Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ 26 (2010) 165-171

Nghiên cứu xử lý Asen trong nước ngầm ở một số vùng nông thôn bằng hyđroxit sắt (III)

Nguyễn Mạnh Khải[1,*], Nguyễn Xuân Huân[1], Lê Thị Ngọc Anh[2]

[1]*Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam*

[2]*Ban quản lý dự án phát triển Điện lực, Tổng Công ty điện lực miền Bắc, 3 An Dương, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 29 tháng 3 năm 2010

Tóm tắt. Hiện nay vấn đề ô nhiễm kim loại nặng trong nước ngầm được quan tâm bởi nguy cơ tiềm ẩn rủi ro tích lũy của chúng đối với con người. Asen có thể gây ra hàng loạt tác động đến sức khỏe bởi nó được thâm nhập vào con người qua đường nước uống ở các vùng ô nhiễm. Nghiên cứu này tiến hành đánh giá hàm lượng asen (As) trong nước ngầm ở khu vực nông thôn tỉnh Hà Nam và ứng dụng hydroxit sắt làm vật liệu hấp phụ để loại bỏ nó. Hiện trạng ô nhiễm asen tại một số vùng nông thôn đồng bằng sông Hồng tại nghiên cứu này cho thấy mức độ ô nhiễm tương đối cao, vượt tiêu chuẩn cho phép đến 40 lần. Kết quả nghiên cứu về khả năng sử dụng hyđroxit sắt để hấp phụ asen trong nước cho thấy khoảng pH tối ưu là 6,0-6,5, khả năng hấp phụ As bởi hyđroxit sắt đạt 19,9 mg g^{-1}. Động học quá trình hấp phụ tuân thủ theo phương trình Lagergren với hệ số k = 0,486, phương trình hồi quy $q_t=19,77(1-e^{-0,486t})$ với hệ số tương quan $R^2=0,92$, thời gian hấp phụ đạt cân bằng trong khoảng 15 phút thể hiện hiệu suất hấp phụ As của hyđroxit sắt cao. Tỷ lệ Fe/As ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng xử lý As, với tỷ lệ Fe/As >30, hàm lượng As còn lại trong nước có khả năng đạt dưới 10 μg L^{-1}.

1. Mở đầu

Những năm gần đây, ô nhiễm kim loại nặng đặc biệt là asen đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. Phần lớn sự nhiễm độc asen thông qua việc sử dụng nguồn nước, lương thực, thực phẩm ở những vùng đất, đất, không khí nhiễm asen [1]. Các triệu trứng của nhiễm độc asen bao gồm sự thay đổi màu da, hình thành của các vết cứng trên da, ung thư da, ung thư phổi, ung thư thận và bàng quang cũng như có thể dẫn tới hoại tử. Đáng lo ngại là hiện nay chưa có phương pháp hiệu quả để điều trị những căn bệnh nguy hiểm này. Trên thế giới có hàng chục triệu người đã bị bệnh đen và rụng móng chân, sừng hoá da, ung thư da... do sử dụng nguồn nước sinh hoạt có nồng độ asen cao [2]. Nhiều nước đã phát hiện hàm lượng asen rất cao trong nguồn nước sinh hoạt như Canada, Alaska, Chile, Arhentina, Trung Quốc, Indonêxia, Thái Lan, Bangladesh,... [2, 3]. Ở Trung Quốc, năm 1993 phát hiện 1.546 nạn nhân của căn bệnh arsenicosis (bệnh nhiễm độc asen) nhưng cho đến thời điểm này đã phát hiện 13.500 bệnh nhân, tập trung nhiều nhất ở tỉnh An Huy, Sơn Tây, Nội Mông, Ninh Hạ, Tân Cương. Hàm lượng asen phát hiện được trong

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-4-38584995
E-mail: khainm@vnu.edu.vn

nước uống lên đến 4.430 g L^{-1} gấp tới 443 lần giá trị asen cho phép của Tổ chức y tế thế giới (WHO, 10μg L^{-1}) [4]. Ở Tây Bengal, trên 40 triệu người có nguy cơ nhiễm độc asen do sống trong các khu vực có nồng độ asen cao gấp 370 lần nồng độ cho phép của Tổ chức Y tế thế giới. Con số bệnh nhân nhiễm độc asen ở Archentina cũng lên 20.000 người. Ngay cả các nước phát triển như Mỹ, Nhật Bản cũng đang phải đối phó với thực trạng ô nhiễm asen. Ở Mỹ, theo những nghiên cứu mới nhất cho thấy trên 3 triệu người dân Mỹ có nguy cơ nhiễm độc asen, với nguồn nước uống có nồng độ dao động từ 45 – 92 μg L^{-1}. Còn ở Nhật Bản, những nạn nhân đầu tiên có triệu chứng nhiễm asen đã được phát hiện từ năm 1971, cho đến năm 1995 đã có 217 nạn nhân chết vì asen [3].

Hiện nay ở các vùng nông thôn Việt Nam phần lớn vẫn sử dụng nước ngầm trong sinh hoạt. Tuy nhiên nguồn nước ngầm của một số vùng cũng phải đối mặt với vấn đề rất đáng lo ngại về ô nhiễm asen. Theo thống kê chưa đầy đủ, hiện Việt Nam có khoảng hơn 1 triệu giếng khoan có nồng độ asen trong nước ngầm cao hơn từ 20-50 lần theo tiêu chuẩn của Bộ Y tế (10 μg L^{-1}) [5]. Những nghiên cứu gần đây cho thấy nước ngầm ở vùng đồng bằng Sông Hồng và đồng bằng Sông Cửu Long có hàm lượng asen khá cao, nhiều nơi vượt qua tiêu chuẩn cho phép đối với nước uống. Những tỉnh được phát hiện nước ngầm có hàm lượng asen cao gồm Hà Nam, Hà Nội, Phú Thọ, Đồng Tháp, Kiên Giang, Long An [6]. Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá mức độ ô nhiễm nguồn nước ngầm được sử dụng làm nước cấp cho sinh hoạt bởi asen tại một số khu vực nông thôn đồng bằng Sông Hồng và tìm hiểu giải pháp công nghệ giảm thiểu hàm lượng asen trong nguồn nước.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Địa điểm lấy mẫu

Mẫu nước được lấy là mẫu nước ngầm sử dụng cho sinh hoạt tại xã Văn Lý, huyện Lý Nhân và xã Bình Nghĩa huyện Bình Lục, tỉnh Hà Nam. Các điểm nghiên cứu này nằm ở phía Đông của tỉnh Hà Nam. Các xã Văn Lý và Bình Nghĩa đều là các xã nông nghiệp thuần túy, người dân sử dụng nước giếng khoan là nguồn nước cấp chính cho sinh hoạt và chăn nuôi. Tại các xã trên, 10 mẫu nước được lấy ngẫu nhiên cho mỗi xã.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Phân tích một số chỉ tiêu trong nước: Mẫu nước được đo pH bằng máy đo pH nhanh tại hiện trường, As được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) có sử dụng bộ bay hơi hydride HVH-1 trên máy Shimadzu AAS 6800.

- Các thí nghiệm về ảnh hưởng của thời gian, pH, nồng độ kim loại nặng đến khả năng hấp phụ của hydroxit sắt. Mỗi thí nghiệm đều được lặp lại 2 lần, kết quả lấy giá trị trung bình của các lần lặp:

+ Thời gian hấp phụ: Cho vào mỗi bình nhựa (PE) 100 mL dung dịch Fe(III) có nồng độ 50 mg L^{-1}, điều chỉnh pH của hệ đến khoảng 6,5 bằng NaOH hoặc HNO_3 0,01M. Thêm vào hệ 1 mL dung dịch có nồng động As(III) 100 mg L^{-1}, khuấy đều sau các khoảng thời gian: 1, 5, 10, 15, 25, 30, 40, 60 phút, lọc thu dung dịch để xác định hàm lượng asen còn lại bằng phương pháp nêu trên.

+ pH: Cho vào bình nhựa (PE) 40 mL dung dịch 125 mg Fe(III) L^{-1}, 10 mL dung dịch 0,5 mgAs(III) L^{-1}. Để các pH khác nhau, các thể tích axit (HNO_3 0,02M) hoặc kiềm (NaOH 0,02M) từ 0 đến 20 mL được thêm vào bình nhựa trên. Để đảm bảo cường độ ion trong các

mẫu thí nghiệm tương đương nhau, một lượng dung dịch muối $NaNO_3$ 0,02M được thêm vào sao cho thể tích của hệ đạt 100 mL. Sau thời gian đảm bảo hệ cân bằng một phần mẫu được ly tâm (3.000 vòng/phút), lọc dung dịch và xác định hàm lượng As bằng AAS, phần còn lại được đo pH bằng máy đo pH.

+ Tỷ lệ Fe/As: Với dung dịch có hàm lượng As(III) ban đầu là 0,5 mg L^{-1} trộn với dung dịch hydroxit Fe(III) có nồng độ từ 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80 và 90 mg Fe L^{-1} theo tỷ lệ 1:1. Khuấy đều dung dịch trong khoảng thời gian là 40 phút sau đó lọc và xác định hàm lượng As còn lại trong dung dịch.

- Phương trình Lagergren: Phương trình Lagergren (bậc 1) mô tả động học của quá trình hấp phụ như sau:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (1)$$

Lấy tích phân xác định $(t(0-t)$, $q_t(0-q_t))$ ta được phương trình:

$$\ln(q_e - q_t) = -kt + \ln q_e \quad (2)$$

hay

$$q_t = q_e(1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

Trong đó k là hằng số hấp phụ Lagergren, q_t là lượng ion bị hấp phụ (mg g^{-1}) tại thời điểm t (phút). Hằng số thực nghiệm k có thể tìm được bởi hệ số góc của đường thẳng liên hệ giữa $\ln(q_e - q_t)$ và t.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Hiện trạng chất lượng nước khu vực nghiên cứu

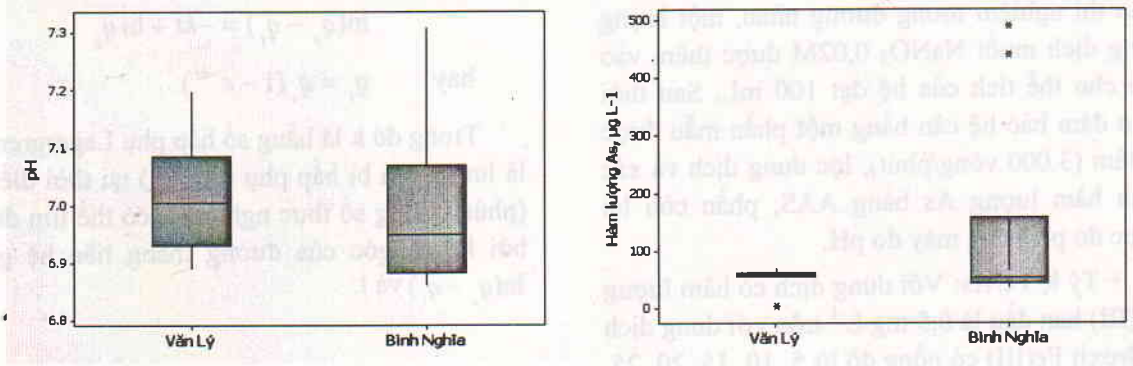
Kết quả điều tra tình hình cấp nước sinh hoạt tại xã Văn Lý, huyện Lý Nhân và Bình Nghĩa, huyện Bình Lục tỉnh Hà Nam cho thấy các hộ dân chủ yếu sử dụng nước giếng khoan, nước giếng khơi và nước mưa cho sinh hoạt, ăn uống (Bảng 1).

Bảng 1. Thống kê tình hình cấp nước sinh hoạt tại hai xã Văn Lý và Bình Nghĩa

Địa điểm	Số hộ/Số dân	Số giếng khơi	Số giếng khoan	Số hộ dùng nước sông
Xã Bình Nghĩa	3.303/12.786	1.875	596	410
Xã Văn Lý	1.686/6.782	95	1.555	30

Qua điều tra cho thấy việc khoan giếng để khai nước ngầm của các hộ dân ở Hà Nam không chú ý đến khoảng cách tối thiểu giữa vị trí giếng với các công trình chăn nuôi, hố xí mà chủ yếu căn cứ vào các vị trí thuận tiện cho sinh hoạt của hộ gia đình. Theo thông tư 15/2006/BYT về việc kiểm tra vệ sinh nước sạch, nước ăn uống và nhà tiêu hộ gia đình thì khoảng cách đạt tiêu chuẩn của giếng nước với nhà tiêu hoặc chuồng trại là 10 m thì số giếng xây cách chuồng trại và hố xí dưới 10m xã Bình Nghĩa là 322 giếng; tại xã Văn lý là 1.457 giếng. Với những hiện trạng xấu về chất lượng nước ngầm của khu vực, nhân dân ở đây phải sử dụng nước mưa thay thế cho nước ngầm để phục vụ ăn uống và các nhu cầu sinh hoạt khác. Tuy nhiên lượng nước mưa thường không đáp ứng đủ cho nhu cầu sử dụng, nhất là vào mùa khô nên việc sử dụng nước giếng khoan là không thể tránh khỏi. Hơn nữa các giếng khoan ở đây đều chỉ có hệ thống lọc đơn giản nên không thể loại bỏ được asen trong nước ngầm.

Để xác định hiện trạng ô nhiễm asen trong nước ngầm, đề tài tiến hành phân tích nồng độ asen trong 20 mẫu nước tại hai xã Văn Lý và Bình Nghĩa (mỗi xã 10 mẫu). Kết quả phân tích được thể hiện ở Hình 1.



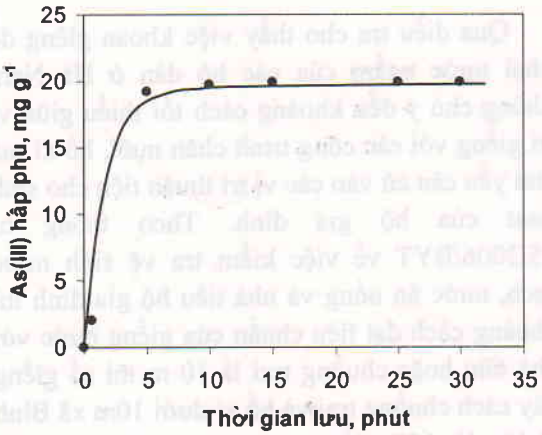
Hình 1. pH và hàm lượng asen trong mẫu nước tại các điểm nghiên cứu.

Kết quả phân tích cho thấy: Tại xã Văn Lý với 10 mẫu nước nghiên cứu thì có 1/10 mẫu có hàm lượng asen dưới 10 $\mu g\ L^{-1}$, 9/10 mẫu nước có hàm lượng asen lớn hơn 50 $\mu g\ L^{-1}$. Tại xã Bình Nghĩa với 10 mẫu nước nghiên cứu thì không có mẫu nước nào có hàm lượng asen nhỏ hơn 10 $\mu g\ L^{-1}$; 5/10 mẫu nước có hàm lượng asen nằm trong khoảng 10 – 50 $\mu g\ L^{-1}$, còn lại 5/10 mẫu nước có hàm lượng asen lớn hơn 50 $\mu g\ L^{-1}$. Kết quả phân tích trên hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên quan trắc của Trung tâm nước sạch và vệ sinh môi trường nông thôn, Sở Nông nghiệp và Phát triển nông thôn Hà Nam khi nghiên cứu tổng số 6.000 mẫu nước trên địa bàn tỉnh Hà Nam cho thấy hầu hết các mẫu đo được hàm lượng As lớn 10 $\mu g\ L^{-1}$ [5]. Với tình hình ô nhiễm asen cao cùng với những tác hại của asen đối với sức khỏe con người, như vậy cần thiết phải có giải pháp công nghệ phù hợp để xử lý As trong nước trước khi sử dụng.

3.2. Động học hấp phụ

Lượng As(III) bị hấp thụ bởi hyđroxit sắt tăng lên theo thời gian. Tốc độ hấp phụ tăng nhanh trong khoảng 15 phút đầu tiên (1,3-3,8 mg g^{-1} $phút^{-1}$, tính theo Fe, Hình 2), sau đó tốc độ hấp phụ giảm xuống <0,1 mg g^{-1} $phút^{-1}$ ở khoảng thời gian sau phút 15 và đạt cân bằng ở phút 25, hiệu suất tách As(III) khỏi pha lỏng đạt 99,8%. Tại điểm cân bằng, lượng As(III) hấp phụ bởi hyđroxit Fe đạt 19,91 mg g^{-1} (tính theo Fe).

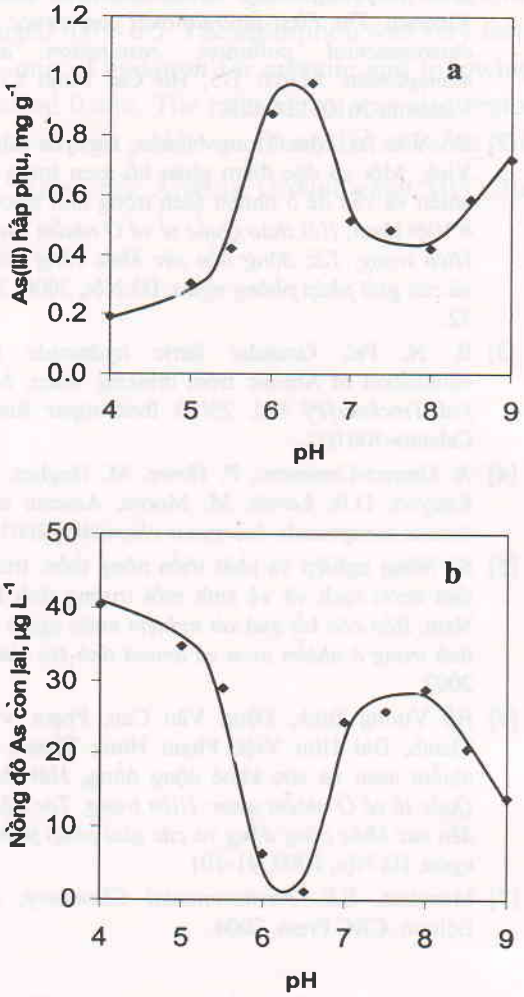
Phương trình Lagergren mô tả động học hấp phụ As(III) bởi hyđroxit Fe với hằng số hấp phụ Lagergren k= 0,486. Phương trình hồi quy $q_t = 19{,}77(1 - e^{-0{,}486t})$ với hệ số tương quan R^2=0,92, sự khác biệt không có ý nghĩa giữa giá trị q_e được tính toán hồi quy và thực nghiệm (19,77 và 19,91) thể hiện phương trình Lagergren mô tả tốt động học hấp phụ As(III) bởi hyđroxit sắt.



Hình 2. Động học quá trình hấp phụ As(III) bởi hyđroxit sắt theo thời gian.

3.3. Ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ As(III) của hyđroxit Fe được thể hiện ở Hình 3.

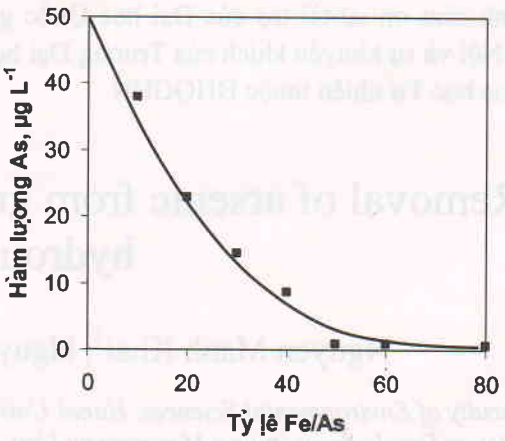


Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến lượng As(III) bị hấp phụ bởi hyđroxit Fe (a) và nồng độ As(III) còn lại (b).

Kết quả nghiên cứu cho thấy cho thấy khả năng hấp phụ asen bị ảnh hưởng rõ rệt bởi pH. Khi pH tăng dần từ 4 – 6,5 thì hàm lượng của asen còn lại trong dung dịch giảm mạnh từ 40,4 µg L^{-1} xuống 1,2 µg L^{-1}, chứng tỏ khả năng hấp phụ asen tăng mạnh khi pH tăng từ 4 – 6,5. Khi giá trị pH tăng từ 7 – 8 thì khả năng hấp phụ asen thấp hơn so với khoảng pH 5,0 – 6,5. Khi giá trị pH tăng từ 8 – 9 thì khả năng hấp phụ asen lại tăng nhưng tăng chậm hơn so với khoảng pH từ 5,0 – 6,5. Khả năng hấp phụ asen lớn nhất tại pH 6,0 – 6,5 vì tại pH này khả năng hình thành keo hyđroxit Fe điện tích bề mặt dương là lớn nhất [7]. Do vậy ở pH gần trung tính, khả năng hấp phụ asen của hyđroxit Fe là tối ưu.

3.4. Ảnh hưởng của tỷ lệ chất hấp phụ

Ảnh hưởng của tỷ lệ Fe/As đến khả năng xử lý As trong nước được thể hiện trong Hình 4 tại pH của hệ ở thời điểm cân bằng xấp xỉ 6,5. Kết quả nghiên cứu cho thấy với nồng độ ban đầu là 50 µg As L^{-1}, hiệu suất khử As khỏi dung dịch đạt đến 60% khi tỷ lệ Fe/As = 20, tỷ lệ Fe/As thì lượng As còn lại trong dung dịch cân bằng càng giảm, tương ứng với lương bị hấp phụ bởi hyđroxit Fe càng tăng. Để đạt giá trị nồng độ As trong nước dưới 10 µg L^{-1} thì tỷ lệ Fe/As > 30. Nhiều nghiên cứu gần đây cũng chỉ ra rằng, asen được loại bỏ với hiệu suất cao nếu tỷ lệ Fe/As > 20 và khả năng loại bỏ As lý tưởng nếu Fe/As > 50.



Hình 4. Ảnh hưởng giữa tỷ lệ Fe/As và hàm lượng As(III) còn lại trong dung dịch cân bằng.

4. Kết luận

Nghiên cứu này cho thấy hiện trạng ô nhiễm asen tại một số vùng nông thôn đồng bằng sông Hồng ở mức tương đối cao, vượt tiêu chuẩn cho phép đến 40 lần.

Kết quả nghiên cứu về khả năng sử dụng hydroxit sắt để hấp phụ asen trong nước cho thấy khoảng pH tối ưu là 6,0 – 6,5, khả năng hấp phụ As bởi hydroxit sắt đạt 19,9 mg g^{-1}. Động học quá trình hấp phụ tuân thủ theo phương trình Lagergren với hệ số k = 0,486, phương trình hồi quy $q_t = 19{,}77(1 - e^{-0{,}486t})$ với hệ số tương quan R^2=0,92, thời gian hấp phụ đạt cân bằng trong khoảng 15 phút thể hiện hiệu suất hấp phụ As của hydroxit sắt cao. Tỷ lệ Fe/As ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng xử lý As, với tỷ lệ Fe/As >30, hàm lượng As còn lại trong nước có khả năng đạt dưới 10 µg L^{-1}.

Lời cảm ơn

Công trình này được hoàn thành với sự tài trợ chính về kinh phí của Đại học Quốc gia Hà Nội trong khuôn khổ đề tài nghiên cứu khoa học mã số QT–09–60. Tập thể tác giả xin chân thành cảm ơn sự tài trợ của Đại học Quốc gia Hà Nội và sự khuyến khích của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên thuộc ĐHQGHN.

Tài liệu tham khảo

[1] Nguyen Manh Khai, Ngo Duc Minh, Le An Nguyen, Rupert Lloyd Hough, Nguyen Cong Vinh, Ingrid Öborn. Potential public health risks due to intake of Arsenic (As) from rice in a metal recycling village in the Red River Delta, Vietnam. *The First International conference on environmental pollution, restoration and management*. March 1-5, Ho Chi Minh City, Vietnam, 2010, 124-125.

[2] Đỗ Văn Ái, Mai Trọng Nhuận, Nguyễn Khắc Vinh, Một số đặc điểm phân bố asen trong tự nhiên và vấn đề ô nhiễm asen trong môi trường ở Việt Nam, *Hội thảo Quốc tế về Ô nhiễm asen: Hiện trạng, Tác động đến sức khỏe cộng đồng và các giải pháp phòng ngừa*, Hà Nội, 2000, 21-32.

[3] B. N. Pal, Granular ferric hydroxide for elimination of Arsenic from drinking water, *M/S Pal Trockner[P]* Ltd. 25/1B Ibrahimpur Road, Calcutta-700 032.

[4] A. Gomez-Caminero, P. Howe, M. Hughes, E. Kenyon, D.R. Lewis, M. Moore, Arsenic and arsenic compounds, *Inorganic chemistry*, 2001.

[5] Sở Nông nghiệp và phát triển nông thôn, trung tâm nước sạch và vệ sinh môi trường tỉnh Hà Nam, *Báo cáo kết quả xét nghiệm nước ngầm và tình trạng ô nhiễm asen và amoni tỉnh Hà Nam*, 2002.

[6] Hồ Vương Bính, Đặng Văn Can, Phạm Văn Thanh, Bùi Hữu Việt, Phạm Hùng Thanh, Ô nhiễm asen và sức khoẻ cộng đồng, *Hội thảo Quốc tế về Ô nhiễm asen: Hiện trạng, Tác động đến sức khỏe cộng đồng và các giải pháp phòng ngừa*, Hà Nội, 2000, 91-101.

[7] Manahan, S.E. *Environmental Chemistry*, 8th Edition. CRC Press, 2004.

Removal of arsenic from groundwater in peri-urban areas by hydrous ferric oxide

Nguyen Manh Khai[1], Nguyen Xuan Huan[1], Le Thi Ngoc Anh[2]

[1]*Faculty of Environmental Sciences, Hanoi University of Science, VNU, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam*
[2]*Power Development Project Management Unit, Northern Power Corporation, 3 An Duong, Hanoi, Vietnam*

There is some concern regarding the heavy metals contaminated in groundwater due to the potential risks of human exposure. Arsenic (As) may cause deleterious effects on human health due to

intake dringking water in conatminated areas. This study was carried to investigate the arsenic contents in groundwater in peri-urban areas of Hanam City and applied hydrous ferric oxide (HFO) as sorbent for removal. The arsenic content in groundwater in the studied areas was upto 40 times exceeded maximum allowable concentration As in drinking water (10 μgAs L^{-1}). Batch adsorption experiments were carried out by considering various solution pH, interaction time, hydrous ferric oxide concentrations. The adsorption of arsenite by hydro ferro oxide was found being optimal at pH ranged 6.0 – 6.5. The adsorption was very fast initially and maximum adsorption was observed within 15 min of agitation for arsenite and following Lagergren equation with adsorption rate constant (k) yielded 0.486. The ratio Fe/As was also importance factor effecting the removal of arsenite in water environment and it was found that at Fe/As >30 resulting remained contents of As less than 10 μg L^{-1}.

Keywords: Arsenic, Groundwater, HFO, Removal, Supplied water.