim loại nặng ($\mu\text{g/l}$) trong tầng chứa nước Pleistocene.



Hình 3. Sự biến thiên theo thời gian của hàm lượng các kim loại nặng Mn, Ni và Cd (Trạm TTA và TTB); Cd (Trạm GV) và Pb (Trạm QPVC).

Cũng tại Trạm Tân Tạo đã thấy xuất hiện dị thường của Cu (giếng TTB). Nhưng ở giếng TTA thì hàm lượng tương đối thấp. Khi hồi cứu với số liệu quan trắc thời điểm tháng 5/2017 thì hàm lượng Cu tại giếng này ở mức cao (32 µg/L). Đồng thời, nếu so sánh với chuỗi số liệu quan trắc của giai đoạn 2012-2014 đã cho thấy sự khác biệt rõ rệt so với thời điểm 2017 (Hình 3). Có thể đánh giá rằng Cu đã có xu thế tăng cao tại giếng TTB.

Ngược lại với các nguyên tố trên, Cd chỉ thể hiện một dị thường tại Trạm Gò Vấp, giếng GVB. Tuy nhiên cũng cần lưu ý rằng cũng tại trạm này, hàm lượng Cd tại giếng GVA lại tương đối thấp. Xu thế này cũng được thể hiện tại thời điểm tháng 5/2017 (Hình 3). Trạm có vị trí ở khu dân cư An Lộc nằm cạnh kênh Vàm Thuật cách kênh khoảng 20m. Các hoạt động nhân sinh như nông nghiệp, đất trồng và đất ngập nước trồng rau muống có thể là nguyên nhân gia tăng hàm lượng Cd.

Hàm lượng Pb thể hiện dị thường tại giếng QPVC, trạm Phạm Văn Cội, huyện Củ Chi. So sánh với dữ liệu quan trắc của Liên đoàn Quy hoạch và Điều tra tài nguyên nước miền Nam cũng cho thấy từ năm 2013 hàm lượng Pb đã có dấu hiệu tăng so với thời gian trước (Hình 3). Theo thực tế khảo sát giếng quan trắc tại khu vực nằm gần khu nông nghiệp Phạm Văn Cội. Các hóa chất sử dụng trong nông nghiệp cũng có thể là một nguồn phát sinh ra Pb và làm ảnh hưởng đến sự tăng cao hàm lượng Pb trong tầng chứa nước. Bên cạnh đó, dựa theo mặt cắt thủy văn của bản đồ địa chất thủy văn thành phố Hồ Chí Minh, giếng quan trắc QPVC (Q9902B) có thành phần thạch học của lớp phủ cũng như tầng qp3 chủ yếu là bột cát nên khả năng các chất ô nhiễm khuếch tán xuống các tầng chứa nước là rất cao [30].

Với bốn kim loại khác (Al, Cr, Fe, Zn) không thể hiện sự khác biệt rõ rệt về không gian giữa các giếng quan trắc và được đánh giá là phản ánh vai trò của yếu tố tự nhiên. Do đó giả thuyết chỉ có ba giếng là TTB, GV, QPVC là đã chịu ảnh hưởng của nguồn ô nhiễm nhân sinh. Để kiểm chứng giả thuyết này sẽ thực hiện phân tích ANOVA để xác định có hay không sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa 3 giếng nói trên và 26 giếng còn lại.

2.3. Kết quả kiểm chứng giả thuyết bằng phân tích thống kê ANOVA

a) Xác định hàm phân bố của tập mẫu

Kết quả trình bày các tham số thống kê mô tả của tập mẫu hàm lượng kim loại nặng được trình bày tại bảng 2. Tất cả các kim loại nghiên cứu đều có giá trị trung bình (*mean*) cao hơn trung vị (*median*). Thêm vào đó, giá trị của độ lệch chuẩn cũng rất lớn. Do đó, các kim loại nặng nghiên cứu đều thể hiện sự phân tán của tập mẫu - hay nói cách khác các kim loại có sự biến thiên rất lớn giữa các giếng quan trắc. Kết quả xác định độ lệch cho thấy tất cả các kim

loại đều có giá trị tuyệt đối khác thể hiện không tuân theo phân phối chuẩn, tập mẫu có phân bố càng bất đối xứng. Bên cạnh đó, giá trị độ nhọn cũng thể hiện sự bất đối xứng của tập mẫu và có thể đánh giá rằng tập mẫu không tuân theo phân phối chuẩn.

Trương tự, kết quả của kiểm định Shapiro-Wilk cũng cho thấy tập mẫu này cũng không tuân theo phân phối chuẩn do giá trị mức ý nghĩa $p < 0,05$. Do đó, để có thể thực hiện các phân tích thống kê tiếp theo, dữ liệu cần chuyển đổi sang logarith (log10). Sau khi logarith hóa bộ dữ liệu thì các kim loại nặng đã tuân theo phân phối chuẩn ngoại trừ Cr và Cd (Bảng 2).

Bảng 2. Kết quả xác định hàm phân bố theo kiểm định Shapiro-Wilk.

	Shapiro-Wilk				Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.		Statistic	df	Sig.
Mn	0,574	29	0,000	lgMn	0,965	29	0,435
Ni	0,664	29	0,000	lgNi	0,968	29	0,501
Cu	0,816	29	0,000	lgCu	0,972	29	0,610
Cd	0,389	29	0,000	lgCd	0,790	29	0,000
Pb	0,405	29	0,000	lgPb	0,969	29	0,529

Statistic: Giá trị của thống kê Shapiro-Wilk; df: bậc tự do; Sig.: mức ý nghĩa

Do đó, với số liệu sau khi logarith hóa đảm bảo điều kiện để phân tích ANOVA.

b) Kết quả phân tích ANOVA

Như đã trình bày ở trên, kỹ thuật ANOVA được thực hiện để kiểm định giả thuyết là hàm lượng một số kim loại (Mn, Ni, Cu, Cd và Pb) tăng cao tại ba giếng TTB, GV và QPVC là do ảnh hưởng đáng kể của nguồn ô nhiễm nhân sinh. Do đó giả thuyết H_0 là có sự khác biệt về mặt thống kê về hàm lượng của năm kim loại ở 3 giếng (TTB, GV, QPVC) so với 26 giếng còn lại.

Kết quả phân tích ANOVA với các kim loại nặng được trình bày tại bảng 3 và bảng 4. Bảng 3 trình bày kết quả kiểm định sự bằng nhau của các phương sai (Test of Homogeneity of Variances). Tất cả các kim loại khảo sát đều có giá trị mức ý nghĩa (Sig.) ở kiểm định này $> 0,05$. Do đó, phương sai giữa các lựa chọn của biến định tính ở trên không khác nhau và có thể sử dụng kết quả ở Bảng 4.

Bảng 3. Kết quả kiểm định sự bằng nhau của các phương sai.

	Levene statistic	df1	df2	Sig.
lgNi	1,156	1	27	0,292
lgCu	0,002	1	27	0,966
lgCd	1,684	1	27	0,205
lgPb	0,012	1	27	0,914
lgMn	0,368	1	27	0,549

Levene statistic: Giá trị thống kê Levene, df1 & df2: Số bậc tự do; Sig. mức ý nghĩa (mặc định là 0,05 tương ứng với độ tin cậy của kiểm định là 95%).

Bảng kết quả ANOVA đã cho thấy chỉ có Mn có giá trị sig = 0,99 $> 0,05$ chấp nhận giả thuyết H_0 - thể hiện hàm lượng kim loại này không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa hai cụm giếng hay nói cách khác, nguồn ô nhiễm nhân sinh không ảnh hưởng đến kim loại này. Bốn kim loại còn lại (Ni, Cu, Cd và Pb) có giá trị sig $< 0,05$ thể hiện sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa hai cụm giếng hay nói cách khác, nguồn ô nhiễm nhân sinh đã có ảnh hưởng nhất định đến các kim loại này.

Bảng 4. Bảng kết quả ANOVA.

		Sum of Squares	df		Mean Square	F	Sig.
lgNi	SSB	1,577	1	MSB	1,577	10,070	0,004
	SSW	4,228	27	MSW	0,157		

		Sum of Squares	df		Mean Square	F	Sig.
	SST	5,805	28				
lgCu	SSB	0,728	1	MSB	0,728	4,673	0,040
	SSW	4,205	27	MSW	0,156		
	SST	4,932	28				
lgCd	SSB	2,017	1	MSB	2,017	11,099	0,003
	SSW	4,907	27	MSW	0,182		
	SST	6,924	28				
lgPb	SSB	3,234	1	MSB	3,234	10,566	0,003
	SSW	8,263	27	MSW	0,306		
	SST	11,496	28				
lgMn	SSB	0,738	1	MSB	0,738	2,919	0,099
	SSW	6,825	27	MSW	0,253		
	SST	7,562	28				

df: số bậc tự do; Mean Square: Trung bình bình phương; F: Tỷ số phương sai; Sig. mức ý nghĩa (mức định là 0,05 tương ứng với độ tin cậy của kiểm định là 95%).

4. Kết luận

Phương pháp phân tích thống kê ANOVA là một cách tiếp cận hợp lý trong xử lý dữ liệu và đánh giá chất lượng nước dưới đất. Áp dụng đối với khu vực TP. HCM, kết quả phân tích ANOVA đã được kiểm chứng bằng số liệu quan trắc và khảo sát thực địa để xác định ảnh hưởng của các hoạt động nhân sinh đến hàm lượng kim loại nặng trong nước dưới đất tầng Pleistocene. Bốn kim loại nặng Ni, Cu, Cd và Pb đã có giá trị tăng cao tại một số giếng quan trắc (TTB, GV, QPVC) đồng thời cũng thể hiện có sự tác động nhất định của hoạt động nhân sinh. Năm kim loại còn lại bao gồm Al, Cr, Fe, Mn và Zn phản ánh vai trò của các yếu tố tự nhiên như thành phần thạch học của tầng chứa nước.

So với quy chuẩn cho phép (QCVN 09:2023), hàm lượng các nguyên tố nói trên còn ở mức thấp. Tuy nhiên, do có sự tăng cao của Cd và Pb là những kim loại nặng có độc tính, có thể gây ung thư nên vẫn cần tiếp tục triển khai quan trắc thường xuyên.

Đóng góp của tác giả: Xây dựng ý tưởng nghiên cứu: H.T.T.T.; Xử lý số liệu: T.Đ.D., C.T.V.; Viết bản thảo bài báo: H.T.Đ., T.Đ.D.; Chỉnh sửa bài báo: T.T.C.L., C.T.V.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Bộ Tài nguyên và Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP.HCM đã tài trợ kinh phí thực hiện đề tài; sự hỗ trợ của Trung tâm quan trắc (Sở Tài nguyên và Môi trường TP.HCM) và Liên đoàn Quy hoạch và Điều tra Tài nguyên nước miền Nam trong quá trình thu thập mẫu hiện trường.

Lời cam đoan: Tập thể tác giả cam đoan bài báo này là công trình nghiên cứu của tập thể tác giả, chưa được công bố ở đâu, không được sao chép từ những nghiên cứu trước đây; không có sự tranh chấp lợi ích trong nhóm tác giả.

Tài liệu tham khảo

1. United States Environmental Protection Agency S EPA Terms of Environment <https://www.epa.gov/caddis-vol2/metals>.
2. Kurwadkar, S.; Kanel, S.R.; Nakarmi, A. Groundwater pollution: Occurrence, detection, and remediation of organic and inorganic pollutants. *Water Environ. Res.: Res. Publ. Water Environ. Fed.* **2020**, *92(10)*, 1659–1668.
3. Karthikeyan, S.; Arumugam, S.; Muthumanickam, J.; Kulandaisamy, P.; Subramanian, M.; Annadurai, R.; Senapathi, V.; Sekar, S. Causes of heavy metal contamination in groundwater of Tuticorin industrial block, Tamil Nadu, India. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2021**, *28(15)*, 18651–18666.
4. Khalid, S.; Shahid, M.; Natasha Shah, A.H.; Saeed, F.; Ali, M.; Qaisrani, S.A.; Dumat, C. Heavy metal contamination and exposure risk assessment via drinking groundwater in Vehari, Pakistan. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2020**, *27(32)*, 39852–39864.

5. Lashkaripour, G.R.; Ghafoori, M. The effects of water table decline on the groundwater quality in aquifer of Torbat Jam Plain, Northeast Iran. *Int. J. Emerging Sci.* **2011**, *1*(2), 153–163.
6. Toàn Đ.N. Báo cáo tổng hợp kết quả điều tra, đánh giá tài nguyên nước dưới đất thành phố Hồ Chí Minh. Liên đoàn Quy hoạch và Điều tra Tài nguyên Nước miền Nam, 2016.
7. Sở Tài nguyên và Môi trường TP.HCM. Báo cáo hiện trạng môi trường TP.HCM năm 2012, 2013, 2014, 2021.
8. Liên đoàn Quy hoạch và Điều tra Tài nguyên nước miền Nam. Báo cáo kết quả quan trắc nước dưới đất giai đoạn 2000 đến 2014.
9. Kỳ, N.V.; Vân, L.T.T. Ô nhiễm Mangan trong nước dưới đất tầng Pleistocen khu vực thành phố Hồ Chí Minh. *Tap chí Các khoa học về trái đất* **2013**, *35*(1), 81–87.
10. Oanh, T.T.P.; Kỳ, N.V.; Thông, H.C.; Ngô, Đ.V.; Phúc, M.H. Đánh giá ô nhiễm kim loại trong nước dưới đất tầng Pleistocen khu vực quận Gò Vấp, TP. Hồ Chí Minh. Kỷ yếu Hội nghị khoa học lần thứ 2, Trường Đại học Tài nguyên & Môi trường TP. HCM, 2016.
11. Patel, P.S.; Pandya, D.M.; Shah, M.A. Holistic review on the assessment of groundwater quality using multivariate statistical techniques. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2023**, *30*(36), 85046–85070.
12. Kumar, V.; Parihar, R.D.; Sharma, A.; Bakshi, P.; Singh Sidhu, G.P.; Bali, A.S.; Karaouzas, I.; Bhardwaj, R.; Thukral, A.K.; Gyasi-Agyei, Y.; Rodrigo-Comino, J. Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. *Chemosphere* **2019**, *236*, 124364.
13. Zainol, N.F.M.; Zainuddin, A.H.; Looi, L.J.; Aris, A.Z.; Isa, N.M.; Sefie, A.; Ku Yusof, K.M.K. Spatial analysis of groundwater hydrochemistry through integrated multivariate analysis: A case study in the urbanized Langat basin, Malaysia. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*(11), 5733.
14. Boev, I.; Šorša, A.; Kovačević, B.; Mitrev, S.; Boev, B. The use of factor analysis to distinguish the influence of parent material, mining and agriculture on groundwater composition in the Strumica valley, Macedonia. *Geologia Croatica* **2016**, *69*(2), 245–253.
15. Bux, R.K.; Haider, S.I.; Batool, M.; Solangi, A.R.; Memon, S.Q.; Shah, Z.U.; Moradi, O.; Vasseghian, Y. Natural and anthropogenic origin of metallic contamination and health risk assessment: A hydro-geochemical study of Sehwan Sharif, Pakistan. *Chemosphere* **2022**, *300*, 134611.
16. Johnbosco, C.; Unigwe, E.C.O.; Omeka, M.E.; Ayejoto, D.A. Urban groundwater quality assessment using pollution indicators and multivariate statistical tools: A case study in southeast Nigeria. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2023**, *103*(14), 3324–3350.
17. Belkhiri, L.; Mouni, L.; Narany, T.S.; Tiri, A. Evaluation of potential health risk of heavy metals in groundwater using the integration of indicator kriging and multivariate statistical methods. *Groundwater Sustainable Dev.* **2017**, *4*, 12–22.
18. Charizopoulos, N.; Zagana, E.; Psilovikos, A. Assessment of natural and anthropogenic impacts in groundwater, utilizing multivariate statistical analysis and inverse distance weighted interpolation modeling: the case of a Scopia basin (Central Greece). *Environ Earth Sci.* **2018**, *77*, 380.
19. Igibah, C.E.; Tanko, J.A. Assessment of urban groundwater quality using Piper trilinear and multivariate techniques: a case study in the Abuja, North-central, Nigeria. *Environ Syst Res.* **2019**, *8*, 14. <https://doi.org/10.1186/s40068-019-0140-6>.
20. Trọng, H.; Ngọc, C.N.M. Phân tích dữ liệu nghiên cứu với SPSS. Tập 2, Nhà xuất bản Hồng Đức, TP.HCM, 2008, tr. 196.
21. Phúc, H.Đ. Sử dụng phần mềm SPSS trong phân tích số liệu. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà nội, 2005, tr. 452.
22. Kara, H.; Demir Yetiş, A.; Kalkan, S.; Yetiş, R. Evaluation of pollution indicators and transported sediment content in agricultural drainage waters for reuse as irrigation,

- Harran Plain, Turkey. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2023**, 30(24), 64982–64993.
23. Kumar, V.; Gaunkar, R.; Thakker, J.; Ankola, A.V.; Iranna Hebbal, M.; Khot, A.J. P.; Goyal, V.; Ali, A.; Eldwakhly, E. Pediatric dental fluorosis and its correlation with dental caries and oral-health-related quality of life: A descriptive cross-sectional study among preschool children living in Belagavi. *Children* **2023**, 10(2), 286.
 24. Pujar, P.M.; Kenchannavar, H.H.; Kulkarni, R.M.; Kulkarni, U.P. Real-time water quality monitoring through Internet of Things and ANOVA-based analysis: A case study on river Krishna. *Appl. Water Sci.* **2019**, 10, 22.
 25. Jehan, S.; Khattak, S.A.; Muhammad, S. et al. Human health risks by potentially toxic metals in drinking water along the Hattar Industrial Estate, Pakistan. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, 27, 2677–2690.
 26. Sikakwe, G.U.; Ilumo, B.U. Geochemical characteristics and evaluation of the potentially toxic metals in surface and groundwater in Akamkpa-Biase, southeastern Nigeria. *Arab. J. Geosci.* **2021**, 14, 1–22.
 27. Thủy, H.T.T. Báo cáo tổng kết đề tài Nghiên cứu đánh giá tác động của các nguồn ô nhiễm nhân sinh đến sự phân bố các kim loại nặng độc hại trong nước dưới đất khu vực TP.HCM. 2018.
 28. Reimann, C.; de Caritat, P. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. *Sci. Total Environ.* **2017**, 578, 633–648.
 29. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. 4th Edition, https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151_eng.pdf.
 30. Trung tâm Quy hoạch và Điều tra Tài nguyên nước quốc gia. Báo cáo kết quả đề tài Biên hội - thành lập bản đồ tài nguyên nước dưới đất tỷ lệ 1:200.000 cho các tỉnh trên toàn quốc. 2019.

Studying the impact of anthropogenic activities on heavy metal contents in Pleistocene aquifers in Ho Chi Minh City

Hoang Thi Thanh Thuy^{1*}, Tu Thi Cam Loan¹, Tran Duc Dau¹, Huynh Tien Dat¹, Can Thu Van¹

¹ Ho Chi Minh City University of Natural Resources and Environment;
 httthuy@hcmunre.edu.vn; ttcloan1201@gmail.com; tddau@hcmunre.edu.vn;
 htddat@hcmunre.edu.vn; ctvan@hcmunre.edu.vn

Abstract: The presence of various heavy metals, including hazardous metals, in Hochiminh City's Pleistocene aquifer has recently been reported. The ANOVA approach (analysis of variance) was used in conjunction with monitoring data and field surveys to investigate the effects of anthropogenic activities on heavy metal levels. The findings indicate that anthropogenic activities have an impact on the distribution of heavy metals such as Ni, Cu, Cd, and Pb. There was a statistically significant difference of these metal levels between the monitoring wells. Although the levels of these metals remain low, they must be monitored on a regular basis, notably for Cd and Pb. The other heavy metals, Al, Cr, Fe, Mn, and Zn, showed natural backgrounds and insignificant impacts from anthropogenic activities. It proved that one-way ANOVA was effective in carrying out hydrogeochemical data analysis. This study results provided scientific baseline for policy makers to effectively manage groundwater in Hochiminh City.

Keywords: Groundwater; Heavy metals; Statistical analysis; ANOVA; Pleistocene aquifer.