

THÀNH PHẦN HOÁ HỌC LẮNG ĐỌNG KHÍ QUYỂN ƯỚT TẠI KHU CÔNG NGHIỆP THƯỢNG ĐÌNH, THÀNH PHỐ HÀ NỘI

Chemical composition of wet Atmospheric precipitation in Thuong Dinh industrial area of Hanoi

NGUYỄN THÚY NGỌC, VÕ NHẬT HIẾU,
NGUYỄN PHẠM HÀ, ĐÀM DUY HÙNG,
VÕ THÀNH LÊ, PHẠM HÙNG VIỆT

*Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ
Môi trường & phát triển Bền vững,
Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN*

Abstract

The precipitation was studied at Thuong Dinh industrial area from May 2003 to September 2004. The results showed that the acid rain phenomena have been observed in both two years but the number of acid rain events in 2004 was twice folds higher than this in 2003. Concentration of chemical components in composition of the rainwater seems to fluctuate depending on the season of year, higher in the dry season and lower in the rain season. Among the detected components, Ca^{2+} and SO_4^{2-} were the most dominant one of measured ions in rainwater samples.

GIỚI THIỆU

Ngày nay, lắng đọng axit đang là một vấn đề nghiêm trọng đối với môi trường. Việc tăng lượng tiêu thụ các nhiên liệu hoá thạch trong các ngành nông nghiệp trên thế giới là nguyên nhân chính gây ô nhiễm môi trường không khí, đặc biệt là các hợp chất có chứa N và S.

Việt Nam là một quốc gia đang phát triển, tuy nhiên mưa axit chưa được quan tâm đúng mức như những vấn đề ô nhiễm môi trường khác: ô nhiễm nước mặt, nước ngầm hoặc đất, trầm tích. Sự phát triển của quá trình công nghiệp hoá và đô thị hoá làm tăng nguy cơ ô nhiễm không khí trong đó có mưa axit. Nhiều báo cáo cho thấy ảnh hưởng của mưa axit đối với mùa màng, cây cối, các công trình xây dựng ngày càng trở nên nghiêm trọng. Vì vậy, việc theo dõi và phân tích các thành phần hoá học của lắng đọng ướt là rất cần thiết. Khu công nghiệp Thượng Đình bao gồm các nhà máy thuộc ngành cơ khí; ngành công nghiệp hoá chất; ngành vật liệu và kết cấu xây dựng, ngành thực phẩm, thuốc lá. Việc sử dụng lượng lớn nhiên liệu, chất đốt dẫn đến lượng khí thải ra môi trường là điều không thể tránh khỏi. Hơn nữa, Thượng Đình cũng là khu vực đông dân, lượng khí thải sinh hoạt và khí thải từ các động cơ xe gắn máy từ giao thông tạo ra rất nhiều. Đây là những yếu tố chính gây ra ô nhiễm môi trường không khí tại khu vực Thượng Đình. Vì vậy, để nghiên cứu ô nhiễm không khí khu vực Thượng Đình ngoài những nghiên cứu về thành phần các khí vô cơ như SO_2 , NO_2 , NH_3 , CO ... , các khí hữu cơ như PAHs, VOCs, thành phần lắng đọng ướt cũng được quan tâm và theo dõi. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thu thập mẫu nước mưa theo các đợt mưa của 2 năm từ 2003 đến 2004. Sử dụng hệ thống lấy mẫu nước mưa bán tự động của Khoa Khí tượng, Trường Đại học Stockholm, Thụy Điển. Thiết bị được đặt trên nóc tầng 4 toà nhà T3, Trung tâm Nghiên cứu Môi trường và Phát triển Bền vững, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội.

THIẾT BỊ

- Thiết bị lấy mẫu nước mưa (Wet only collector -WO), Thụy Điển.
- Thiết bị đo pH, Metrohm, Thụy Sĩ
- Thiết bị đo độ dẫn, Metrohm, Thụy Sĩ
- Thiết bị lọc hút chân không, Buchi, Thụy Sĩ
- Thiết bị sắc ký lỏng - LC10AD với detector độ dẫn CDD-6A, Shimadzu, Nhật Bản.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Lấy mẫu

Mẫu nước mưa được lấy ngay sau mỗi trận mưa bằng thiết bị WO đặt trên tầng thượng nhà T3, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. WO là 1 hệ thống kín gồm 1 phễu bằng Polyethylene có đường kính 20cm, 1 can nhựa đựng mẫu 5 lít được đặt trong 1 bình kín gắn với phần cảm ứng điện chỉ mở nắp khi có mưa. WO được đặt cách bề mặt tầng 1,5 m. Lượng mẫu sẽ được lấy nếu thể tích thu được ở can chứa lớn hơn 30ml sau mỗi lần mưa (lượng mưa tương ứng 1mm). Mẫu nước mưa được lấy từ tháng 5/2003 đến 9/2004.

2. Chuẩn bị mẫu

Mẫu nước mưa sau khi lấy được chuyển về phòng thí nghiệm, lọc qua màng lọc 0,2 hoặc 0,45 μm , của hãng Whatman. Mẫu ngay sau khi lọc chia làm 2 phần, một phần đo pH và độ dẫn và một phần được cho thêm CHCl_3 , p.a Merck (0,5ml /100ml mẫu) và bảo quản ở 4°C để phân tích các thành phần hoá học.

3. Phân tích

Thành phần hoá học cation và anion trong nước mưa được phân tích bởi thiết bị HPLC với detector độ dẫn như sau:

Anion (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^-): Các anion Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- được tách trên cột Shim-pack IC A3 (4,6mm ID x 15cm, nhồi nhựa polyacrylat có gắn nhóm amin bậc 4 trên bề mặt với cỡ hạt 5 μm) sử dụng pha động là hỗn hợp 8 mM p-Hydroxybenzoic acid và 3,2 mM Tris-(hydroxymethyl)-aminomethane.

Cation (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}): Sử dụng cột tách Shim-pack IC-C1 (4,6mm x 15 cm, nhồi nhựa poly Styrene Divinyl Benzene gắn nhóm sulfonic axit HSO_3^- , cỡ hạt 10 μm). Với và cation như NH_4^+ , K^+ , Na^+ dùng pha động HNO_3 5mM và hỗn hợp 4 mM Tartanic acid and 2mM Etylenediamine cho Mg^{2+} , Ca^{2+} .

4. Kết quả và thảo luận

4.1. Sự biến đổi pH và độ dẫn

Bảng 1. Tổng lượng mưa, pH và độ dẫn của nước mưa tại Thượng Đình vào mùa mưa năm 2003 và 2004

| Tháng | Năm 2003 | | | Năm 2004 | | |
|---|----------------|------------|-----------------------------|----------------|------------|-----------------------------|
| | Lượng mưa (mm) | pH | Độ dẫn ($\mu\text{S/cm}$) | Lượng mưa (mm) | pH | Độ dẫn ($\mu\text{S/cm}$) |
| 5 | 324,4 | 6,3 | 22,3 | 259,6 | 5,6 | 22,9 |
| 6 | 210,2 | 5,5 | 12,3 | 261,5 | 4,9 | 23,2 |
| 7 | 253,0 | 6,2 | 18,1 | 427,7 | 5,7 | 18,9 |
| 8 | 422,7 | 6,6 | 18,3 | 381,4 | 6,0 | 15,8 |
| 9 | 234,1 | 5,4 | 14,0 | 133,7 | 6,0 | 12,3 |
| Trung bình | 1444,4 | 6,0 | 17,0 | 1463,9 | 5,6 | 18,6 |
| Số trận mưa có pH $\leq 5,6$ / Tổng số trận mưa - tỉ lệ phần trăm | | | | | | |
| | 5/44 | 11% | | 8/33 | 24% | |

Mùa mưa ở miền Bắc thường bắt đầu vào tháng 4 và kết thúc vào tháng 9 hoặc tháng 10. Trong nghiên cứu này, mẫu nước mưa được thu thập từ tháng 5 đến tháng 9 năm 2003 và 2004 để so sánh sự biến đổi của các thành phần hoá học của 2 mùa mưa. Vào cùng thời điểm từ tháng 5 đến tháng 9, số trận mưa năm 2004 (33 trận) ít hơn năm 2003 (44 trận). nhưng lại có số trận mưa có giá trị pH $\leq 5,6$ cao hơn chiếm 24% so với năm 2003 là 11%. Giá trị trung bình pH năm 2004 là thấp hơn nhiều, xấp xỉ giới hạn nước mưa được gọi là mưa a xít. Như vậy hiện tượng mưa a xít đã xảy ra có chiều hướng tăng gấp hơn 2 lần so với năm 2003.

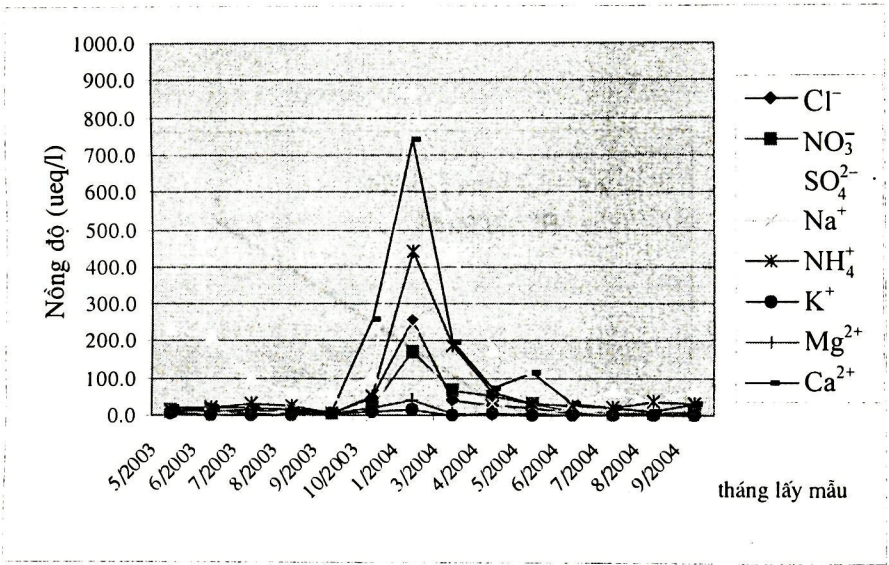
4.2. Thành phần ion

Bảng 2. Nồng độ trung bình theo tháng của các ion trong mẫu lắng đọng ướt ($\mu\text{eq/l}$)

| Tháng | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Tổng lượng mưa (mm) |
|---------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|---------------------|
| 5/2003 | 18,1 | 16,8 | 234,3 | 3,7 | 12,5 | 2,7 | 9,7 | 19,3 | 324,4 |
| 6/2003 | 11,0 | 14,9 | 211,2 | 2,0 | 22,5 | 2,3 | 1,5 | 19,2 | 210,2 |
| 7/2003 | 18,0 | 7,4 | 101,0 | 7,5 | 30,1 | 2,4 | 3,2 | 20,6 | 253,0 |
| 8/2003 | 6,1 | 8,7 | 54,6 | 10,1 | 25,7 | 1,9 | 0,4 | 13,5 | 422,7 |
| 9/2003 | 7,5 | 2,7 | 54,8 | 100,4 | 4,1 | 2,7 | 3,2 | 11,8 | 234,1 |
| 10/2003 | 46,2 | 20,9 | 102,7 | <0,1 | 50,6 | 9,7 | 19,0 | 261,5 | 3,2 |
| 1/2004 | 252,8 | 171,2 | 869,6 | 238,0 | 439,3 | 16,0 | 42,2 | 740,5 | 3,2 |
| 3/2004 | 42,8 | 65,9 | 435,7 | 14,2 | 184,8 | <0,1 | 7,3 | 196,3 | 31,2 |
| 4/2004 | 25,4 | 50,9 | 173,7 | 32,2 | 63,7 | 4,2 | 1,0 | 70,9 | 137,6 |
| 5/2004 | 22,8 | 30,6 | 123,6 | 7,7 | 31,1 | 0,5 | 4,3 | 113,6 | 259,6 |
| 6/2004 | 5,5 | 8,5 | 33,3 | 13,0 | 27,6 | <0,1 | 1,5 | 29,2 | 261,5 |
| 7/2004 | 0,8 | 2,7 | 69,0 | 2,4 | 21,0 | <0,1 | 0,3 | 19,6 | 427,7 |
| 8/2004 | 1,3 | 6,7 | 33,8 | 1,8 | 37,2 | <0,1 | 0,6 | 11,1 | 381,4 |
| 9/2004 | 5,0 | 8,1 | 68,5 | 2,6 | 33,5 | <0,1 | 3,4 | 29,6 | 133,7 |

Các trận mưa được theo dõi liên tục từ tháng 5 năm 2003 đến tháng 9 năm 2004 tại khu Thượng Đình. Mẫu nước mưa sau khi đo pH, độ dẫn được phân tích thành phần cation và anion bằng sắc ký ion. Trong các tháng lấy mẫu, hầu hết các ion có nồng độ cao nhất vào những tháng cuối năm từ tháng 10 đến tháng 3 và nồng độ thấp hơn hẳn vào những tháng giữa mùa mưa - tháng 7, 8 trong năm. Rõ ràng, vào mùa mưa do lượng mưa lớn đã làm thành phần hoá học của lắng

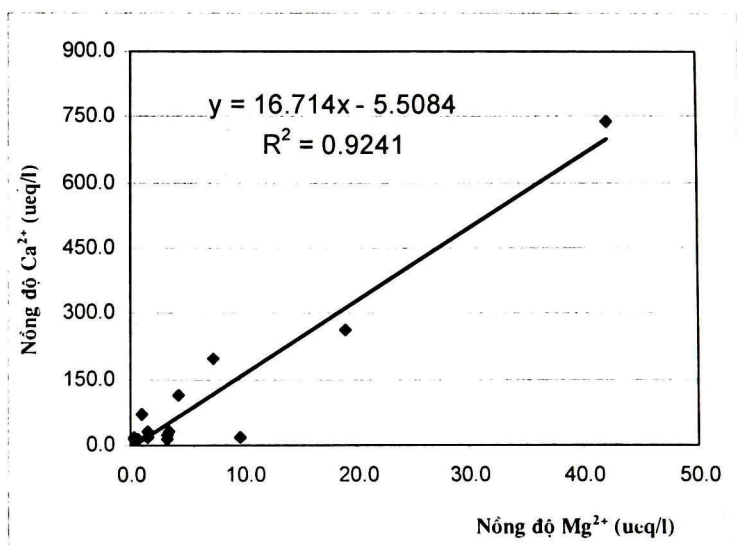
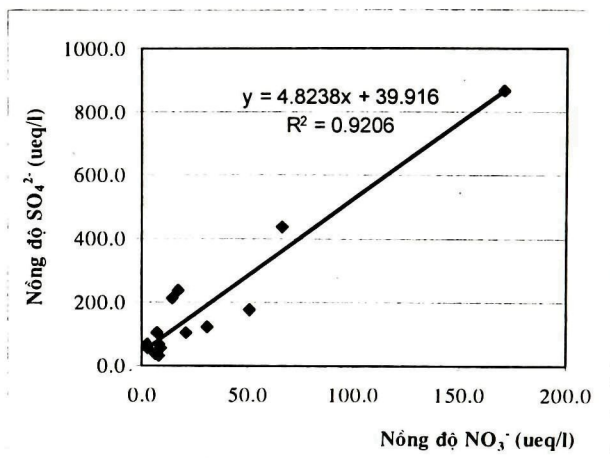
động khi quyển ướt tại khu i nướng Đình thấp đi rõ rệt. Hơn nữa, với những trận mưa liên tục làm cho bầu khí quyển nói chung là sạch hơn nhiều so với mùa khô. Trong các ion được theo dõi của lắng đọng ướt tại khu công nghiệp Thượng Đình, SO_4^{2-} nổi trội trong các anion được phân tích, tiếp đó là Cl^- , NO_3^- và NO_2^- là không phát hiện thấy ($\text{NO}_2^- < 0,1 \mu\text{eq/l}$). Ion Ca^{2+} chiếm nồng độ cao nhất so với các cation Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} . Thứ tự nồng độ các cation được theo dõi: $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. Nồng độ các ion này thay đổi theo tháng, vào mùa mưa thấp hơn nhiều vào mùa khô.



Hình 1. Sự biến thiên nồng độ trung bình các ion theo tháng trong năm 2003 và 2004

4.3. Mối tương quan giữa các thành phần hoá học

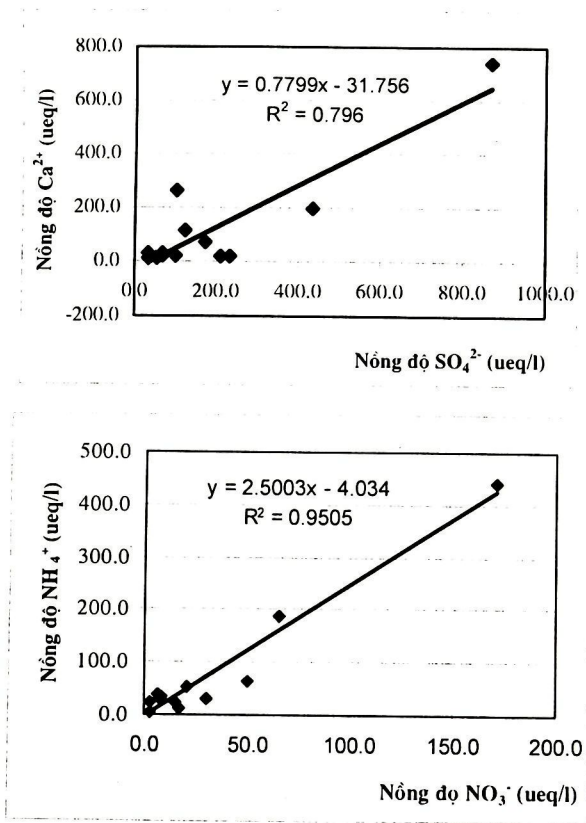
Trong các anion được phân tích, cặp anion SO_4^{2-} và NO_3^- có mối tương quan chặt chẽ với nhau với hệ số tương quan (R^2) là 0,92. Trong khi đó 2 cation Ca^{2+} và Mg^{2+} trong 05 cation được tìm thấy cũng rất tương quan với hệ số đạt được tương tự là 0,92. Như vậy, trong thành phần nước mưa được thu gom tại khu công nghiệp Thượng Đình các anion SO_4^{2-} và NO_3^- ; cation Ca^{2+} và Mg^{2+} luôn lắng đọng cùng nhau (với tỉ lệ $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ là 6,2 và $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ là 15,9).



Hình 2. Mối tương quan giữa các thành phần ion

Khi so sánh mối tương quan giữa các cation và anion trong thành phần hoá học của lắng đọng ướt khu Thượng Đình, nồng độ ion NH_4^+ và NO_3^- có mối tương quan rất chặt chẽ với hệ số tương quan (R^2) tìm được 0,95. Với nồng độ 2 ion Ca^{2+} và SO_4^{2-} cũng khá tương quan nhưng thấp hơn (R^2 xấp xỉ 0,8). Các ion Ca^{2+} , NH_4^+ và SO_4^{2-} chiếm thành phần chính trong các cation và anion được phân tích. Những ion này có nguồn gốc từ bụi và từ các hoạt động sản xuất và sinh hoạt của con người.

Theo nghiên cứu của tác giả N.H.Khánh từ năm 1990-1998 về sự phát thải khí và độ axit của nước mưa tại thành phố Hà Nội, hàm lượng SO_2 trong không khí là nguyên nhân chính tạo lên hàm lượng SO_4^{2-} cao trong nước mưa và khí SO_2 là khí chính làm giảm độ pH của nước mưa. Nhưng những năm gần đây, hàm lượng bụi (TSP) tại thành phố Hà Nội cao hơn từ 3-5 lần tiêu chuẩn cho phép (Báo cáo Hiện trạng môi trường, Sở Tài nguyên Môi trường và Nhà đất, 2004). Lượng bụi lơ lửng tăng trong không khí tại Hà Nội chủ yếu là từ các hoạt động xây dựng, giao thông và công nghiệp. Vì vậy hàm lượng Ca^{2+} , NH_4^+ và SO_4^{2-} cao trong nước mưa tại khu Thượng Đình là khu bị ô nhiễm không khí bởi cả hoạt động công nghiệp, giao thông, xây dựng và hoạt động sinh hoạt của người dân.



Hình 3. Mối tương quan giữa các thành phần anion và cation

Kết luận

Nghiên cứu thành phần lắng đọng ướt tại khu công nghiệp Thượng Đình từ tháng 5/2003 đến tháng 9/2004 cho thấy mùa mưa năm 2004 có số trận mưa axit cao gấp 2 lần so với năm 2003 và hiện tượng mưa axit đã có dấu hiệu xuất hiện trong năm 2004 với pH trung bình vào mùa mưa là 5,6. Trong các cation và anion được phân tích SO_4^{2-} và Ca^{2+} có nồng độ cao nhất. Để tìm rõ nguồn gốc về thành phần ion trong nước mưa với chất lượng ô nhiễm không khí tại khu Thượng Đình cần có những nghiên cứu tiếp theo.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu đã được thực hiện dưới nguồn kinh phí từ đề tài QT-04-35 của Đại học Quốc gia Hà Nội. Các tác giả xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ của TS. L. Granard, khoa Khí tượng, trường Đại học Stockholm, Thụy Điển về thiết bị lấy mẫu nước mưa bán tự động (WO).

Tài liệu tham khảo

1. P.M.Hoai, *Chemical composition and acidity of atmospheric deposition in the northern part of Vietnam*. The thesis No. EV-97-34, AIT, Thailand.
2. P.H.Việt, P.M.Hoài, V.D.Nam, 1997, *Nghiên cứu sự lắng đọng khí quyển ướt ở miền bắc Việt Nam bằng sắc ký ion*. Tạp chí phân tích Hoá, Lý và Sinh học, tập 2, số 4, 439-460.
3. *Guidelines for acid deposition monitoring in East Asia*, adopted at The second Interim Scientific Advisory Group meeting of Acid deposition Monitoring network in East Asia., March 2000.
4. N.H. Khánh, 2000, *Air emission and the acidity of rain water of Hanoi city*, *Progress in Nuclear Energy*, Vol.37, No. 1-4, 41-46.
5. L. Granat, K. Suksomsankh, S.Simachaya, M. Tabucanon and H. Rodhe.1996. *Regional background acidity and chemical composition of precipitation in Thailand*, *Atmosphere Environment* Vol.30, 1589-1596.

6. L.Granat, S.N.Das, R.S. Tharkur, and H. Rodhe, 2001. *Atmospheric deposition in a rural area in India-net and potential acidity*. Water, Air and Soil pollution 130, 469-474.
7. Báo cáo Hiện trạng môi trường, Sở Tài nguyên Môi trường và Nhà đất, 2004