

Ô NHIỄM KIM LOẠI NĂNG TRONG ĐẤT VÀ TRẦM TÍCH TẠI MỘT SỐ BÃI THU GOM VÀ TÁI CHẾ CHẤT THẢI ĐIỆN TỬ

Đến Tòa soạn 11-02-2008

TẠ THỊ THẢO, CHU XUÂN ANH, ĐỖ QUANG TRUNG

Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN - Đại học Quốc gia Hà Nội

ABSTRACT

Heavy metal contamination in soil and sediment from electronic rubbishes and plastic treatment places can be harmful to the biota and human beings. In this report, 43 samples of soil and sediment from e-waste collecting and recycling places (Phan Boi small village, Di Su commune, My Hao district, Hung Yen province and Trieu Khuc village, Thanh Tri district, Ha Noi Town) and 9 urban and non-urban soil profiles were analyzed for total contents of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Hg using ICP-MS and CV-AAS. The soils and sediment were polluted with Co, Ni, Cu, Zn and heavily polluted with As, Hg Cd and Pb. The contents of Zn, As, Pb increased with the increase of distance from the e-waste collecting fields. The mean total contents of almost heavy metals in sediment are many times higher than the mean value of surface soil and the natural value of soil. The results also showed the marked decrease of heavy metal content by vertical depth. For the environmentally safe purpose as well as sour apportionment of heavy metals of soil and sediment, the extraction procedure and multivariate analysis will be investigated in further work.

I - MỞ ĐẦU

Khoa học kỹ thuật phát triển đã kéo theo sự ra đời hàng loạt các thiết bị điện tử. Tuy nhiên, do các thiết bị điện tử lục hậu quá nhanh và nhu cầu sử dụng chúng ngày càng nhiều, trong khi lại có quá ít cơ sở tái chế ở phương Tây, khiến tại các nước này ngày càng tăng “rác máy tính” và nhu cầu xuất khẩu loại “rác” này gia tăng theo hướng đổ về các nước đang phát triển. Vì một số lợi ích kinh tế, không ít quốc gia đang phát triển đang tiếp nhận và xử lý loại chất thải này. Thế nhưng, đi kèm theo chúng là hàng tấn phế liệu ẩn chứa nguy cơ độc hại lớn, do ở các nước này nhận thức của người dân còn rất thấp, khoa học công nghệ tái chế còn rất lạc hậu, chủ yếu là lao động trực tiếp và thủ công [1].

Chất thải điện tử chứa rất nhiều các kim loại nặng hoặc những hợp chất chất độc hại với con

người và môi trường sống. Kim loại nặng và các kim loại có độc tính cao có trong các thiết bị điện, điện tử phát tán từ các bãi thu gom và từ nguồn nước thải trong quá trình tái chế đang gây ô nhiễm đất và trầm tích, nước tại các rãnh, ao hồ gần bãi sau đó thấm xuống gây ô nhiễm nguồn nước ngầm, gây nguy hiểm đối với con người và động thực vật và môi trường sống [2].

Rác thải điện, điện tử chứa lượng lớn các kim loại nặng như As, Cd, Cr, Pb, Hg, Ni, Zn... trong vật liệu chế tạo diot bán dẫn, màn hình CRT, màn hình tinh thể lỏng, ti vi, pin, bảng mạch trong các thiết bị in, các loại pin, máy in, mực in, mực và trống của máy photocopy, băng đĩa ghi dữ liệu... gây ngộ độc cấp tính và mãn tính khi tiếp xúc dù ở hàm lượng rất nhỏ [3]. Vì vậy, việc khảo sát, đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại nặng trong đất và trầm tích tại các khu vực thu gom, vận chuyển,

xử lý và chôn lấp chất thải điện tử là rất cần thiết, để từ đó có những biện pháp quản lý, tư vấn và xử lý môi trường để đảm bảo sức khoẻ cho người dân.

Phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) và khói phổ plasma cao tần cảm ứng (ICP-MS) là hai trong số các phương pháp thường được dùng để xác định tổng hàm lượng các kim loại nặng trong các mẫu môi trường [4]. Trong đó ICP-MS là phương pháp phân tích hiện đại nhất hiện nay dùng để xác định đồng thời hàm lượng siêu vết các kim loại nặng trong mẫu đất, nước, trầm tích với độ đúng cao và tốn ít thời gian phân tích [5].

Trong bài báo này, hàm lượng Hg được xác định theo phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử hóa hơi lạnh (CV-AAS) còn tổng hàm lượng các kim loại khác Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb được xác định theo phương pháp ICP-MS. Tổng hàm lượng các kim loại trong các mẫu đất ở các độ sâu khác nhau và các khoảng cách khác nhau với đồng chất thải cũng như trong các mẫu nước thải và trầm tích tại các rãnh, ao hồ gần đó được dùng để đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại nặng trong đất nước và trầm tích tại các bãi thu gom, tái chế rác thải điện, điện tử ở khu vực Hà Nội và các tỉnh lân cận.

II - THỰC NGHIỆM

1. Khu vực khảo sát và đánh giá ô nhiễm

Mẫu đất và trầm tích chủ yếu được lấy tại hai bãi tập trung thu gom, tái chế phế liệu khu vực Hà Nội và các tỉnh phụ cận là thôn Triều Khúc, xã Tân Triều, huyện Thanh Trì, Hà Nội và thôn Phan Bôi, xã Dị sứ, huyện Mỹ Hào, tỉnh Hưng Yên, một số mẫu khác tại khu vực thu gom phế thải ở Kiến An, Hải Phòng. Ngoài ra các mẫu đất bê mặt khu vực nội thành Hà Nội, đất khu vực công viên và đất trồng trọt ngoại thành Hà Nội cũng được thu thập để phân tích lấy số liệu đối chứng.

Mẫu đất được lấy trên bê mặt và sâu 30 cm để đánh giá mức độ ô nhiễm theo chiều sâu, đồng thời lấy tại các vị trí cạnh đồng tập kết chất thải điện tử, cách chân đồng 20 m, 50 m để đánh giá mức độ ô nhiễm theo chiều rộng. Mẫu phân tích được lấy sau mùa mưa, bắt đầu vào

mùa khô, tháng 9 năm 2006. Mẫu được lấy thành nhiều đợt khác nhau, sau khi trời mưa ít nhất 5 ngày. Mẫu trầm tích được lấy tại các rãnh nước chảy từ bãi tập kết và tái chế chất thải và tại các ao thu gom nước thải. Mỗi mẫu.

Từng mẫu sau khi lấy được ghi kèm theo các thông tin về vị trí và loại mẫu đồng thời thu thập thêm hồ sơ về bãi tập kết và thu gom chất thải điện tử như thời gian vật liệu được lưu trữ tại bãi, số lượng vật liệu (theo ngày, tháng năm....), nguồn gốc nơi nhập, nơi tiêu thụ sản phẩm sau khi thu gom và tái chế và công nghệ tái sử dụng đơn giản hiện đang được áp dụng là gì, đặc tính sản phẩm □.

2. Hóa chất và thiết bị và phương pháp phân tích

Các hóa chất được dùng thuộc loại siêu tinh khiết (Merck) và nước cất 2 lần, được loại sạch các ion khác bằng thiết bị Milli-Q-water. Dung dịch chuẩn Hg(II) 1000 ppm (Merck) và dung dịch chuẩn đa nguyên tố (Merck) được dùng trong ICP-MS. Dung dịch làm việc được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc bằng HNO_3 0,14 M.

Hg được xác định theo phương pháp CV-AAS sử dụng chất khử là SnCl_2 do trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AA-6800 ghép nối hệ thống HVG-1, đèn catôt rỗng của thủy ngân và cuvet thạch anh, hãng Shimadzu, Nhật Bản.

Tổng hàm lượng các kim loại khác được xác định theo phương pháp ICP- MS trên thiết bị của hãng Perkin- Elmer Sciex Elan 5000 ICP-mass spectrometer. Các thông số máy đo ICP-MS được liệt kê ở bảng 1. Tỷ số khối lượng/điện tích (M/Z) của các nguyên tố phân tích là: Cr(52), Mn(55), Fe(57), Co(59), Ni(60), Cu(63), Zn(66), As(75), Cd(111), Pb(208).

3. Lấy mẫu và xử lý mẫu phân tích

**Chuẩn bị mẫu:* Mẫu đất và trầm tích được lấy bằng xép và gầu inox, khoảng 1 kg mỗi mẫu, cho mẫu vào túi nhựa có gắn mép và chuyển ngay về phòng thí nghiệm. Mẫu sau đó được phơi khô tự nhiên hoặc được sấy ở khoảng 40°C đến khối lượng không đổi, nghiên nhỏ trong cối sứ, rây lấy các hạt có kích thước nhỏ hơn 1,7 mm, đồng nhất mẫu và chuyển vào túi nhựa có gắn mép và để trong bình hút ẩm [6].

*Phá mẫu bằng lò vi sóng [7]:

Cân 0,2 g mẫu đất hoặc trầm tích cho vào bình phá mẫu bằng teflon, thêm 3 ml HNO₃ đặc, 2 ml H₂SO₄ đặc, đợi khoảng 10 phút, thêm 3 ml HF đặc và lắc nhẹ hỗn hợp axit. Đậy nắp an toàn và đặt vào lò vi sóng, ở 180°C trong 30 phút. Sau đó, lọc mẫu qua giấy lọc băng xanh và chuyển vào bình định mức 50 ml để tiến hành phân tích

tổng hàm lượng các kim loại theo phương pháp ICP—MS.

Cần làm thí nghiệm với mẫu trắng và mẫu lặp để đánh giá sự nhiễm bẩn của hóa chất và môi trường xung quanh, độ lặp của phương pháp và kiểm tra hiệu suất thu hồi của quá trình phá mẫu.

Bảng 1: Các thông số máy đo ICP-MS

- Tốc độ dòng khí mang: 0,94 (lít/phút)	- Tốc độ bơm sạch (Uptake): 0,4 vòng/giây
- Công suất RF: 1000 (W)	- Thời gian bơm làm sạch (Uptake): 120 giây
- Thế của các lăng kính: 0,75 (V)	- Tốc độ bơm ổn định (Stable): 0,1 vòng/giây
- Tốc độ bơm nhu động: 48 (vòng/phút)	- Thời gian bơm ổn định(Stable): 30 s
- Tốc độ bơm mẫu: 26 (vòng/phút)	- Nước làm mát: 2,4 lít/phút
- Lưu lượng khí tạo plasma: 1,5 lít/phút	- Nhiệt độ nước làm mát: 20°C
- Lưu lượng khí phụ trợ (Auxiliary gas): 0,9 lít/phút	- Thời gian đo cho 1 điểm: 0,1 giây
	- Số lần đo lặp cho 1 điểm: 3 lần

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tổng hàm lượng các kim loại nặng trong đất và trầm tích

Chúng tôi đã xác định tổng hàm lượng của 11 kim loại nặng trong 37 mẫu đất và trầm tích ở các vị trí khác nhau tại các bãi thu gom và xử lý chất thải điện tử và mẫu đối chứng là đất vườn hoa theo phương pháp CV-AAS và ICP-MS đã được tiến hành phân tích. Bảng 2 là giá trị hàm lượng trung bình (tính đến độ lệch chuẩn) và khoảng biến thiên hàm lượng (hàm lượng nhỏ nhất-lớn nhất) của các kim loại trong các mẫu đất và trầm tích phân loại theo vị trí khoang cách đến bãi tập kết chất thải điện tử và một số loại đất thông thường khác để tham khảo.

Hàm lượng các kim loại nặng trong đất và trầm tích dao động rất lớn tùy theo tính chất của đất, vị trí từng bãi tập kết chất thải. Kết quả phân tích cho thấy với hầu hết mẫu đất bề mặt lấy cạnh bãi tập kết chất thải điện tử (thời gian tập kết trung bình là 2 năm) đều có sự ô nhiễm kim loại nặng so với đất khu dân cư hoặc đất khu vườn hoa, công viên trừ Fe (dấu hiệu ô nhiễm không rõ rệt). Tính trung bình Mn ô

nhiễm gấp hơn 2 lần, Co khoảng 2 lần, Ni gấp 1,5 lần, Cu khoảng 2 lần, Cd hơn 2 lần, Hg khoảng 2 lần và đặc biệt As ô nhiễm gấp hơn 10 lần, Pb khoảng 20 lần so với đất khu vực dân cư hoặc vườn hoa. Các mẫu đất trồng trọt lấy tại khu vực Thanh Trì, Hà Nội cũng có biểu hiện ô nhiễm một số kim loại như Zn, As và Hg.

Trong số 15 mẫu đất bề mặt lấy cạnh chân đồng tập kết chất thải điện tử những mẫu lấy tại những vị trí có thời gian tập kết lâu (như nhà ông Định, thôn Phan Bôi) sau thời gian tập kết 4 năm hàm lượng các kim loại nặng rất cao như Mn (2053 mg/kg), Co (133,9 mg/kg), Ni (139,7 mg/kg), Cu (139,7 mg/kg), Zn (1129 mg/kg), Cd (14,5 mg/kg), Hg (1,5 mg/kg). Còn mẫu đất bề mặt chân đồng chất thải (lấy tại nhà ông Định (thôn Phan Bôi)) sau 10 năm tập kết chất thải, ô nhiễm một số kim loại rất lớn như Ni (100,2 mg/kg), Zn (1319 mg/kg), As (120 mg/kg).

Kết quả phân tích các mẫu trầm tích lấy tại các rãnh nước chảy từ chân đồng chất thải điện tử và từ vị trí xay, rửa nhựa xuống ao hồ gần đó theo khoảng cách khác nhau cho thấy tuỳ theo tính chất và thời gian lắng đọng trầm tích, độ sâu của rãnh hoặc ao chứa nước thải mà hàm

lượng kim loại khác nhau. Tính trung bình trầm tích cạnh bãi chất thải điện tử bị ô nhiễm rất lớn (so với đất vườn hoa hoặc đất khu dân cư) bởi Mn (2,5 lần), Co (2-3 lần), Ni (2 lần), Cu (2,5 lần), Zn (6 lần), As (gần 100 lần), Cd (2 lần), Hg(2 lần) và Pb (gần 45 lần). Nếu so với ô nhiễm kim loại nặng trong đất bề mặt tại các khu vực này thì sự rửa trôi của mưa và lắng đọng của trầm tích đã tích tụ đáng kể hàm lượng Zn và As, Hg, Pb. Khi phân tích 8 mẫu trầm tích, hàm lượng trung bình của 4 nguyên tố này tương ứng là (1655±3398), (1350±2146), (3,7±7,6) và (912±1530) mg/kg. Những kết quả phân tích này cho thấy đã có sự ô nhiễm đáng kể các kim loại nặng như Co, Ni, Cu, Zn và các kim loại có độc tính cao như As, Hg, Cd, Pb trong đất và trầm tích.

2. Lan truyền ô nhiễm kim loại nặng trong đất và trầm tích theo chiều rộng và chiều sâu

Ô nhiễm kim loại nặng cũng xảy ra đối với cả các mẫu đất đất bề mặt lấy cách xa bãi tập kết chất thải điện tử từ 3 - 20 m. Sự ô nhiễm các kim loại hầu hết tăng lên ít hoặc nhiều theo khoảng cách. Cách bãi tập kết từ 5 - 20 m sự ô nhiễm một số kim loại như Cr, Mn có thể tăng từ 1,5 - 2 lần. Điều này có thể giải thích một phần do sự rửa trôi các kim loại khỏi chất thải điện tử do mưa và di chuyển theo dòng chảy của nước mưa lan sang khu vực đất bên cạnh.

Sự rửa trôi và lắng đọng trầm tích xảy ra rõ rệt hơn theo khoảng cách từ bãi chất thải ra xung quanh. Ví dụ Zn trong mẫu trầm tích cạnh

bãi là 100 mg/kg thì trầm tích trong rãnh nước chảy cách đó 5 m là 372,5 mg/kg và trầm tích cách đó 10 m là 10024 mg/kg. Điều này cũng xảy ra với As, hàm lượng thay đổi lần lượt là 328,0; 571,5 và 5995 mg/kg. Đặc biệt với Pb theo dòng chảy của nước từ bãi tập kết chất thải xuống ao thì hàm lượng tăng từ 33,2 mg/kg trầm tích ngay tại rãnh sát chân đống chất thải đến 306,7 mg/kg trầm tích cách chân đống 5 m và 1296 mg/kg trầm tích ở hố sâu cuối nguồn chảy cách đó 10 m. Ở một vị trí khác hàm lượng Pb tăng từ 204,1 mg/kg đất bề mặt tại chân đống thu gom lên 3046 mg/kg trầm tích trên đường nước thải cách vị trí xay nhựa 15 m.

Trong tự nhiên, bản thân các quá trình địa hóa xảy ra trong đất làm cho sự phân bố các nguyên tố trong đất theo chiều đứng khá phức tạp. Tuy nhiên, với hầu hết các nguyên tố sự biến thiên hàm lượng ở độ sâu từ 0 - 30 cm không nhiều [8]. Kết quả phân tích một số mẫu đất lấy ở độ sâu 30 cm tại cùng vị trí với mẫu đất bề mặt lại cho thấy có sự giảm hàm lượng rõ rệt như từ 1-3 lần với các nguyên tố như Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Cd, Hg. Điều này chứng tỏ sự ô nhiễm các kim loại nặng xảy ra rất lớn với đất bề mặt sau đó giảm dần theo độ sâu. Tuy nhiên ngay ở độ sâu này cũng có sự ô nhiễm đáng kể về As và Zn, Hg so với đất các khu vực khác.

3. Tương quan hàm lượng các kim loại trong đất và trầm tích

Ở mức ý nghĩa thống kê là $P = 0,01$, một số kim loại có mối tương quan dương với nhau như ở bảng 3.

Bảng 3: Hệ số tương quan (R) hàm lượng các kim loại trong mẫu đất và trầm tích ($n = 23$)

Cặp nguyên tố	Co-Mn	Co-Ni	Co-Cd	As-Zn	Cd-Mn	Cu-Pb
R	0,840	0,540	0,795	0,726	0,887	0,790

Mối tương quan cao về hàm lượng của các nguyên tố Co với Mn, Ni, Cd, As và Pb cho thấy hàm lượng các nguyên tố này trong đất và trầm tích có sự tích lũy từ chất thải điện tử như pin Ni-Cd, màn hình CRT, bút mực máy in, mực máy in và các loại đĩa ghi dữ liệu, các loại nhựa phế thải mà không phải xuất phát từ nguồn gốc tự nhiên trong đất.

IV - KẾT LUẬN

Đất và trầm tích lấy tại khu vực thu gom và tái chế chất thải điện, điện tử khu vực hà Nội và một số tỉnh lân cận đã có sự ô nhiễm rõ rệt hàm lượng các kim loại nặng. Trong số 11 kim loại phân tích Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Hg thì Cr và Fe chưa có dấu hiệu ô nhiễm nếu so với đất tại khu vực dân cư và đất vườn

hoa, công viên. Hàm lượng cao của Mn có thể do sự ô nhiễm bởi yếu tố khác như ô nhiễm xảy ra với đất trồng trọt và vẫn nhỏ hơn hàm lượng trung bình của Mn trong thành phần hóa học của đất (theo các tài liệu tham khảo). Tổng hàm lượng trung bình các nguyên tố còn lại (Co, Ni, Cu, Zn, As, Hg, Cd, Pb) đều cao hơn nhiều lần so với các loại đất khác và gấp hàng trăm lần nếu so với thành phần hóa học của đất. Kết quả cũng cho thấy có lan truyền chất gây ô nhiễm theo chiều rộng từ bãi thu gom chất thải điện tử và theo chiều đứng. Hàm lượng một số kim loại nặng như Zn, As và Pb lại tăng lên khi khoảng cách đến bãi thu gom càng tăng và giảm dần theo độ sâu. Hàm lượng kim nặng tăng lên trong trầm tích ở các rãnh thoát nước từ bãi thu gom và từ vị trí xay, rửa nhựa đến cuối rãnh thoát nước và các ao cuối rãnh gần đó.

Công trình này được hoàn thành nhờ hỗ trợ kinh phí của đề tài cơ bản năm 2006-2008, mã số 5.068.06.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Macauley M, Palmer K, Shih JS. J Environ. Manage. 68, 13 - 22 (2003).
2. G. S. Senesil, G. Baldassarre, N. Senesi, B. Radina,. Chemosphere, 39, 343 (1999).
3. IRG Systems South Asia Pvt. Ltd. Final Draft Report on e-Waste Recycling in Delhi. Region Oct. 2003 — March (2004).
4. J. Sastre, A. Sahuquillo, M. Vidal, G. Rauret. Anal. Chim. Acta, 462, 59, (2002).
5. R. Falcina, E. Novaro, M. Marchesini, M. Gucciardi. J. Anal. At. Spectrom., 15, 5 (2000).
6. Gemma Auret. Talanta 46, 449 - 455 (1998).
7. SamuelMelaku ,RichardDams, LucMoens. Analytica Chimica Acta, 543, 117 - 123 (2005).
8. Đặng Trung Thuận. Địa hóa học- Nxb. Đại học Quốc Gia Hà Nội (2005).
9. Ying Lu, Zitong Gong, Ganlin Zhang, Wolfgang Burghardt. Geoderma, 115 101-111 (2003).

Bảng 2: Tổng hàm lượng trung bình (trung bình ± độ lệch chuẩn; (mean±SD)) và khoảng biến thiên (min-max; Range) của các kim loại nặng (mg/kg khô) trong các loại đất và trầm tích. (Kết quả đã loại sai số thô)

Đặc điểm mẫu		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb	
Đất bề mặt, chân bã tập kết (n=15)	Range Mean SD	16,6- 221,2 70,3±62,3		114-2053 441±487	7404-37519 17416±9043	3,0-133,9 17,2±32,5	9,1-133,9 47,7±39,0	8,0-948,7 149,8±237,9	89,4-1319 458±385	13,5-2096 337±612	0,4- 14,5 2,3±3,6	0,01-4,6 0,8±1,2	6,8-5412 410±1384
Trầm tích cạnh bã tập kết (n=8)	Range Mean SD	16,3-95,0 150,7-981,3 64,4±23,2		7643-45691 27019±11326	4,9-47,9 20,5±14,3	5,5-106,9 59,6±38,0	14,2-764,5 210,9±249,0	100-10024 1655±3398	17,2-5995 1350±2146	0,4-6,1 2,3±2,1	0,06-22,5 3,7±7,6	11,1-3694 912±1530	
Đất bề mặt cách bã tập kết từ 3-20 m (n=5)	Range Mean SD	49,1- 221,2 92,9±72,3		366,1-897,1 23905±8621	15751-35027 16,7±11,1	9,3-36,0 45,9±185,6	23,3-480,0 218±234	74,4-697 369±259	59,8-3476 1176±1549	0,6-5,3 1,9±1,9	0,08-1,79 0,7±0,6	3,8-39,1 15,7±13,9	
Đất bề mặt khu dân cư (n=3)	Mean SD			11529±3288	5,6±3,0	30,8±22,4	402±393	279±278	13,7±9,4	1,2±0,9	1,3±1,7	20,9±8,9	
Đất bề mặt công viên (n=3)	Mean SD			16342±4284	10,3±5,2	25,7±10,3	72,0±45,0	939±1457	23,6±16,1	0,6±0,6	0,06±0,06	81,3±35,2	
Đất bề mặt khu vực trồng trọt (n=3)	Mean SD			497,1±106,1	17110±4679	8,3±2,3	62,1±18,4	289±301	847±996	132,0±163,9	1,0±0,6	2,7±1,8	17,2±17,0
Hàm lượng trung bình trong đất [8]		83	850	38000	10	40	20	50	5	0,5	0,01	10	
Hàm lượng trung bình trong đất ở Trung Quốc[9]		53,9					22,0	100,0				23,6	

