

XÁC ĐỊNH MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG TRONG BỤI KHÔNG KHÍ BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN

Tô Thị Hiền, Dương Hữu Huy

Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 21 tháng 03 năm 2011, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 14 tháng 09 năm 2011)

TÓM TẮT: Lượng vết các kim loại là thành phần hóa học nguy hiểm chứa trong hạt bụi, gây ra rất nhiều bệnh nguy hiểm. Việc xác định chính xác hàm lượng của các kim loại là hết sức cần thiết, qui trình phân tích đòi hỏi độ chính xác và độ đúng cao. Do đó, phương pháp von-ampe hòa tan là phương pháp phù hợp cho việc xác định lượng vết các kim loại Zn, Cd, Pb, Cu, Co, Ni. Rất nhiều thông số đã được khảo sát và tối ưu hóa, giới hạn phát hiện của các ion kim loại này là Zn(II) 3,47, Cd(II) 0,34, Pb(II) 0,59, Cu(II) 0,68, Ni(II) 2,51, and Co(II) 0,06 ppb và độ chính xác cao ($< 5\%$). Cán nhiễu từ các ion khác cũng được phân tích một cách tỉ mỉ. Mẫu được phân hủy trong lò vi sóng cho hiệu suất thu hồi từ 96,7% đến 106%. Ưu điểm của phương pháp là đơn giản, chọn lọc, độ nhạy cao. Mẫu bụi được lấy từ tháng 3 đến tháng 6/2009 tại các vị trí chịu ảnh hưởng khác nhau đại diện cho khu vực dân cư, khu vực giao thông và khu công nghiệp. Nồng độ kim loại trải rộng thấp nhất là coban 0,06 ng/m³ và cao nhất là kẽm 505 ng/m³. Nhìn chung, hàm lượng kim loại chì thấp hơn TCVN 5937:2005 và dao động trong khoảng từ 1,53-26,84 ng/m³.

Từ khóa: kim loại nặng, phương pháp von-ampe, đánh giá phơi nhiễm.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ô nhiễm bụi gây ra nhiều tác động ảnh hưởng sức khỏe con người, không những vậy ảnh hưởng của hạt bụi còn phụ thuộc vào thành phần hóa học của nó [1]. Ví dụ bụi chứa các kim loại Pb, Hg gây ra các bệnh nhiễm độc rất nguy hiểm; bụi quặng và các hợp chất phóng xạ, chất hợp chứa Cr(VI), As, Cd...gây ra các bệnh ung thư; bụi thạch anh, bụi amiang...gây xơ hóa phổi[2]. Hơn nữa, ô nhiễm bụi gây ra những ảnh hưởng nhất định đối với môi trường đất và nước, vì khi các hạt bụi sa lắng sẽ đi vào môi trường đất hoặc nước, do đó các chất ô nhiễm chứa trong các hạt bụi sẽ lưu giữ ở các

môi trường đó, gây ô nhiễm cho môi trường đất và nước.

Lượng vết các kim loại nặng đóng góp một phần không nhỏ vào ô nhiễm môi trường, chúng có ảnh hưởng nghiêm trọng lên chất lượng của hệ sinh thái. Các kim loại nặng có khả năng tích lũy trong cơ thể sinh vật gây ra rất nhiều tác dụng và bệnh tật. Trong những năm gần đây, có rất nhiều nghiên cứu về mối liên hệ giữa sức khỏe con người với lượng vết của các kim loại độc chứa trong hạt bụi[3]. Một vài kim loại như Cu, Zn ở hàm lượng vết thì cần thiết cho cơ thể, tuy nhiên một số kim loại khác như Pb, Cd thì gây độc ngay ở hàm lượng vết. Hiện nay ở các nước phát triển có rất nhiều

nghiên cứu về sự ô nhiễm kim loại nặng trong bụi không khí, ngược lại ở các nước đang phát triển thì vấn đề này chưa được quan tâm[4]. Trong hệ thống quan trắc chất lượng không khí tại Việt Nam không có các chỉ tiêu của kim loại nặng (ngoại trừ Pb). Do đó mục tiêu của đề tài này là xác định hàm lượng của một số kim loại Zn, Cd, Pb, Cu, Ni và Co trong bụi không khí ở khu vực thành phố Hồ Chí Minh (Tp.HCM), góp phần vào việc nghiên cứu ô nhiễm không khí.

Hiện nay có rất nhiều phương pháp xác định hàm lượng kim loại trong bụi không khí như phổ hấp thụ lò graphit GFAAS, phổ phát xạ cao tần ghép khối phổ ICP-MS hoặc phương pháp von-ampe hòa tan, trong đó phương pháp GFAAS và ICP-MS được xem là phương pháp chuẩn[5]. Tuy nhiên chúng đòi hỏi thiết bị rất đắt tiền và chi phí vận hành cao. Trong khi đó phương pháp von-ampe ngoài ưu điểm giới hạn phát hiện thấp, độ đúng và độ chính xác tương đương với phương pháp ICP-MS[6], còn có ưu điểm là chi phí vận hành rẻ, đơn giản, phân tích đồng thời một số ion kim loại.

2.THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Nitric acid, acetic acid, amonium chloride, amonium hydroxide, sodium acetate, sodium hydroxide, dimethylglyoxim được mua từ Merck.

Tất cả các dung dịch chuẩn làm việc được pha từ dung dịch chuẩn gốc 1 g/L (Merck) trong nước siêu sạch. Trong đó Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II) được xác định trong đệm acetate pH~5 có nồng độ 0.05 M và chất điện li KCl

0.06 M, còn Co(II) và Ni(II) sử dụng đệm amoni có nồng độ 0.05 M và tác nhân tạo phức là dimethylglyoxim (DMG) 2.10^{-4} M.

Mẫu được phân tích trên máy cực phổ 757 VA (Metrohm) với điện cực làm việc là điện cực giọt thủy ngân treo (HMDE), điện cực phụ trợ là điện cực platin (Pt) còn điện cực Ag/AgCl, KCl 3 M làm điện cực so sánh. Trong quá trình phân tích mẫu được khuấy tại tốc độ 2000 rpm và được sục khí N₂ nhằm đuổi khí O₂ hòa tan.

2.2. Lấy mẫu và xử lý mẫu

Mẫu bụi được lấy từ tháng 3 đến tháng 6 năm 2009 tại các vị trí Kí túc xá Đại học quốc gia (KTX), Trường Đại học Khoa học tự nhiên (KHTN), Sở khoa học công nghệ thành phố Hồ Chí Minh (SoKHCCN) và một vị trí tại Khu công nghiệp Biên Hòa II (BH). Sở dĩ có vị trí ở Biên Hòa là vì Biên Hòa là thành phố công nghiệp với rất nhiều khu công nghiệp tập trung nhiều ngành nghề. Hơn nữa Biên Hòa nằm sát thành phố Hồ Chí Minh do đó chất lượng không khí thành phố phần nào bị ảnh hưởng bởi sự phát thải từ các khu công nghiệp này.

Bụi tổng được lấy bằng giấy lọc sợi thủy tinh (ADVANTEC, GB 100R, kích thước lỗ 0.6 μ m), trên máy lấy mẫu thể tích lớn (SIBATA, HV 1000F). Không khí được hút với tốc độ 500 L.phút⁻¹ trong vòng 24 giờ, thể tích trung bình mỗi ngày là 720 m³ không khí. Để xác định đúng khối lượng bụi, giấy lọc cần được xử lý sơ bộ bằng cách sấy ở 110-120⁰C trong vòng 2 giờ, sau đó mang đi hút ẩm 48 giờ trước khi cân[7]. Giấy lọc sau khi lấy mẫu cũng cần phải hút ẩm 48 giờ sau đó mới cân để xác định khối

lượng bụi. Để tránh nhiễm bẩn trong quá trình di chuyển và bảo quản, giấy lọc cần phải gói trong bao nhôm và đựng trong túi nhựa.

Hiện nay, phân hủy mẫu bằng phương pháp ướt rất phổ biến và được ứng dụng rộng rãi. Phương pháp ướt có hai kỹ thuật chính là nung chảy mẫu trong dung dịch kiềm và phân hủy hoặc chiết bằng acid. Tuy nhiên phương pháp nung chảy bằng kiềm có nhiều nền cao và giới hạn phát hiện cũng rất cao, do đó phương pháp phân hủy bằng acid thì phù hợp cho việc phân tích mẫu bụi. Các yếu tố như nhiệt độ, áp suất và acid ảnh hưởng rất lớn hiệu quả phân hủy mẫu, hơn nữa việc ứng dụng vi sóng vào xử lý mẫu không chỉ giúp tăng hiệu suất xử lý mẫu mà còn giảm thời gian phân hủy mẫu và giảm tối đa sự nhiễm bẩn mẫu từ môi trường[8].

Trong bài báo này, mẫu bụi sau khi cân để xác định khối lượng được cất lấy một phần tư cho vào mỗi ống teflon thêm 10 mL HNO₃ 65%, sau đó thực hiện phá mẫu trong lò vi sóng theo chương trình nhiệt *bảng 1*. Mẫu sau khi phân hủy lọc qua màng lọc 0,45 μm, phần dung dịch thu được đem đi cô cạn để đuổi bớt acid dư. Phần còn lại sau khi cô cạn hòa tan trong HNO₃ 1% và định mức lên đủ 50 mL.

Bảng 1. Chương trình nhiệt độ lò phá mẫu vi sóng

| Số thứ tự | Nhiệt độ (°C) | Thời gian (phút) |
|-----------|---------------|------------------|
| 1 | 100 | 15 |
| 2 | 140 | 10 |
| 3 | 170 | 10 |
| 4 | 170 | 10 |

2.3. Qui trình phân tích

Phương pháp tích góp hòa tan anod xung vi phân (DPASV) được ứng dụng để xác định các ion kim loại Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II). Trước tiên đưa 10 mL mẫu hoặc một lượng mẫu nhỏ hơn pha loãng thành 10 mL bằng nước siêu sạch vào cell đo, tiếp đó thêm dung dịch đệm acetat (CH₃COONa+CH₃COOH) 0,05 M, KCl 0,06 M pH~5 và tiến hành sục khí N₂ trong vòng 240 giây, đồng thời khuấy liên tục với tốc độ 2000 vòng/phút. Sau quá trình đuổi khí là quá trình điện phân tích góp chất phân tích tạo hỗn hống với thủy ngân, thế tích góp tối ưu là -1150 mV (so với Ag/AgCl, KCl 3 M) trong vòng 60 giây và khuấy liên tục. Khi đó các ion Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II) đồng thời được tích góp lên bề mặt điện cực, khi quá trình tích góp hoàn tất ngừng khuấy để dung dịch ổn định trong 5 giây. Sau đó tiến hành ghi dòng hòa tan tại tốc độ quét thế 60 mV/s trong khoảng từ -1150 mV đến +200 mV, khi đó peak của Zn(II) xuất hiện tại -1000 mV, Cd(II) xuất hiện tại -600 mV, Pb(II) xuất hiện tại -400 mV còn Cu(II) xuất hiện tại -105 mV. Nồng độ của Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II) được tính toán bằng phương pháp thêm chuẩn[9].

Trong khi đó phương pháp tích góp hòa tan catot xung vi phân DPAdCSV được sử dụng để xác định Co(II) và Ni(II). Tương tự như việc xác định các ion kim loại trên, mẫu sau khi được đưa vào cell đo thêm tiếp dung dịch đệm amoni (NH₄Cl+NH₃) 0,05 M pH~9,4 và DMG 2,10⁻⁴ M, tiến hành khuấy trộn và sục khí N₂ trong 300 giây. Sau đó tiến hành áp thế tại -700 mV trong vòng 30 giây trong điều kiện khuấy trộn dung dịch liên tục, tiếp đến để yên dung

dịch trong 10 s. Sau khoảng thời gian này tiến hành quét thế từ -700 mV đến -1200 mV, với tốc độ quét thế là 20 mV/s, kết quả thu được thế đỉnh peak của Ni(II) xuất hiện tại -980 mV còn Co(II) là -1120 mV. Nồng độ của Ni(II) và Co(II) cũng được tính toán bằng phương pháp thêm chuẩn[9].

2.4. Đánh giá phơi nhiễm

Để đánh giá phơi nhiễm USEPA (2005) đưa ra đại lượng liều phơi nhiễm trung bình (LADD) [10]. Phương trình đánh giá phơi nhiễm đối với chất gây ô nhiễm trong bụi:

$$DAD_{air} = \frac{C_a \times IR \times RR \times ABS \times ET \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

$$\Rightarrow DAD_{air} = \alpha C_a \text{ (mg/kg/ngày)}$$

Trong đó: C_a : Nồng độ chất ô nhiễm trong bụi (mg/m^3)

IR: Tốc độ hô hấp (m^3/h)

RR: Tỷ lệ không khí lưu giữ trong phổi (%)

ABS: Tỷ lệ không khí lưu giữ trong phổi (%)

ET: Thời gian phơi nhiễm (h/ngày)

EF: Tần suất phơi nhiễm (ngày/năm)

ED: Khoảng thời gian phơi nhiễm (năm)

AT: Thời gian phơi nhiễm trung bình (ngày)

Để đánh giá rủi ro các chất gây ung thư R, sử dụng phương trình sau: $R = DAD \times SF$

Trong đó: R: xác suất bị ung thư khi tiếp xúc với chất ô nhiễm trong suốt thời gian sống.

DAD: nồng độ chất phơi nhiễm ($\text{mg}/\text{kg}/\text{ngày}$)

SF: hệ số của chất ô nhiễm ($\text{mg}/\text{kg}/\text{ngày}$)⁻¹

Để đánh giá rủi ro của các chất không gây ung thư HQ (Hazard quotient), tính toán theo

công thức sau: $HQ = \frac{DAD}{RfD}$ RfD: liều tham

chiếu ($\text{mg}/\text{kg}/\text{ngày}$)

Tất cả dữ liệu về SF và RfD sử dụng trong báo cáo này lấy từ USEPA [11].

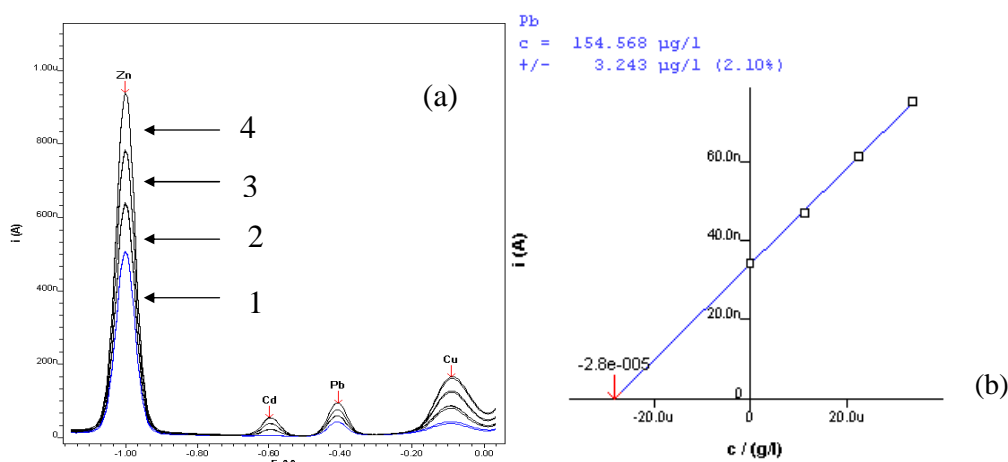
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các thông ảnh hưởng qui trình phân tích

Các ion kim loại Zn (II), Cd (II), Pb (II) và Cu (II) được xác định đồng thời bằng phương pháp DPASV, rất nhiều thông số như: nồng độ của chất điện li, pH, thế tích góp và thời gian tích góp ảnh hưởng lên tín hiệu đã được khảo sát và tìm ra thông số tối ưu như trong *bảng 2*. Qui trình xác định tóm tắt trong hai bước:

Bước 1: Giai đoạn tích góp, các ion kim loại điện phân tích góp và tạo thành hỗn hống với thủy ngân theo cân bằng sau: $M^{2+} + 2e + Hg \rightarrow M(Hg)$

Bước 2: Giai đoạn quét thế ghi dòng hòa tan: $M(Hg) \rightarrow M^{2+} + 2e + Hg$



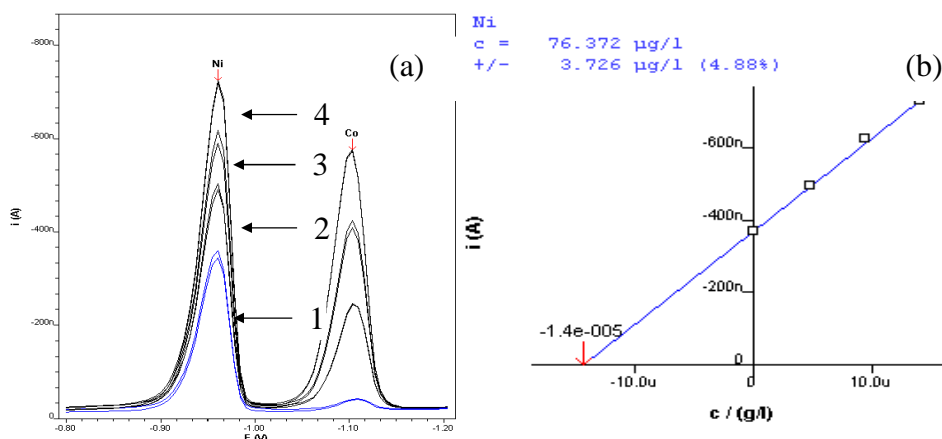
Hình 1. (a) là đường cong von-ampe của Zn, Cd, Pb, Cu trong mẫu bụi; (b) là đường thêm chuẩn của Pb. Trong đó đường 1 tương ứng tín hiệu của mẫu, đường 2, 3, 4 là tín hiệu thêm chuẩn.

Trong khi đó, phương pháp DPAdCSV phù hợp cho việc xác định Ni(II) và Co(II) trong môi trường đệm amoni và chất tạo phức DMG. Trong phương pháp này trước tiên các ion kim loại sẽ tạo phức với DMG, sau đó mới được tích góp lên bề mặt điện cực. Điều đặc biệt là các phức chất chỉ bị hấp phụ lên bề mặt điện cực chứ không tạo thành hỗn hống như trong phương pháp ASV. Các thông số tối ưu như nồng độ của chất tạo phức, pH, thời gian tích

góp, thế tích góp và các cản nhiễu... đã được liệt kê trong *bảng 3*. Qui trình xác định cũng gồm hai giai đoạn và tóm tắt như sau:

Giai đoạn 1: Giai đoạn tích góp, ion kim loại sau khi tạo phức sẽ được tích góp tại -700 mV trong vòng 30 giây, cân bằng xảy ra như sau: $Ni^{II}(DMG)_2$ (dung dịch) \rightarrow $Ni^{II}(DMG)_2$ (hấp phụ)

Giai đoạn 2: Giai đoạn ghi dòng hòa tan: $Ni^{II}(DMG)_2$ (hấp phụ) + $2e^- \rightarrow Ni(DMG)_2$ (dạng khử)



Hình 2. (a) là đường cong von-ampe của Ni và Co trong mẫu bụi; (b) là đường thêm chuẩn của Ni. Trong đó đường 1 tương ứng tín hiệu của mẫu, đường 2, 3, 4 là tín hiệu thêm chuẩn.

Bảng 2. Các điều kiện ASV tối ưu cho việc xác định Zn, Cd, Pb, Cu trong mẫu bụi.

| Ion | Nồng độ chất nền (M) | pH | Thế tích góp (V) | Thế hòa tan (V) | Thời gian tích góp (giây) |
|--------|--|------|------------------|-----------------|---------------------------|
| Zn(II) | 0,05 M (CH ₃ COONa+CH ₃ COOH)+0,06 M KCl | 4,75 | -1,15 | -1 | 60 |
| Cd(II) | 0,05 M (CH ₃ COONa+CH ₃ COOH)+0,06 M KCl | 4,75 | -0,9 | -0,6 | 60 |
| Pb(II) | 0,05 M (CH ₃ COONa+CH ₃ COOH)+0,06 M KCl | 4,75 | -0,7 | -0,4 | 60 |
| Cu(II) | 0,05 M (CH ₃ COONa+CH ₃ COOH)+0,06 M KCl | 4,75 | -0,35 | -0,105 | 60 |

Bảng 3. Các điều kiện AdCSV tối ưu cho việc xác định Ni và Co trong mẫu bụi

| Ion | Nồng độ chất nền (M) | pH | Thế tích góp (V) | Thế hòa tan (V) | Thời gian tích góp (giây) |
|--------|---|-----|------------------|-----------------|---------------------------|
| Ni(II) | 0,05 M (NH ₄ Cl+NH ₄ OH)+2*10 ⁻⁴ M DMG | 9,4 | -0,7 | -0,98 | 30 |
| Co(II) | 0,05 M (NH ₄ Cl+NH ₄ OH)+2*10 ⁻⁴ M DMG | 9,4 | -0,9 | -1,12 | 30 |

Giấy lọc sử dụng để lấy mẫu bụi luôn chứa một lượng ion kim loại nhất định, vì thế chúng phải được trừ đi. Mẫu trắng gồm hóa chất + becher + giấy lọc được chuẩn bị song song với mẫu thật. Kết quả hàm lượng kim loại thực tế bằng tổng hàm lượng kim loại đo được trừ đi mẫu trắng.

Để xác định giới hạn xác định LOD và giới hạn định lượng LOQ của phương pháp ta tiến hành đo 11 mẫu trắng. Giới hạn xác định LOD được tính theo nguyên tắc 3σ, còn giới hạn định lượng tính theo nguyên tắc 10σ, kết quả thu được cho trong *bảng 4*.

Nhằm đánh giá hiệu quả của quá trình xử lý mẫu, tiến hành thêm một lượng đã biết chất

chuẩn vào mẫu, thực hiện phân hủy mẫu như qui trình chung (*bảng 1*), sau đó tính toán hiệu suất thu hồi (H%). Kết quả thu được (*bảng 4*) cho thấy phương pháp xử lý mẫu khá tốt, hiệu suất trung bình nằm trong khoảng từ 96,7 % (Co) đến 106 % (Cu).

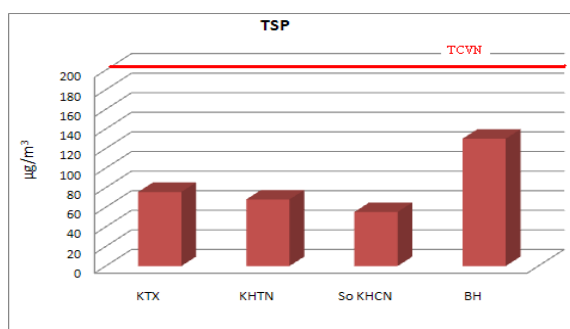
Hàm lượng của các ion kim loại được tính bằng phương pháp thêm chuẩn. Phương pháp này được sử dụng vì nó cho phép giảm ảnh hưởng của nền mẫu lên tín hiệu phân tích. Đường chuẩn được thiết lập dựa trên mối liên hệ giữa nồng độ của ion kim loại với chiều cao của peak, *hình 1a* và *2a* là đường cong von-ampe của Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, và Co còn *hình 1b* và *2b* là đường thêm chuẩn của Pb và Ni.

Bảng 4. Giá trị giới hạn xác định, giới hạn định lượng và độ thu hồi của các kim loại

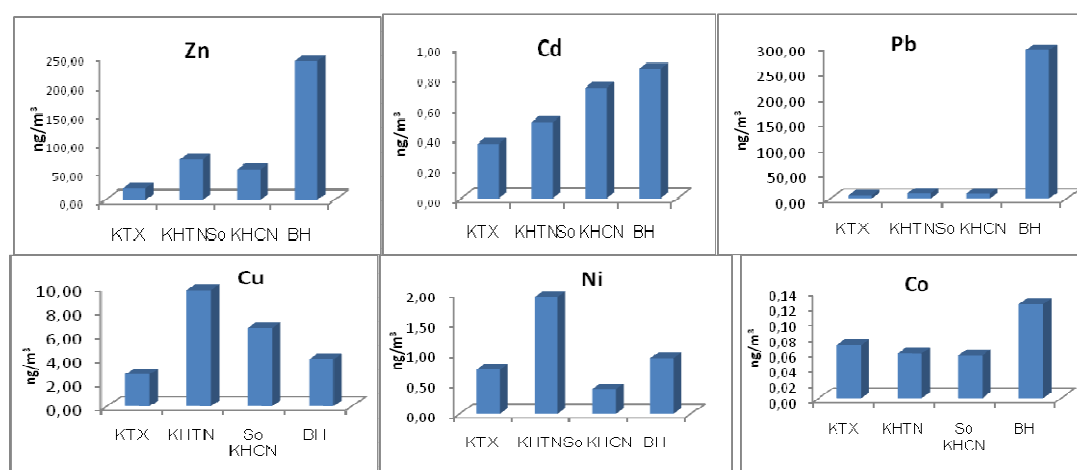
| Kim loại | LOD (ng/mL) | LOQ (ng/mL) | LOD in air (ng/m ³) | Độ thu hồi (%) (n=5) |
|----------|-------------|-------------|---------------------------------|----------------------|
| Zn | 3,5 | 11,6 | 0,24 | 99,9 ± 8,1 |
| Cd | 0,3 | 1,1 | 0,02 | 99,5 ± 5,6 |
| Pb | 0,6 | 2,0 | 0,04 | 105,0 ± 8,6 |

| | | | | |
|----|------|-----|-------|-------------|
| Cu | 0,7 | 2,3 | 0,05 | 106,1 ± 6,6 |
| Ni | 2,5 | 8,4 | 0,17 | 104,0 ± 7,7 |
| Co | 0,06 | 0,2 | 0,004 | 96,7 ± 8,3 |

3.2. Hàm lượng kim loại trong bụi TSP



Hình 3. Hàm lượng bụi trung bình tại các vị trí quan trắc KTX: là kí túc xá đại học quốc gia; KHTN: là trường đại học khoa học tự nhiên; SoKHCN: là sở khoa học công nghệ và môi trường; BH: là khu công nghiệp Biên Hòa II



Hình 4. Hàm lượng trung bình các kim loại trong bụi không khí tại các vị trí quan trắc KTX: kí túc xá đại học quốc gia; KHTN: là trường đại học khoa học tự nhiên; SoKHCN: sở khoa học công nghệ và môi trường; BH: là khu công nghiệp Biên Hòa II.

Hiện nay, theo tiêu chuẩn TCVN 5937:2005 hàm lượng bụi tổng TSP cho phép là 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (trung bình 24 giờ), nếu so sánh với tiêu chuẩn này thì hàm lượng bụi tổng TSP tại tất cả các vị trí quan trắc đều nằm trong giới hạn cho phép. Tuy nhiên dễ dàng nhận thấy rằng hàm lượng bụi tổng TSP tại KCN Biên Hòa II cao

hơn nhiều so với nội ô Tp.HCM. Điều này có thể là do hoạt động công nghiệp và hoạt động giao thông, vì vị trí lấy mẫu rất gần với quốc lộ 1A và bao quanh bởi các khu công nghiệp Biên Hòa I, Biên Hòa II, Amata và Long Bình. Không chỉ vậy, hàm lượng của các kim loại như Zn, Pb cũng cao hơn.

Từ các kết quả phân tích kim loại cho thấy, các kim loại quan tâm hiện diện trong tất cả các mẫu. Hàm lượng lớn nhỏ tùy thuộc vào từng kim loại, trong đó thấp nhất là Co 0.01 ng/m³ và cao nhất là Pb 523.41 ng/m³. Điều đặc biệt là hàm lượng Pb ở khu công nghiệp Biên Hòa II rất cao so với hàm lượng Pb trong nội ô Tp.HCM. Như đã biết mật độ xe ở Tp.HCM lớn hơn nhiều so với Biên Hòa, nhưng hàm lượng Pb lại nhỏ hơn nhiều. Điều này cho thấy nguồn phát thải Pb trong không khí do hoạt động của giao thông là rất nhỏ.

3.3. Đánh giá phơi nhiễm

Chất ô nhiễm đi vào cơ thể chủ yếu qua ba con đường (ăn uống, hít thở và hấp thụ qua da). Tất cả các con đường này đều có tác dụng lên sức khỏe con người, tuy nhiên trong báo cáo

này chỉ tập trung vào đánh giá phơi nhiễm và đánh giá rủi ro qua con đường hít thở.

Để đánh giá phơi nhiễm, người ta chia theo độ tuổi thành ba nhóm đối tượng như sau: dưới 6 tuổi, từ 6-12 tuổi và trên 12 tuổi. Các thông số đánh giá phơi nhiễm lấy từ WHO[12]

Từ các thông số và công thức tính lượng phơi nhiễm trung bình ngày, xác định được lượng phơi nhiễm trung bình ngày của ba nhóm đối tượng, kết quả được trình bày trong *bảng 5*, *bảng 6*, *bảng 7*.

Bảng 5. Lượng phơi nhiễm kim loại trong bụi hằng ngày của trẻ em dưới 6 tuổi

| Đơn vị: µg/kg/ngày | | | Kim loại | | | | | |
|--------------------|--------|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Vị trí | | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Co |
| DAD | KTX | TB | 7,83E-03 | 1,45E-04 | 2,34E-03 | 1,06E-03 | 2,94E-04 | 2,74E-05 |
| | | CĐ | 1,41E-02 | 2,20E-04 | 5,38E-03 | 1,29E-03 | 7,08E-04 | 9,20E-05 |
| | KHTN | TB | 2,82E-02 | 2,02E-04 | 4,04E-03 | 3,91E-03 | 7,76E-04 | 2,39E-05 |
| | | CĐ | 7,03E-02 | 3,72E-04 | 1,07E-02 | 7,75E-03 | 1,88E-03 | 5,20E-05 |
| | SoKHCN | TB | 2,13E-02 | 2,93E-04 | 3,82E-03 | 2,62E-03 | 1,63E-04 | 2,24E-05 |
| | | CĐ | 3,99E-02 | 5,52E-04 | 1,06E-02 | 7,96E-03 | 3,12E-04 | 7,60E-05 |
| | BH | TB | 9,69E-02 | 3,43E-04 | 1,17E-01 | 1,58E-03 | 3,68E-04 | 4,92E-05 |
| | | CĐ | 2,58E-01 | 6,28E-04 | 2,09E-01 | 2,39E-03 | 9,20E-04 | 1,40E-04 |

Bảng 6. Lượng phơi nhiễm kim loại trong bụi hằng ngày của trẻ em 6-12 tuổi

| Đơn vị: µg/kg/ngày | | | Kim loại | | | | | |
|--------------------|--------|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Vị trí | | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Co |
| DAD | KTX | TB | 7,21E-02 | 1,33E-03 | 2,15E-02 | 9,80E-03 | 2,70E-03 | 2,52E-04 |
| | | CĐ | 1,29E-01 | 2,02E-03 | 4,95E-02 | 1,19E-02 | 6,51E-03 | 8,46E-04 |
| | KHTN | TB | 2,60E-01 | 1,86E-03 | 3,72E-02 | 3,59E-02 | 7,14E-03 | 2,20E-04 |
| | | CĐ | 6,46E-01 | 3,42E-03 | 9,88E-02 | 7,13E-02 | 1,73E-02 | 4,78E-04 |
| | SoKHCN | TB | 1,96E-01 | 2,70E-03 | 3,52E-02 | 2,41E-02 | 1,50E-03 | 2,06E-04 |
| | | CĐ | 3,67E-01 | 5,08E-03 | 9,77E-02 | 7,33E-02 | 2,87E-03 | 6,99E-04 |
| | BH | TB | 8,91E-01 | 3,15E-03 | 1,08E+00 | 1,45E-02 | 3,38E-03 | 4,52E-04 |
| | | CĐ | 2,37E+00 | 5,78E-03 | 1,93E+00 | 2,20E-02 | 8,46E-03 | 1,29E-03 |

Bảng 7. Lượng phơi nhiễm kim loại trong bụi hằng ngày của người trên 12 tuổi

| Đơn vị: µg/kg/ngày | | | Kim loại | | | | | |
|--------------------|--------|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Vị trí | | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Co |
| DAD | KTX | TB | 5,58E-02 | 1.03E-03 | 1.67E-02 | 7.59E-03 | 2.09E-03 | 1,95E-04 |
| | | CĐ | 1,00E-01 | 1,57E-03 | 3,84E-02 | 9,21E-03 | 5,04E-03 | 6,56E-04 |
| | KHTN | TB | 2,01E-01 | 1,44E-03 | 2,88E-02 | 2,78E-02 | 5,53E-03 | 1,70E-04 |
| | | CĐ | 5,01E-01 | 2,65E-03 | 7,65E-02 | 5,52E-02 | 1,34E-02 | 3,71E-04 |
| | SoKHCN | TB | 1,52E-01 | 2,09E-03 | 2,72E-02 | 1,87E-02 | 1,16E-03 | 1,60E-04 |
| | | CĐ | 2,84E-01 | 3,93E-03 | 7,57E-02 | 5,67E-02 | 2,22E-03 | 5,42E-04 |
| | BH | TB | 6,90E-01 | 2,44E-03 | 8,36E-01 | 1,13E-02 | 2,62E-03 | 3,50E-04 |
| | | CĐ | 1,84E+00 | 4,47E-03 | 1,49E+00 | 1,70E-02 | 6,56E-03 | 9,98E-04 |

3.4. Đánh giá rủi ro

Để đánh giá rủi ro của các chất gây ung thư và các chất không gây ung thư cần phải có các chỉ số SF và RfD. Theo USEPA, hiện nay chỉ có dữ liệu của các kim loại Cd, Co, Ni do đó báo cáo này chỉ đánh giá dừng lại ở các kim loại này. Cũng theo USEPA thì giá trị R cao hơn một phần triệu (10^{-6}) được xem là có rủi ro gây ung thư. Tuy nhiên, mức giá trị này thay đổi theo từng quốc gia và thường phải cao hơn 10^{-4}

[13]. Nhìn chung khi so sánh với *bảng 8* thì xác suất mắc ung thư khi tiếp xúc với bụi chứa các kim loại này cao hơn tiêu chuẩn Mỹ khoảng vài lần, cao nhất là 36,8 lần. Chỉ số HQ > 1 cho thấy khả năng gây ảnh hưởng lên sức khỏe. Đối với chất lượng không khí tại các địa điểm khảo sát có chỉ số HQ rất nhỏ, do đó ở một mức độ nào đó những hợp chất này không gây nguy hại cho sức khỏe.

Bảng 8. Nguy cơ gây ung thư (R) của Cadimi và Coban

| | | KTX | | KHTN | | SoKHCN | | BH | |
|-----------------|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | TB | CĐ | TB | CĐ | TB | CĐ | TB | CĐ |
| Dưới 6 tuổi | Cd | 9,14E-07 | 1,39E-06 | 1,27E-06 | 2,34E-06 | 1,85E-06 | 3,48E-06 | 2,16E-06 | 3,96E-06 |
| | Co | 2,69E-07 | 9,02E-07 | 2,34E-07 | 5,10E-07 | 2,20E-07 | 7,45E-07 | 4,82E-07 | 1,37E-06 |
| 6-12 tuổi | Cd | 8,38E-06 | 1,27E-05 | 1,17E-05 | 2,15E-05 | 1,70E-05 | 3,20E-05 | 1,98E-05 | 3,64E-05 |
| | Co | 2,47E-06 | 8,29E-06 | 2,16E-06 | 4,68E-06 | 2,02E-06 | 6,85E-06 | 4,43E-06 | 1,26E-05 |
| Trên 12 tuổi | Cd | 6,49E-06 | 9,89E-06 | 9,07E-06 | 1,67E-05 | 1,32E-05 | 2,48E-05 | 1,54E-05 | 2,82E-05 |
| | Co | 1,91E-06 | 6,43E-06 | 1,67E-06 | 3,64E-06 | 1,57E-06 | 5,31E-06 | 3,43E-06 | 9,78E-06 |

Bảng 9. Chỉ số HQ của các kim loại Cadimi, Coban, Niken và Kẽm.

| | | KTX | | KHTN | | SoKHCN | | BH | |
|----------------|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | TB | CĐ | TB | CĐ | TB | CĐ | TB | CĐ |
| Dưới 6 tuổi | Cd | 1,61E-04 | 2,44E-04 | 2,24E-04 | 4,13E-04 | 3,26E-04 | 6,13E-04 | 3,81E-04 | 6,98E-04 |
| | Co | 4,57E-03 | 1,53E-02 | 3,98E-03 | 8,67E-03 | 3,73E-03 | 1,27E-02 | 8,20E-03 | 2,33E-02 |
| | Ni | 3,50E-07 | 8,43E-07 | 9,24E-07 | 2,24E-06 | 1,94E-07 | 3,71E-07 | 4,38E-07 | 1,10E-06 |
| | Zn | 2,61E-05 | 4,70E-05 | 9,40E-05 | 2,34E-04 | 7,10E-05 | 1,33E-04 | 3,23E-04 | 8,60E-04 |

| | | | | | | | | | |
|-----------------|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 6-12 tuổi | Cd | 1,48E-03 | 2,24E-03 | 2,07E-03 | 3,80E-03 | 3,00E-03 | 5,64E-03 | 3,50E-03 | 6,42E-03 |
| | Co | 4,20E-02 | 1,41E-01 | 3,67E-02 | 7,97E-02 | 3,43E-02 | 1,17E-01 | 7,53E-02 | 2,15E-01 |
| | Ni | 3,21E-06 | 7,75E-06 | 8,50E-06 | 2,06E-05 | 1,79E-06 | 3,42E-06 | 4,02E-06 | 1,01E-05 |
| | Zn | 2,40E-04 | 4,30E-04 | 8,67E-04 | 2,15E-03 | 6,53E-04 | 1,22E-03 | 2,97E-03 | 7,90E-03 |
| Trên 12 tuổi | Cd | 1,14E-03 | 1,74E-03 | 1,60E-03 | 2,94E-03 | 2,32E-03 | 4,37E-03 | 2,71E-03 | 4,97E-03 |
| | Co | 3,25E-02 | 1,09E-01 | 2,83E-02 | 6,18E-02 | 2,67E-02 | 9,03E-02 | 5,83E-02 | 1,66E-01 |
| | Ni | 2,49E-06 | 6,00E-06 | 6,58E-06 | 1,60E-05 | 1,38E-06 | 2,64E-06 | 3,12E-06 | 7,81E-06 |
| | Zn | 1,86E-04 | 3,33E-04 | 6,70E-04 | 1,67E-03 | 5,07E-04 | 9,47E-04 | 2,30E-03 | 6,13E-03 |

4. KẾT LUẬN

Việc nghiên cứu phương pháp von-ampe hòa tan để xác định hàm lượng của các kim loại trong bụi không khí cho thấy, đây là phương pháp phù hợp cho phép phân tích có độ lặp lại và độ chính xác cao. Hơn nữa, ứng dụng lò vi sóng vào xử lý mẫu cho phép hiệu suất xử lý mẫu cao 96-106 % và tiết kiệm thời gian 45 phút/12 mẫu.

Kết quả phân tích cho thấy các kim loại trong nghiên cứu này hiện diện trong tất cả các mẫu. Nhìn chung hàm lượng của các kim loại nằm trong giới hạn cho phép, đặc biệt Pb so với TCVN 5937:2005 thì nhỏ hơn nhiều. Việc chọn thêm một địa điểm khảo sát ngoài thành phố (khu công nghiệp Biên Hòa II), nhằm so sánh chất lượng không khí của thành phố với các thành phố vệ tinh. Kết quả cho thấy, hàm lượng của hầu hết các kim loại ở Khu công nghiệp Biên Hòa II đều cao hơn thành phố Hồ Chí Minh.

Từ các kết quả tính toán về rủi ro mắc ung thư R do tiếp xúc với không khí nhiễm Cd và Co, tuy còn đơn giản nhưng có một số kết luận về chất lượng không khí thành phố Hồ Chí Minh như sau: khi so sánh với tiêu chuẩn của Mỹ, thì nguy cơ mắc ung thư cao hơn, có giá trị cao gấp 36,4 lần. Điều này rất đáng báo động khi tình trạng kẹt xe và gia tăng dân số chưa có chiều hướng giảm xuống. Hơn nữa việc các chỉ số HQ gần đạt tới giá trị 1 cũng cho thấy nguy cơ phơi nhiễm với các kim loại này là rất cao. Để có một đánh giá chi tiết hơn, chính xác hơn về rủi ro khi phơi nhiễm với các kim loại này, đòi hỏi phải thực hiện trên tất cả các cách phơi nhiễm như: ăn uống phải, hấp thụ qua da, hít phải...Ngoài ra khi đánh giá rủi ro cần phải khoanh vùng, lập phiếu điều tra về các thông tin như cân nặng, thói quen...từ đó cho phép tính toán chính xác lượng phơi nhiễm trung bình ngày CDI.

DETERMINATION OF HEAVY METALS IN AIRBORNE PARTICULATE MATTER BY STRIPPING VOLTAMMETRY

To Thi Hien, Duong Huu Huy

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT: Trace metals were a dangerous composition in airborne particulate matter, which may cause hazardous diseases in human. Accurately determination of metal concentration is significant. The analysis needs to have high precision and accuracy. Therefore, the stripping voltammetry is a appropriate method for determination of trace metals, including Zn, Cd, Pb, Cu, Co, Ni. Various experimental parameters were studied and optimized. The detection limits of these metal ions were 3,47, 0,34, 0,59, 0,68, 2,51, 0,06 ppb for Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II) and Co(II), respectively, with very good accuracy (standard deviation is below 5%). Interference from coexisting ions was successfully investigated. The sample was digested by microwave oven with the recoveries from 96,7% to 106%. The great advantage of method is the simplicity, selectivity, and high sensitivity. The collection of particulate matter was performed from march to june, 2009, at different locations, which represent for residential, traffic and industrial areas. Metal concentrations spanned the range, the lowest was 0,06 ng/m³ for Co and the highest was 505 ng/m³ for Zn. Generally, lead concentration was lower than TCVN 5937:2005 and range on 1,53-26,84 ng/m³.

Key words: heavy metals, stripping voltammetry, exposure assessment

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- | | |
|--|--|
| <p>[1]. Inyang, H.I., Bae, S., 2006. <i>Impact of dust on environmental systems and human health</i>. Journal of Hazardous Materials 132, v-vi.</p> <p>[2]. Lê Trung, 2000, <i>bệnh nghề nghiệp</i>, tập 3, NXB Hà Nội</p> <p>[3]. Chirenje, T., Ma, L.Q., Lu, L., 2006. <i>Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wood ash, lime, and fume dust</i>. Water, Air and Soil Pollution 171, 301-314.</p> <p>[4]. Banerjee, A.D.K., 2003. <i>Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of</i></p> | <p><i>Dehli, India</i>. Environmental Pollution 123, 95-105.</p> <p>[5]. European standard, 2005. <i>Ambient air quality—standard method for the measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM10 fraction of suspended particulate matter</i>. EN 14902, Brussels</p> <p>[6]. Daniela Buzica, 2006, <i>Comparison of voltammetry and inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of heavy metals in PM10 airborne particulate matter</i>, Atmospheric Environment 40, 4703-4710.</p> |
|--|--|

- [7]. Patricia Smichowski, 2005, *Inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination of trace element in PM10 airborne particulate matter collected in an industrial area of Argentina*, *Microchemical Journal* 80, 9–17.
- [8]. Othman A. Farghaly, 2005, *Square-wave stripping voltammetry for direct determination of eight Heavy metals in soil and indoor-airborne particulate matter*, *Environmental Research* 97, 229–235.
- [9]. Application Bulletin AB231, *Determination of Zinc, Copper, Lead, Cadmium, Thallium, Nickel and Cobalt in water sample after DIN 38406 E16*, Metrohm (2000).
- [10]. USEPA, 2005. *Guidelines For Carcinogen Risk Assessment*. EPA/630/P-03/001F. US Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, Washington, DC.
- [11]. IRIS (Integrated Risk Information System), 2005. US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH. Accessed at (<http://www.epa.gov/iris>), September (2005).
- [12]. WHO. UNEP/IPCS Training Module No.3. Section A. Human Risk Assessment.
- [13]. USEPA, 2000. *Water Quality Standards, Establishment of Numeric Criteria for Priority Toxic Pollutants for the State of California*. Accessed at: (<http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-WATER/2000/May/Day18/w11106.htm>), September (2006).