

### 3. THỦY QUYỀN VÀ Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG NƯỚC

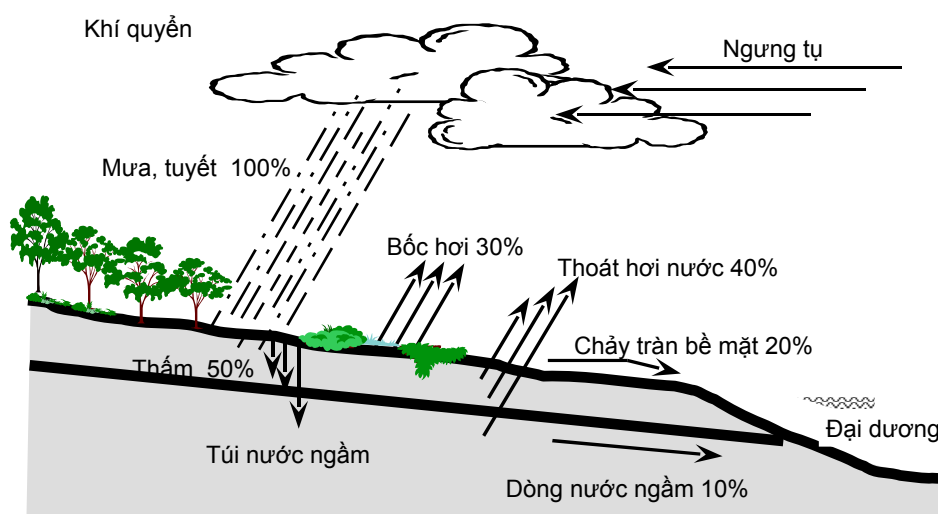
#### 3.1. Tài nguyên nước và chu trình nước

Nước tham gia vào thành phần cấu trúc của sinh quyển, điều hòa các yếu tố khí hậu, đất đai và sinh vật. Nước còn đáp ứng những nhu cầu đa dạng của con người trong sinh hoạt hằng ngày, tưới tiêu cho nông nghiệp, sản xuất công nghiệp, sản xuất điện năng và tạo ra nhiều cảnh quan đẹp...

Khoảng 97% tài nguyên nước toàn cầu là nước của các đại dương. Một phần rất nhỏ hơi nước trong không khí, trong đất cùng với khoảng hơn 2% lượng nước chứa trong băng ở hai đầu cực là lượng nước khó có thể khai thác sử dụng. Con người chỉ có thể dựa vào lượng nước ngọt rất nhỏ có trong sông, hồ nước ngọt và túi nước ngầm để phục vụ các nhu cầu sinh hoạt và sản xuất của mình, lượng nước này chỉ chiếm khoảng 0,62% tài nguyên nước toàn cầu.

**Bảng 3.12. Sự phân bố tài nguyên nước toàn cầu [11]**

Vị trí	Thể tích ( $\times 10^{12} \text{ m}^3$ )	Tỷ lệ (%)
<i>Vùng lục địa</i>		
Hồ nước ngọt	125	0,009
Hồ nước mặn, biển nội địa	104	0,008
Sông	1,25	0,0001
Độ ẩm trong đất	67	0,005
Nước ngầm (độ sâu dưới 4000 m)	8.350	0,61
Băng ở các cực	29.200	2,14
Tổng vùng lục địa (làm tròn)	(37.800)	(2,8)
<i>Khí quyển (hơi nước)</i>	13	0,001
<i>Các đại dương</i>	1.320.000	97,3
<b>Tổng cộng (làm tròn)</b>	<b>1.360.000</b>	<b>100</b>



**Hình 3.1. Chu trình nước [11]**

## 3.2. Thành phần của nước tự nhiên

Các điều kiện vật lý ảnh hưởng rất mạnh đến các quá trình hóa học và sinh học xảy ra trong nước.

Nước tự nhiên chứa các hợp chất vô cơ, hữu cơ, các khí hòa tan, chất rắn lơ lửng, nhiều loại vi sinh vật. Sự phân bố các chất hòa tan và các thành phần khác trong nước quyết định bản chất của nước tự nhiên: nước ngọt, nước lợ, nước mặn; nước giàu hoặc nghèo dinh dưỡng; nước cứng hoặc mềm; nước bị ô nhiễm nặng hoặc nhẹ...

### 3.2.1. Các khí hòa tan

Hầu hết các chất khí thường gặp trong môi trường đều có thể hòa tan hoặc phản ứng với nước, trừ mê tan.

Các khí hòa tan có thể có mặt trong nước do hòa tan trực tiếp từ không khí vào nước (như oxy, cacbonic,...) hoặc do các quá trình sinh hóa xảy ra bên trong các nguồn nước.

Độ tan của các khí trong nước phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất. Trong một số trường hợp độ tan của chất khí còn phụ thuộc vào một vài yếu tố khác (pH, thành phần hóa học của nước,...).

Trong số các chất khí hòa tan trong nước, oxy hòa tan (*dissolved oxygen* – DO) đóng một vai trò rất quan trọng. Oxy hòa tan cần thiết cho sinh vật thủy sinh phát triển, nó là điều kiện không thể thiếu được cho các quá trình phân hủy hiếu khí của vi sinh vật. Khi nước bị ô nhiễm do các chất hữu cơ dễ bị phân hủy bởi vi sinh vật thì lượng oxy hòa tan trong nước sẽ bị tiêu thụ bớt, do đó giá trị DO sẽ rất thấp so với DO bão hòa tại điều kiện đó. Vì vậy, DO thường được sử dụng như một thông số để đánh giá mức độ ô nhiễm chất hữu cơ của các nguồn nước. DO có ý nghĩa lớn đối với quá trình tự làm sạch của sông (*assimilative capacity* – AC).

Có thể xác định DO bằng phương pháp Winkler(hóa học) hoặc bằng phương pháp sử dụng DO mét (điện hóa). Đơn vị biểu diễn: mg/L.

– *Phương pháp Winkler*: oxy trong nước được cố định ngay sau khi lấy mẫu bằng hỗn hợp chất cố định ( $\text{MnSO}_4$ , KI,  $\text{NaNO}_3$ ), lúc này oxy hòa tan trong mẫu sẽ phản ứng với  $\text{Mn}^{2+}$  tạo thành  $\text{MnO}_2$ . Khi đem mẫu về đến phòng thí nghiệm, thêm axit sulfuric hay phosphoric vào mẫu, lúc này  $\text{MnO}_2$  sẽ oxy hóa  $\text{I}^-$  thành  $\text{I}_2$ . Chuẩn độ  $\text{I}_2$  tạo thành bằng  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  với chỉ thị hồ tinh bột. Tính ra lượng  $\text{O}_2$  có trong mẫu.

– *Phương pháp sử dụng DO mét*: đây là phương pháp được sử dụng rất phổ biến hiện nay. DO mét được dùng để xác định nồng độ oxy hòa tan ngay tại hiện trường. Điện cực của DO mét hoạt động theo nguyên tắc: dòng điện xuất hiện trong điện cực tỷ lệ với lượng oxy hòa tan trong nước khuếch tán qua màng điện cực, trong lúc đó lượng oxy khuếch tán qua màng lại tỷ lệ với nồng độ của oxy hòa tan. Đo cường độ dòng điện xuất hiện này cho phép xác định được DO.

Bên cạnh DO, nồng độ  $\text{CO}_2$  hòa tan trong nước cũng đóng một vai trò quan trọng. Nồng độ  $\text{CO}_2$  ảnh hưởng trực tiếp đến nhiều tính chất, quá trình hóa học, sinh học của nước như độ kiềm, độ axit, khả năng xâm thực, quá trình quang hợp,...

### 3.2.2. Chất rắn

#### 3.2.2.1. Chất rắn lơ lửng và chất rắn hòa tan

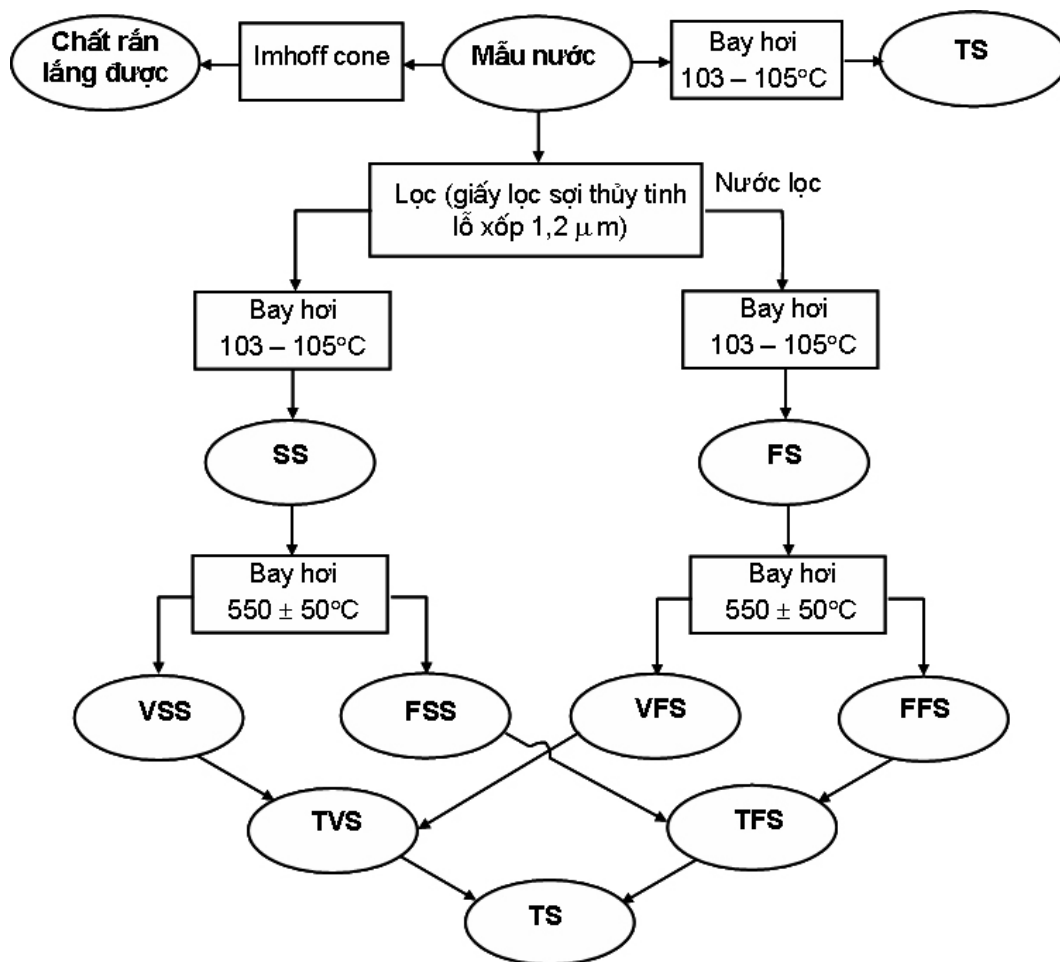
Các chất rắn trong nước thường phân tán trong nước dưới dạng lơ lửng (không tan) hoặc dạng tan.

– *Chất rắn lơ lửng (suspended solids – SS)*: chất rắn lơ lửng trong nước có thể là các hạt chất vô cơ, hữu cơ kể cả các hạt chất lỏng không trộn lẫn với nước. Các hạt có bản chất vô

cơ có thể là các hạt đất sét, phù sa, hạt bùn,... Hạt có bản chất hữu cơ thường là sợi thực vật, tảo, vi khuẩn,... Chất rắn lơ lửng thường có trong nước mặt do hoạt động xói mòn nhưng ít có trong nước ngầm do khả năng tách lọc tốt của đất.

Ngoài các hạt chất rắn lơ lửng có nguồn gốc tự nhiên, nhiều chất rắn lơ lửng xuất phát từ các hoạt động sinh hoạt, sản xuất của con người.

Thông thường chất rắn lơ lửng được xác định bằng cách lọc mẫu nước qua giấy lọc sợi thủy tinh (*glass-fiber filter*) có cỡ lỗ xốp khoảng  $1,2 \mu\text{m}$  hoặc màng polycacbonat có cỡ lỗ xốp khoảng  $1 \mu\text{m}$ , sau đó sấy khô phần không qua giấy lọc ở  $103$  đến  $105^\circ\text{C}$  đến khối lượng không đổi và cân để xác định chất rắn lơ lửng. Đơn vị biểu diễn:  $\text{mg/L}$ .



(TS: total solids; SS: suspended solids; VSS: volatide SS; FSS: fixed SS; TVS: total volatide solids; FS: filtrable solids; VFS: volatide FS; FFS: fixed FS; TFS: total fixed solids)

**Hình 3.2. Sơ đồ xác định và quan hệ giữa chất rắn lơ lửng và chất rắn hòa tan [15]**

– *Chất rắn hòa tan (dissolved solids - DS)*: phần còn lại trong nước sau khi lọc tách chất rắn lơ lửng được xem là phần chất rắn hòa tan và được đánh giá thông qua thông số tổng chất rắn hòa tan (TDS).

Tổng chất rắn hòa tan thường được xác định trực tiếp bằng cách làm bay hơi đến khô kiệt mẫu nước sau khi đã lọc bỏ chất rắn lơ lửng. Khối lượng phân cặn khô còn lại chính là TDS của nước. TDS thường được biểu diễn bằng đơn vị  $\text{mg/L}$ .

### 3.2.2.2. Các chất vô cơ hòa tan

Nước tự nhiên là dung môi tốt để hòa tan hầu hết các axit, bazơ và muối vô cơ.

**Bảng 3.2. Thành phần hóa học trung bình của nước sông hồ và nước biển toàn cầu [5]**

Thành phần	Nước biển		Nước sông hồ	
	Nồng độ (mg/L)	Thứ tự	Nồng độ (mg/L)	Thứ tự
<i>Các ion chính</i>				
Cl <sup>-</sup>	19340	1	8	5
Na <sup>+</sup>	10770	2	6	6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2712	3	11	4
Mg <sup>2+</sup>	1294	4	4	7
Ca <sup>2+</sup>	412	5	15	2
K <sup>+</sup>	399	6	2	8
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	140	7	58	1
Br <sup>-</sup>	65	8	–	–
Sr <sup>2+</sup>	9	9	–	–
<i>Các nguyên tố vết</i>				
	( $\mu\text{g/lit}$ )		( $\mu\text{g/lit}$ )	
B	4500	1	10	15
Si	5000	2	13100	3
F	1400	3	100	12
N	250	4	230	11
P	35	5	20	13
Mo	11	6	1	18
Zn	5	7	20	14
Fe	3	8	670	9
Cu	3	9	7	17
Mn	2	10	7	16
Ni	2	11	0,3	19
Al	1	12	400	10

Bảng 3.2 cho thấy tổng nồng độ các ion hòa tan trong nước biển cao hơn rất nhiều so với trong nước sông. Sự hòa tan các chất rắn (ion) trong nước chính là yếu tố quyết định độ mặn của nước.

#### • Nước biển

Theo quan điểm hóa học, có thể xem nước biển là dung dịch hỗn hợp của NaCl 0,5 M và MgSO<sub>4</sub> 0,05 M, ngoài ra nước biển còn chứa nhiều nguyên tố hóa học khác với nồng độ thấp hơn.

Nước biển trên toàn cầu có những đặc điểm đáng chú ý sau:

– *Tỷ lệ thành phần các cấu tử chính ổn định*: nhìn chung trên phạm vi toàn cầu, nước

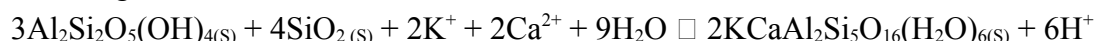
biển khá đồng nhất về tỷ lệ thành phần của các cấu tử chính, mặc dù nồng độ tuyệt đối của các cấu tử này có thể biến động theo vùng, khu vực:

- a. Tỷ lệ Na/Cl: 0,55 – 0,56
- b. Tỷ lệ Mg/Cl: 0,06 – 0,07
- c. Tỷ lệ K/Cl: 0,02

– *pH ổn định*: pH của nước biển gần như luôn ổn định ở giá trị  $8,1 \pm 0,2$  trên phạm vi toàn cầu. Điều này được giải thích do:

- a. Tác dụng đệm của hệ đệm  $H_2CO_3 - HCO_3^- - CO_3^{2-}$
- b. Tác dụng đệm của hệ đệm  $B(OH)_3 - B(OH)_4^-$

c. Cân bằng trao đổi giữa các cation hòa tan trong nước biển với lớp silicat trầm tích ở đáy đại dương:



trong đó, (c) được xem là nguyên nhân chính tạo tác dụng đệm cho nước đại dương.

– *pE ổn định*: pE của nước biển cũng có giá trị ổn định trong khoảng  $12,5 \pm 0,2$ . Do đó nước biển không những có tác dụng đệm pH mà còn có khả năng đệm độ oxy hóa khử.

#### **Phần đọc thêm: Khái niệm pE**

*Xu hướng của phản ứng oxy hóa khử của một hệ hóa học phụ thuộc vào hoạt độ của điện tử. Khi hoạt độ điện tử của hệ khá cao, các cấu tử (ngay cả nước) trong hệ có xu hướng nhận điện tử:*



*và bị khử. Khi hoạt độ điện tử thấp, môi trường có xu hướng khử, các cấu tử hóa học của hệ và ngay cả nước cũng sẽ bị oxy hóa:*



*Khả năng oxy hóa hay khử của môi trường phụ thuộc vào thế điện cực E. Khi E dương, môi trường có tính oxy hóa, ngược lại khi E âm thì môi trường có tính khử. Do hoạt độ điện tử của môi trường thường dao động trong một khoảng rộng theo hàm mũ, nên để tiện lợi cho việc đánh giá khả năng oxy hóa khử của môi trường, người ta thường dùng khái niệm pE. pE được định nghĩa bằng biểu thức sau:*

$$pE = -\lg(a_e)$$

*trong đó,  $a_e$  là hoạt độ của điện tử trong nước. (Lưu ý: pE không phải là  $-\lg E$ , với E là thế oxy hóa khử).*

*Mối quan hệ giữa pE và thế oxy hóa khử của phản ứng oxy hóa khử*

*Trong bán phản ứng oxy hóa khử: Ox + ne  $\rightleftharpoons$  Kh*

*Ox là chất oxy hóa, Kh là chất khử.*

*Theo phương trình Nernst ta có thế oxy hóa khử của bán phản ứng trên là:*

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Kh]} \quad (\text{ở } 25^\circ\text{C})$$

*Nhiệt động học đã chứng minh được:*

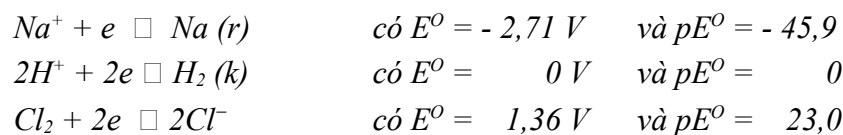
$$pE = \frac{E}{0,059} \quad (\text{ở } 25^\circ\text{C})$$

*Do đó, sau khi chia hai vế cho 0,059, thì phương trình Nernst trở thành:*

$$pE = pE^0 + \frac{1}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Kh]} \quad (\text{ở } 25^\circ\text{C})$$

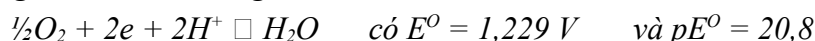
Trong đó,  $pE = E / 0,059$ ;  $pE^0 = E^0 / 0,059$ .

Trong các hệ oxy hóa khử, khi  $E^0$  càng lớn thì  $pE^0$  càng lớn, như vậy, chất oxy hóa trong cân bằng oxy hóa khử càng mạnh thì  $pE$  càng lớn. Có thể thấy rõ điều này qua các ví dụ minh họa sau:



Mối quan hệ giữa giá trị  $pE$  và  $pH$  của dung dịch nước

Trong nước có cân bằng:



Phương trình Nernst cho ta:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [H^+]^2$$

Chia hai vế cho 0,059 ta có:

$$pE = pE^0 - pH \Rightarrow pE = 20,8 - pH$$

Đối với nước biển,  $pH = 8,2 \Rightarrow pE = 20,8 - 8,2 = 12,6$

Thông thường, nước tự nhiên trung tính trong điều kiện hiếu khí có  $pE \approx +13,75$ ; còn trong điều kiện kỵ khí thì  $pE \approx -4,13$ .

### • Nước sông

Nồng độ các nguyên tố hóa học trong nước sông phân bố phụ thuộc vào đặc điểm khí hậu, địa chất, địa mạo và vị trí thủy vực. Nhìn chung, đặc điểm thành phần các ion hòa tan của các dòng sông trên thế giới do 3 yếu tố chủ đạo quyết định:

- Ảnh hưởng của nước mưa (vùng nhiệt đới nhiều mưa).
- Ảnh hưởng của sự bốc hơi – kết tinh (vùng sa mạc).
- Ảnh hưởng của sự phong hóa (vùng ôn đới, ít mưa).

Ở vùng cửa sông, thành phần hóa học của nước bị ảnh hưởng mạnh bởi thành phần hóa học của nước biển, đặc biệt là các ion  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$  và  $HCO_3^-$ .

#### 3.2.2.3. Các chất hữu cơ

Trong nguồn nước tự nhiên không ô nhiễm, hàm lượng chất hữu cơ rất thấp, ít có khả năng gây trở ngại cho các mục đích sử dụng thông thường. Tuy nhiên, nếu bị ô nhiễm do chất thải sinh hoạt, chất thải công nghiệp, giao thông, thì hàm lượng chất hữu cơ trong nước sẽ tăng cao.

Dựa vào khả năng bị vi sinh vật phân hủy, người ta phân các chất hữu cơ thành hai nhóm:

– Các chất hữu cơ dễ bị phân hủy sinh học (như các chất đường, chất béo, protein, dầu mỡ động thực vật,...). Trong môi trường nước các chất này dễ bị vi sinh vật phân hủy tạo thành  $CO_2$  và nước.

– Các chất hữu cơ khó bị phân hủy sinh học (như các hợp chất clo hữu cơ dùng làm thuốc bảo vệ thực vật: DDT, lindane, Aldrine, các hợp chất đa vòng ngưng tụ: pyren, naphtalen, anthraxen, dioxin...). Đây là các chất có độc tính cao, lại bền vững trong môi

trường, nên có tác hại lâu dài cho đời sống và sức khỏe con người.

Các chất hữu cơ sẽ được trình bày chi tiết trong phần “Ô nhiễm môi trường nước”.

### 3.2.3. Thành phần sinh học của nước tự nhiên

Thành phần và mật độ các loại cơ thể sống trong nguồn nước phụ thuộc chặt chẽ vào đặc điểm, thành phần hóa học của nguồn nước, chế độ thủy văn và địa hình nơi cư trú.

Các loại sinh vật tồn tại trong nguồn nước tự nhiên chủ yếu là vi khuẩn, vi rút, nấm, tảo, cây cỏ, động vật nguyên sinh, động vật đa bào, các loại nhuyễn thể, các loại động vật có xương sống. Tùy theo vị trí phân bố trong cột nước từ bề mặt đến đáy có thể có các loại sinh vật sau:

– Phiêu sinh vật (*plankton*): trong đó động vật phiêu sinh (*zooplankton*) và thực vật phiêu sinh, tảo (*phytoplankton*). Nhiều loài phiêu sinh có giá trị làm nguồn thức ăn cho tôm cá. đồng thời một số loài có khả năng chỉ thị ô nhiễm nước, chất lượng nước.

– Cá.

– Sinh vật bám.

– Sinh vật đáy (*benthos*). Một số loài sinh vật đáy có giá trị kinh tế đồng thời là sinh vật chỉ thị ô nhiễm và xử lý ô nhiễm.

Các loại sinh vật quan trọng có liên quan đến chất lượng nước sẽ được trình bày chi tiết hơn trong phần “Ô nhiễm môi trường nước”.

### 3.3. Sự tạo phức trong nước tự nhiên và nước thải

Nước tự nhiên có chứa rất nhiều ion và hợp chất có khả năng tạo phức mạnh, ví dụ axit humic, amino axit, ion clorua,... Ngoài ra, trong nước tự nhiên còn có các tác nhân tạo phức nhân tạo xuất phát từ các loại chất thải công nghiệp thải vào các nguồn nước. Các tác nhân tạo phức nhân tạo có thể là natri tripolyphosphat, natri etylen diamin tetraaxetic (EDTA), natri nitrilotriaxetat (NTA), natri citrat,...

Các tác nhân tạo phức này có thể tạo phức với hầu hết các ion kim loại có trong nước ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ). Do các phản ứng tạo phức đã nêu, nên các ion kim loại thường tồn tại trong nước dưới nhiều dạng khác nhau, tùy theo pH, các tác nhân có mặt,... và rất ít khi tồn tại dưới dạng ion tự do đơn lẻ.

Phản ứng tạo phức xảy ra trong nước có thể ảnh hưởng đến các phản ứng riêng của phối tử và các kim loại, làm thay đổi mức oxy hóa của ion kim loại, hòa tan các hợp chất không tan của kim loại. Ngược lại, phản ứng tạo phức cũng có thể làm kết tủa một số kim loại dưới dạng hợp chất phức.

Nhiều cation kim loại bị giữ lại trong đất do quá trình trao đổi ion, nhưng khi tạo phức với một số phối tử mang điện tích âm, các ion kim loại sẽ tạo thành các anion phức và do đó không còn bị hấp thụ vào đất nữa.

Hợp chất humic là các phối tử tạo phức quan trọng nhất thường gặp trong nước tự nhiên. Tính chất của nước tự nhiên bị ảnh hưởng đáng kể bởi sự có mặt của các hợp chất humic do tính axit - bazơ, khả năng hấp phụ và tạo phức của chúng. Axit fulvic tan được trong nước, do đó ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng nước; axit humic và humin tuy không tan được trong nước nhưng cũng có khả năng ảnh hưởng đến tính chất nước thông qua khả năng trao đổi ion và chất hữu cơ với nước.

Do có khả năng liên kết với nhiều ion kim loại và không tan trong nước, nên humin và axit humic có khả năng tích lũy một lượng lớn kim loại trong trầm tích.

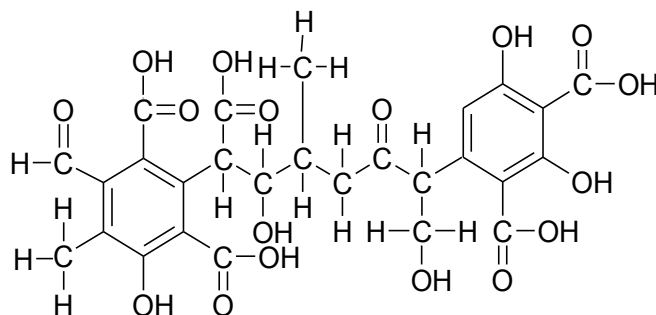
#### **Phần đọc thêm: Các hợp chất Humic**

“Humin”, “axit humic” và “axit fulvic” không phải là tên gọi của các hợp chất

đơn lẻ mà là tên chung của một loạt các hợp chất.

Các hợp chất humic đã được biết đến từ năm 1800, chúng là thành phần còn lại sau quá trình phân hủy xác thực vật. Các hợp chất này có mặt trong đất, trầm tích đầm lầy, hoặc các khu vực có nhiều xác thực vật đang bị phân hủy.

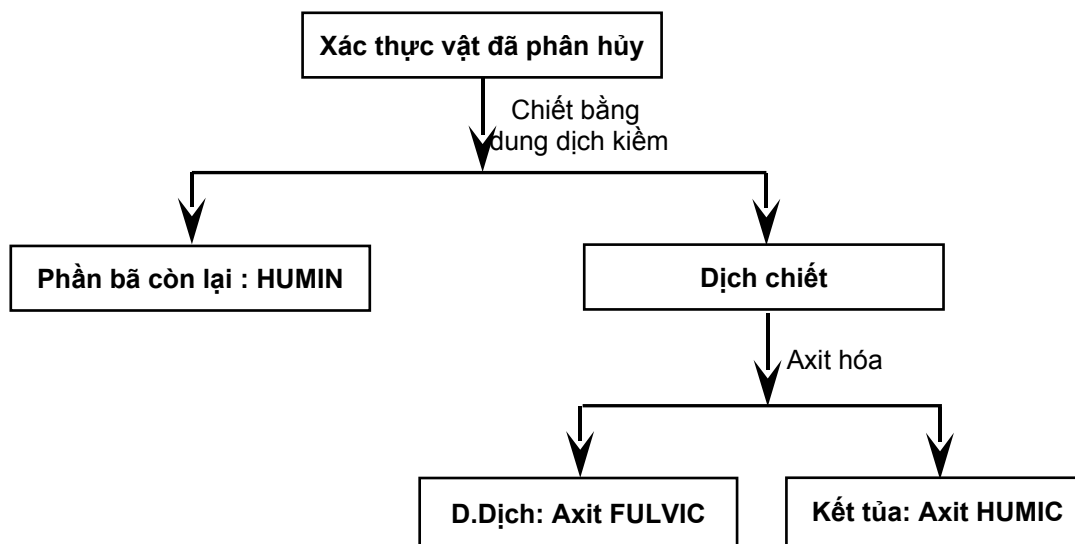
Thành phần cơ bản của các hợp chất humic như sau: C: 45 – 55%; O: 30 – 45%; H: 3– 6%; N: 1– 5% và S: 0 – 1%.



**Hình 3.3. Công thức cấu tạo dự đoán của axit fulvic [8]**

Các hợp chất humic là các đại phân tử có khả năng điện ly. Phân tử lượng của hợp chất humic dao động trong khoảng vài trăm (đối với axit fulvic) đến hàng chục ngàn (đối với axit humic và humin. Cho đến nay, công thức hóa học, cấu trúc phân tử và tính chất hóa học của các hợp chất này vẫn chưa được xác định một cách rõ ràng.

Khi chiết các hợp chất humic bằng dung dịch kiềm từ xác thực vật phân hủy, sau đó axit hóa dịch chiết sẽ thu được axit humic kết tủa, dịch còn lại không kết tủa là axit fulvic. Phần xác thực vật phân hủy còn lại sau khi chiết bằng dung dịch kiềm được gọi là humin.

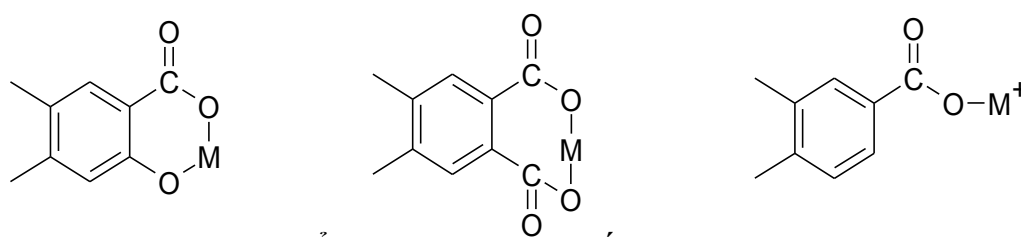


**Hình 3.4. Sơ đồ tách chiết các hợp chất humic từ xác thực vật đã phân hủy**

Các hợp chất humic tạo phức với các ion kim loại bằng các nhóm cacboxyl hay các nhóm hydroxyl phenol (Hình 3.5)

Sự có mặt của các hợp chất humic trong nước đã bắt đầu được chú ý nhiều từ khoảng năm 1970, sau khi các nhà khoa học phát hiện thấy trihalometan (THMs, ví dụ như clorofoc, dibromclometan) trong nước máy sinh hoạt. Ngày nay, người ta cho rằng các hợp chất THMs (được xếp vào loại hợp chất có thể gây ung thư) xuất hiện trong nước là do khử trùng các loại nước có chứa các hợp chất humic bằng clo.





**Hình 3.5. Các kiểu tạo phức của hợp chất humic với ion kim loại [8]**

Các hợp chất THMs được tạo thành trong nước là do clo phản ứng với các hợp chất humic. Có thể hạn chế sự tạo thành THMs trong quá trình khử trùng nước bằng cách xử lý loại humic trước khi thêm clo vào nước.

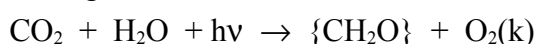
### 3.4. Vai trò của vi sinh vật trong các chuyển hóa hóa học của môi trường nước

Các vi sinh vật, vi khuẩn, nấm mốc và tảo đóng vai trò trung gian tạo điều kiện cho nhiều chuyển hóa hóa học xảy ra trong nước và đất. Vi sinh vật thông qua nhiều phản ứng khác nhau tạo thành nhiều loại trầm tích và các khoáng vật sa lắng. Nhiều loại vi sinh vật tham gia vào nhiều chu trình chuyển hóa của các nguyên tố trong môi trường, vì vậy các chu trình này được gọi là chu trình sinh địa hóa.

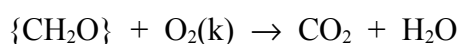
#### 3.4.1. Phản ứng chuyển hóa cacbon

Vi sinh vật đóng một vai trò quan trọng trong chu trình cacbon. Các loại tảo quang hợp là loại sinh vật cố định cacbon quan trọng nhất trong môi trường nước. Tảo quang hợp tiêu thụ  $\text{CO}_2$ , làm pH của nước tăng và do đó làm kết tủa  $\text{CaCO}_3$  và  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ . Lượng cacbon hữu cơ được tạo thành nhờ hoạt động của vi sinh vật sẽ tiếp tục bị chính vi sinh vật phân hủy chuyển hóa trong chu trình sinh địa hóa thành nhiên liệu hóa thạch như dầu mỏ, than đá, than bùn, ... Cacbon hữu cơ trong sinh khối, nhiên liệu hóa thạch có thể bị vi sinh vật phân hủy hoàn toàn tạo thành  $\text{CO}_2$ . Có thể tóm tắt các quá trình chuyển hóa cacbon có liên quan đến vi sinh vật như sau:

– *Quang hợp*: là quá trình trong đó tảo hoặc các loại thực vật bậc cao, vi khuẩn quang hợp sử dụng năng lượng ánh sáng để cố định cacbon thành chất hữu cơ:



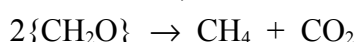
– *Hô hấp hiếu khí*: là quá trình trong đó chất hữu cơ bị oxy hóa trong điều kiện có oxy phân tử  $\text{O}_2$ :



– *Hô hấp kỵ khí*: quá trình oxy hóa chất hữu cơ sử dụng nguồn oxy kết hợp như  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ..., không sử dụng oxy phân tử.

– *Sự phân hủy sinh khối*: vi khuẩn hoặc nấm mốc phân hủy xác động thực vật, chuyển cacbon hữu cơ, nitơ, lưu huỳnh, photpho thành các dạng hợp chất hữu cơ hoặc vô cơ đơn giản có thể hấp thụ bởi thực vật.

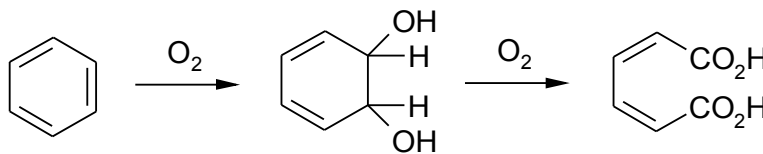
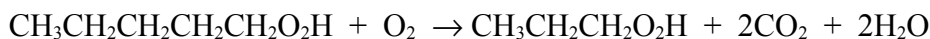
– *Quá trình tạo metan*: các chất hữu cơ có thể bị vi khuẩn tạo metan (*methane-forming bacteria*) như *Methanobacterium* chuyển thành metan trong điều kiện thiếu khí (*anoxic*) ở lớp trầm tích bằng phản ứng lên men (đây là một loại phản ứng oxy hóa khử, trong đó chất oxy hóa và chất khử đều là chất hữu cơ):



đây là quá trình đóng vai trò quan trọng trong chu trình cacbon tại một khu vực cũng như trên toàn cầu, vì đây là khâu cuối cùng trong quá trình phân hủy kỵ khí các chất hữu cơ. Quá trình này cung cấp khoảng 80% lượng  $\text{CH}_4$  cho khí quyển.

– *Quá trình phân hủy các hợp chất hydrocacbon*: các hợp chất hydrocacbon lớn có thể

bị *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Mycobacterium* và *Nocardia* oxy hóa trong điều kiện hiếu khí. Nhờ có quá trình này mà chất thải dầu mỡ có thể bị phân hủy trong nước và trong đất. Ví dụ các phản ứng:



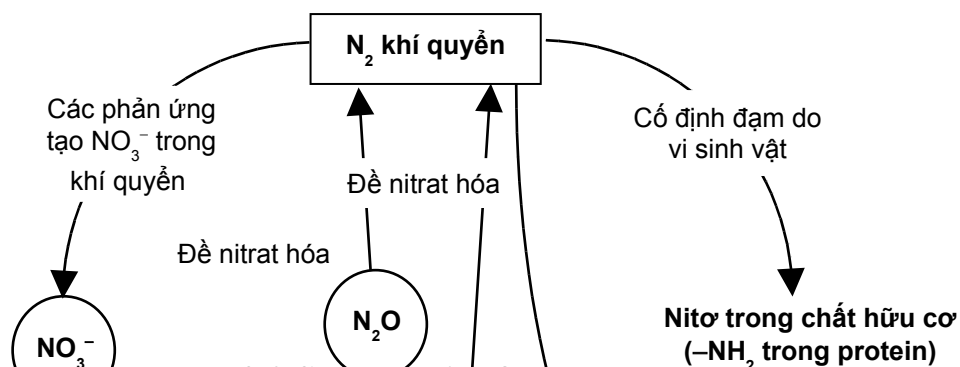
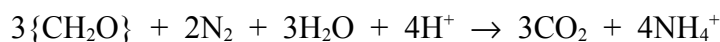
– Sự phân hủy sinh học các hợp chất hữu cơ: như các quá trình xảy ra trong quá trình xử lý nước thải đô thị. Có thể biểu diễn sự phân hủy này bằng phản ứng đại diện sau:



### 3.4.2. Phản ứng chuyển hóa nitơ

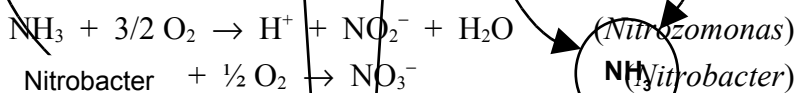
Chu trình nitơ là một trong các quá trình hóa học quan trọng nhất trong nước và đất có sự tham gia của vi sinh vật. Quá trình này dựa vào 4 chuyển hóa quan trọng:

– Cố định nitơ (*nitrogen fixation*): là quá trình trong đó phân tử N<sub>2</sub> từ khí quyển được chuyển thành nitơ hữu cơ (chủ yếu do vi khuẩn *Rhizobium*):



Hình 3.6. Chu trình Nitơ

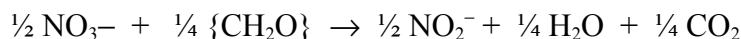
– Nitrat hóa (*nitrification*): là quá trình oxy hóa phân tử amoniac thành nitrat (do vi khuẩn *Nitrosomonas* và *Nitrobacter*):



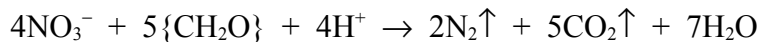
nitrat hóa đóng một vai trò rất quan trọng trong tự nhiên, nó cung cấp ion nitrat cho thực vật hấp thụ (đây là dạng nitơ chủ yếu thực vật có thể hấp thụ được). Nitrosomonas dạng muối amoni

sẽ được vi khuẩn chuyển hóa thành nitrat để thực vật có thể hấp thụ tốt nhất.

– *Khử nitrat (nitrate reduction)*: là quá trình khử  $\text{NO}_3^-$  thành  $\text{NO}_2^-$ :



– *Denitrat hóa (denitrification)*: là quá trình trong đó  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{NO}_2^-$  bị khử thành  $\text{N}_2$  trong điều kiện không có oxy tự do:

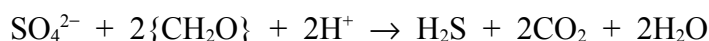


quá trình denitrat hóa cũng có thể tạo thành NO và  $\text{N}_2\text{O}$ .

### 3.4.3. Phản ứng chuyển hóa lưu huỳnh

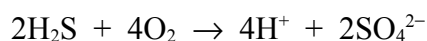
Chu trình lưu huỳnh có liên quan đến sự chuyển hóa qua lại giữa các dạng hợp chất khác nhau của lưu huỳnh như: hợp chất sulfat vô cơ tan, hợp chất sulfat không tan, hợp chất sinh học chứa lưu huỳnh, hợp chất hữu cơ tổng hợp chứa lưu huỳnh. Các quá trình có sự tham gia của vi sinh vật trong chu trình lưu huỳnh bao gồm:

– *Khử sulfat* thành sulfua dưới tác dụng của các vi khuẩn như *Desulfovibrio*:



$\text{H}_2\text{S}$  tạo thành do độc và có mùi khó chịu nên có thể làm giảm chất lượng nước.

– *Oxy hóa sulfua* dưới tác dụng của các vi khuẩn như *Thiobacillus*:



Một số loại vi khuẩn oxy hóa sulfua có thể chịu được môi trường axit và rất nguy hiểm cho môi trường. Ví dụ, các vi khuẩn loại này có thể oxy hóa pyrite  $\text{FeS}_2$  trong nước rò rỉ từ mỏ khai thác quặng tạo thành axit sulfuric. Axit tạo thành sẽ hòa tan nhiều kim loại trong quặng và cuối cùng đi vào các nguồn nước ngầm, nước mặt và gây ô nhiễm chúng.

– *Quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ có chứa lưu huỳnh* dưới tác dụng của vi khuẩn có thể tạo ra các chất hữu cơ chứa lưu huỳnh bay hơi và có mùi khó chịu, như methyl thiol  $\text{CH}_3\text{SH}$ , dimethyl disulfua  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ . Ngoài ra, quá trình phân hủy này cũng tạo ra  $\text{H}_2\text{S}$ .

### 3.4.4. Phản ứng chuyển hóa photpho

Các quá trình có sự tham gia của vi sinh vật trong đất và nước đóng một vai trò quan trọng trong chu trình photpho. Điều đáng chú ý là photpho thường là chất dinh dưỡng giới hạn trong nước rất cần cho sự phát triển của tảo. Một số vi khuẩn có khả năng tích lũy photpho từ nước tốt hơn tảo. Photpho tích lũy trong tế bào và có thể giải phóng trở lại giúp vi khuẩn phát triển khi môi trường thiếu chất dinh dưỡng này.

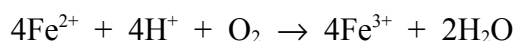
Sự phân hủy sinh học của các hợp chất photpho rất quan trọng đối với môi trường, thể hiện ở hai điểm sau:

– Quá trình phân hủy photpho là quá trình khoáng hóa, nó chuyển các dạng photpho hữu cơ thành photpho vô cơ, cung cấp chất dinh dưỡng octophotphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) cho sự phát triển của thực vật và tảo.

– Nhờ quá trình phân hủy sinh học này mà các hợp chất photpho hữu cơ rất độc hại dùng làm thuốc trừ sâu mới bị phân hủy mà không gây hại nhiều cho môi trường.

### 3.4.5. Phản ứng chuyển hóa sắt

Một số vi khuẩn (như *Ferrobacillus*, *Gallionella*, *Sphaerotilus*) có thể sử dụng các hợp chất của sắt để lấy năng lượng cho quá trình đồng hóa của chúng, thông qua quá trình oxy hóa  $\text{Fe(II)}$  thành  $\text{Fe(III)}$  với oxy phân tử:



nguồn cung cấp cacbon cho một vài loại vi khuẩn này là  $\text{CO}_2$ . Vì các vi khuẩn này không cần

nguồn cacbon hữu cơ và có thể thu năng lượng từ phản ứng oxy hóa các chất vô cơ, do đó chúng có thể sống ở môi trường không có chất hữu cơ. Người ta thường tìm thấy những lượng lớn sắt (III) oxit tích tụ dưới dạng bùn sa lắng ở những nơi vi khuẩn oxy hóa sắt phát triển mạnh.

### 3.5. Ô nhiễm môi trường nước

Do hoạt động tự nhiên và nhân tạo mà thành phần và chất lượng của nước trong môi trường có thể bị thay đổi. Sau một thời gian nước có thể tự làm sạch thông qua các quá trình tự nhiên như hấp phụ, lắng, lọc, tạo keo, phân tán, oxy hóa, khử, polime hóa, biến đổi dưới tác dụng của vi sinh vật... Khả năng tự làm sạch của nước chỉ đáng kể đối với các nguồn nước có lưu thông (sông, suối,...). Do trong điều kiện có dòng chảy oxy từ không khí mới có thể khuếch tán và hòa tan vào nước để tham gia vào quá trình phân hủy các chất ô nhiễm của vi sinh vật. Khi đưa một lượng quá nhiều chất gây ô nhiễm vào các nguồn nước tự nhiên, vượt quá khả năng tự làm sạch của nó thì nguồn nước đó sẽ bị ô nhiễm.

Có nhiều chất gây ô nhiễm nước. Tác hại của các chất gây ô nhiễm không những tùy thuộc vào tính chất vật lý, hóa học mà còn phụ thuộc vào dạng tồn tại của chúng trong môi trường. Ví dụ: asen là nguyên tố độc, nhưng các dạng asen khác nhau thì có độc tính khác nhau, các hợp chất vô cơ của As (III) độc hơn các hợp chất As (V) tương ứng, còn asen ở dạng  $(\text{CH}_3)_2\text{As}^+\text{CH}_3\text{COO}^-$  (asenobetain) có nhiều trong hải sản lại ít độc...

Vì vậy, khi đánh giá về mức độ ô nhiễm nước, không những chỉ cần phân tích xác định sự có mặt của nguyên tố, hoặc hợp chất gây ô nhiễm mà còn phải xác định được dạng tồn tại của nó trong môi trường (*speciation*).

#### 3.5.1. Các nguồn gây ô nhiễm nước

Các nguồn gây ô nhiễm nước chủ yếu xuất phát từ quá trình sinh hoạt và hoạt động sản xuất của con người tạo nên (công nghiệp, thủ công nghiệp, nông ngư nghiệp, giao thông thủy, dịch vụ...). Ô nhiễm nước do các yếu tố tự nhiên (núi lửa, xói mòn, bão, lụt,...) có thể rất nghiêm trọng, nhưng không thường xuyên, và không phải là nguyên nhân chính gây suy thoái chất lượng nước toàn cầu. Các nguồn gây ô nhiễm nước thường gặp:

- **Nước thải sinh hoạt (*domestic wastewater*):** là nước thải phát sinh từ các hộ gia đình, bệnh viện, khách sạn, cơ quan trường học, chứa các chất thải trong quá trình sinh hoạt, vệ sinh của con người.

Thành phần cơ bản của nước thải sinh hoạt là các chất hữu cơ dễ bị phân hủy sinh học (cacbohydrat, protein, dầu mỡ), chất dinh dưỡng (photpho, nitơ), chất rắn và vi trùng.

Tùy theo mức sống và lối sống mà lượng nước thải cũng như tải lượng các chất có trong nước thải của mỗi người trong một ngày là khác nhau. Nhìn chung mức sống càng cao thì lượng nước thải và tải lượng thải càng cao.

Tải lượng trung bình của các tác nhân gây ô nhiễm nước chính do một người đưa vào môi trường trong một ngày được nêu trong Bảng 3.3.

Từ số liệu trong bảng này có thể xác định được tổng tải lượng của từng chất gây ô nhiễm cho một khu dân cư, đô thị nhằm phục vụ công tác đánh giá tải lượng ô nhiễm nguồn nước và thiết kế hệ thống xử lý nước thải cho khu dân cư, đô thị đó.

- **Nước thải đô thị (*municipal wastewater*):** là loại nước thải tạo thành do sự gộp chung nước thải sinh hoạt, nước thải vệ sinh và nước thải của các cơ sở thương mại, công nghiệp nhỏ trong khu đô thị. Nước thải đô thị thường được thu gom vào hệ thống cống thải thành phố, đô thị để xử lý chung.

Thông thường ở các đô thị có hệ thống cống thải, khoảng 70 đến 90% tổng lượng nước sử dụng của đô thị sẽ trở thành nước thải đô thị và chảy vào đường cống.

Nhìn chung, thành phần cơ bản của nước thải đô thị cũng gần tương tự nước thải sinh hoạt.

**Bảng 3.3. Tải lượng tác nhân ô nhiễm do con người đưa vào môi trường hàng ngày [5]**

Tác nhân ô nhiễm	Tải lượng (g/người/ngày)
BOD <sub>5</sub>	45 – 54
COD	(1,6 – 1,9)× BOD <sub>5</sub>
Tổng chất rắn hòa tan (TDS)	170 – 220
Tổng chất rắn lơ lửng (TSS)	70 – 145
Clo (Cl <sup>-</sup> )	4 – 8
Tổng nitơ (tính theo N)	6 – 12
Tổng photpho (tính theo P)	0,8 – 4

• **Nước thải công nghiệp (industrial wastewater):** là nước thải từ các cơ sở sản xuất công nghiệp, tiểu thủ công nghiệp, giao thông vận tải.

Khác với nước thải sinh hoạt hay nước thải đô thị, nước thải công nghiệp không có thành phần cơ bản giống nhau, mà phụ thuộc vào ngành sản xuất công nghiệp cụ thể. Ví dụ: nước thải của các xí nghiệp chế biến thực phẩm thường chứa lượng lớn các chất hữu cơ; nước thải của các xí nghiệp thuộc da ngoài các chất hữu cơ còn có các kim loại nặng, sulfua,...

Người ta thường sử dụng đại lượng PE (population equivalent) để so sánh một cách tương đối mức độ gây ô nhiễm của nước thải công nghiệp với nước thải đô thị. Đại lượng này được xác định dựa vào lượng thải trung bình của một người trong một ngày đối với một tác nhân gây ô nhiễm xác định. Các tác nhân gây ô nhiễm chính thường được sử dụng để so sánh là COD (nhu cầu oxy hóa học), BOD<sub>5</sub> (nhu cầu oxy sinh hóa), SS (chất rắn lơ lửng).

$$PE = \frac{\text{Tải lượng chất ô nhiễm của nguồn thải / ảnh hưởng môi trường}}{\text{Tải lượng chất ô nhiễm do một người thải ra / ảnh hưởng môi trường}}$$

*Ví dụ:* tính PE của nguồn nước thải có lưu lượng là 200 m<sup>3</sup>/ngày, nồng độ BOD<sub>5</sub> của nước thải là 1200 mg/L. Lượng BOD<sub>5</sub> trung bình do một người thải ra trong một ngày là 50 g/người.ngày.

$$PE = \frac{200 \times 10^3 \times 1200 \times 10^{-3}}{50} = 4800 \text{ người}$$

Như vậy, xét đối với thông số BOD<sub>5</sub>, nước thải của nguồn thải này tương đương với nước thải của một khu dân cư có 4800 người.

• **Nước chảy tràn (run-off, stormwater):** nước chảy tràn từ mặt đất do mưa, hoặc do thoát nước từ đồng ruộng là nguồn gây ô nhiễm nước sông, hồ. Nước chảy tràn qua đồng ruộng có thể cuốn theo chất rắn (rác), hóa chất bảo vệ thực vật, phân bón. Nước chảy tràn qua khu dân cư, đường phố, cơ sở sản xuất công nghiệp, có thể làm ô nhiễm nguồn nước do chất rắn, dầu mỡ, hóa chất, vi trùng.

Khối lượng và đặc điểm của nước chảy tràn phụ thuộc vào diện tích vùng mưa và thành phần, khối lượng chất ô nhiễm trên bề mặt vùng nước mưa chảy qua.

• **Nước sông bị ô nhiễm do các yếu tố tự nhiên:** nước sông vùng ven biển và có thể ở các vùng khác sâu hơn trong nội địa cũng có thể bị nhiễm mặn. Nước sông bị nhiễm mặn theo các kênh rạch đưa nước mặn vào các hồ chứa... gây nhiễm mặn các vùng xa bờ biển. Nước sông, kênh rạch bị nhiễm phen có thể chuyển axit, sắt, nhôm... đến các vùng khác gây suy giảm chất

lượng nước vùng bị tác động.

Ví dụ: sông Sài Gòn đoạn ở Củ Chi, Hóc Môn bị axit hóa chủ yếu do nước phèn từ đồng bằng sông Cửu Long và phía Tây thành phố Hồ Chí Minh chuyển đến. Vùng hạ lưu của sông (từ Nhà Bè đến vịnh Ghềnh Rái) bị nhiễm mặn do nước biển.

Hoạt động của con người cũng góp phần gia tăng mức độ ô nhiễm do các yếu tố tự nhiên. Ví dụ: việc cải tạo khu vực Đồng Tháp Mười bằng các biện pháp đào kênh, mương, chuyển vùng đồng cỏ hoang thành vùng trồng lúa, chính là nguyên nhân gây gia tăng mức độ axit hóa của các sông Vàm Cỏ và Sài Gòn.

Người ta thường chia các nguồn gây ô nhiễm nước thành hai loại là nguồn điểm và nguồn không điểm:

– *Nguồn điểm (point source)*: là nguồn gây ô nhiễm có thể xác định được vị trí, lưu lượng cụ thể, ví dụ cống thải nước thải đô thị vào sông, hồ, cống thải nhà máy,...

– *Nguồn không điểm (non-point source)*: là nguồn gây ô nhiễm không xác định được cụ thể vị trí, lưu lượng, ví dụ nước chảy tràn ở khu đô thị, nông thôn, nước mưa bị ô nhiễm,...

### 3.5.2. Các tác nhân gây ô nhiễm nước

Hiện tượng tự nhiên (núi lửa, lũ lụt, xâm nhập mặn, phong hóa...) có thể là nguyên nhân gây ô nhiễm các nguồn nước, nhưng hoạt động của con người là nguyên nhân phổ biến và quan trọng nhất. Các hoạt động sinh hoạt, sản xuất công nghiệp, nông nghiệp, khai khoáng, xây dựng các công trình... của con người đã đưa ngày càng nhiều các chất thải vào các nguồn nước, gây suy giảm rõ rệt chất lượng nước tự nhiên ở tất cả các quốc gia trên thế giới.

Có nhiều loại tác nhân khác nhau gây ô nhiễm nước, để tiện cho việc quan trắc và kiểm soát ô nhiễm nguồn nước, có thể phân chúng thành 10 nhóm cơ bản.

#### 3.5.2.1. Các ion vô cơ hòa tan

Nhiều ion vô cơ có nồng độ rất cao trong nước tự nhiên, đặc biệt là trong nước biển. Trong nước thải đô thị luôn chứa một lượng lớn các ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Trong nước thải công nghiệp, ngoài các ion kể trên còn có thể có các chất vô cơ có độc tính rất cao như các hợp chất của Hg, Pb, Cd, As, Sb, Cr, F...

#### • Các chất dinh dưỡng (N, P)

Muối của nitơ và photpho là các chất dinh dưỡng đối với thực vật, ở nồng độ thích hợp chúng tạo điều kiện cho cây cỏ, rong tảo phát triển. Amoni, nitrat, photphat là các chất dinh dưỡng thường có mặt trong các nguồn nước tự nhiên, hoạt động sinh hoạt và sản xuất của con người đã làm gia tăng nồng độ các ion này trong nước tự nhiên.

– *Amoni và amoniac ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ )*: nước mặt thường chỉ chứa một lượng nhỏ (dưới 0,05 mg/L) ion amoni (trong nước có môi trường axit) hoặc amoniac (trong nước có môi trường kiềm). Nồng độ amoni trong nước ngầm thường cao hơn nhiều so với nước mặt. Nồng độ amoni trong nước thải đô thị hoặc nước thải công nghiệp chế biến thực phẩm thường rất cao, có lúc lên đến 100 mg/L. Tiêu chuẩn Môi trường Việt Nam về nước mặt (TCVN 5942–1995) quy định nồng độ tối đa của amoni (hoặc amoniac) trong nguồn nước dùng vào mục đích sinh hoạt là 0,05 mg/L (tính theo N) hoặc 1,0 mg/L cho các mục đích sử dụng khác.

– *Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ )*: là sản phẩm cuối cùng của sự phân hủy các chất chứa nitơ có trong chất thải của người và động vật. Trong nước tự nhiên nồng độ nitrat thường nhỏ hơn 5 mg/L. Do các chất thải công nghiệp, nước chảy tràn chứa phân bón từ các khu nông nghiệp, nồng độ của nitrat trong các nguồn nước có thể tăng cao, gây ảnh hưởng đến chất lượng nước sinh hoạt và nuôi trồng thủy sản. Trẻ em uống nước chứa nhiều nitrat có thể bị mắc hội chứng methemoglobin (hội chứng “trẻ xanh xao”). TCVN 5942–1995 quy định nồng độ tối đa của

nitrat trong nguồn nước mặt dùng vào mục đích sinh hoạt là 10 mg/L (tính theo N) hoặc 15 mg/L cho các mục đích sử dụng khác.

### **Phần đọc thêm: Nitrat trong nước uống**

Nước uống có chứa nhiều nitrat sẽ gây rối loạn máu nghiêm trọng đối với trẻ sơ sinh dưới 6 tháng tuổi. Các vi khuẩn trong đường ruột của trẻ sơ sinh, chủ yếu là *Escherichia coli*, khử ion nitrat thành nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ). Ion nitrit sau khi bị hấp thụ vào máu lại tham gia vào phản ứng oxy hóa ion  $\text{Fe}^{2+}$  trong hemoglobin thành  $\text{Fe}^{3+}$ . Hemoglobin chứa ion  $\text{Fe}^{3+}$  được gọi là methemoglobin không thể làm nhiệm vụ vận chuyển oxy.

Do dạ dày chứa ít axit hơn so với người lớn nên trẻ sơ sinh rất dễ bị tổn thương do ăn uống thực phẩm và nước uống chứa nhiều nitrat. Độ axit thấp cho phép *E. coli* phát triển mạnh trong đường tiêu hóa, do đó chúng có khả năng khử  $\text{NO}_3^-$  thành  $\text{NO}_2^-$  trước khi được hấp thụ. Sử dụng chai uống sữa không được tiệt trùng tốt sẽ làm gia tăng nguy cơ tạo thành methemoglobin, do trong chai có thể có các loại vi khuẩn có khả năng chuyển  $\text{NO}_3^-$  trong nước thành  $\text{NO}_2^-$ .

Khi nồng độ methemoglobin trong máu cao hơn 25%, da và môi trẻ sơ sinh sẽ bị xanh tái (vì vậy có tên gọi là “hội chứng trẻ xanh xao”). Khi nồng độ methemoglobin tăng đến mức 60 – 80%, trẻ có thể chết. Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) đã ghi nhận được 2000 trường hợp mắc hội chứng này ở Châu Âu và Bắc Mỹ trong khoảng những năm từ 1945 đến 1986, trong số đó 160 trường hợp đã tử vong. Hầu hết trường hợp bị ngộ độc là các trẻ sơ sinh ở vùng nông thôn, tại các vùng này nước thường bị ô nhiễm vì chất thải của súc vật và nước thải sinh hoạt. Các trường hợp ngộ độc nitrat ngày càng ít, trường hợp ngộ độc gần đây nhất ở Anh xảy ra vào năm 1972.

Mặc dù nồng độ cho phép của nitrat trong nước nằm trong khoảng từ 50 đến 100 mg  $\text{NO}_3^-/\text{L}$ , nồng độ của nó trong nước uống phải không được vượt quá 50 mg  $\text{NO}_3^-$  (Tiêu chuẩn sức khỏe châu Âu – European Health Standards). Tại Hoa Kỳ nồng độ nitrat tối đa cho phép trong nước uống là 45 mg  $\text{NO}_3^-/\text{L}$ . Khi nồng độ cao hơn 100 mg  $\text{NO}_3^-/\text{L}$ , nitrat có thể tạo thành hợp chất nitrosamin trong đường ruột của người lớn, nitrosamin là chất có khả năng gây ung thư. Tuy vậy, mối quan hệ này chỉ mới được thử nghiệm trên động vật và chưa được kiểm chứng trên người.

– **Photphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ):** cũng như nitrat, photphat là chất dinh dưỡng cần cho sự phát triển của thực vật thủy sinh. Nồng độ photphat trong các nguồn nước không ô nhiễm thường nhỏ hơn 0,01 mg/L. Nước sông bị ô nhiễm do nước thải đô thị, nước thải công nghiệp hoặc nước chảy tràn từ đồng ruộng chứa nhiều loại phân bón, có thể có nồng độ photphat đến 0,5 mg/L. Photphat không thuộc loại hóa chất độc hại đối với con người, nhiều tiêu chuẩn chất lượng nước không quy định nồng độ tối đa cho photphat.

Mặc dù không độc hại đối với người, song khi có mặt trong nước ở nồng độ tương đối lớn, cùng với nitơ, photphat sẽ gây ra hiện tượng phú dưỡng (*eutrophication*, còn được gọi là phì dưỡng). Theo nhiều tác giả, khi hàm lượng photphat trong nước đạt đến mức  $\geq 0,01$  mg/l (tính theo P) và tỷ lệ P:N:C vượt quá 1:16:100, thì sẽ gây ra hiện tượng phú dưỡng nguồn nước.

Từ *eutrophication* bắt nguồn từ tiếng Hy Lạp, có nghĩa là “được nuôi dưỡng tốt”. Phú dưỡng chỉ tình trạng của một hồ nước đang có sự phát triển mạnh của tảo. Mặc dầu tảo phát triển mạnh trong điều kiện phú dưỡng có thể hỗ trợ cho chuỗi thức ăn trong hệ sinh thái nước, nhưng sự phát triển bùng nổ của tảo sẽ gây ra những hậu quả làm suy giảm mạnh chất lượng nước.

Hiện tượng phú dưỡng thường xảy ra với các hồ, hoặc các vùng nước ít lưu thông trao đổi. Khi mới hình thành, các hồ đều ở tình trạng nghèo chất dinh dưỡng (oligotrophic) nước

hồ thường khá trong. Sau một thời gian, do sự xâm nhập của các chất dinh dưỡng từ nước chảy tràn, sự phát triển và phân hủy của sinh vật thủy sinh, hồ bắt đầu tích tụ một lượng lớn các chất hữu cơ. Lúc đó bắt đầu xảy ra hiện tượng phú dưỡng với sự phát triển bùng nổ của tảo, nước hồ trở nên có màu xanh, một lượng lớn bùn lắng được tạo thành do xác của tảo chết. Dần dần, hồ sẽ trở thành vùng đầm lầy và cuối cùng là vùng đất khô, cuộc sống của động vật thủy sinh trong hồ bị ngừng trệ.

- **Sulfat ( $SO_4^{2-}$ )**

Các nguồn nước tự nhiên, đặc biệt nước biển và nước phèn, thường có nồng độ sulfat cao. Sulfat trong nước có thể bị vi sinh vật chuyển hóa tạo ra sulfit và axit sulfuric có thể gây ăn mòn đường ống và bê tông. Ở nồng độ cao, sulfat có thể gây hại cho cây trồng.

- **Clorua ( $Cl^-$ )**

Là một trong các ion quan trọng trong nước và nước thải. Clorua kết hợp với các ion khác như natri, kali gây ra vị cho nước. Nguồn nước có nồng độ clorua cao có khả năng ăn mòn kim loại, gây hại cho cây trồng, giảm tuổi thọ của các công trình bằng bê tông,... Nhìn chung clorua không gây hại cho sức khỏe con người, nhưng clorua có thể gây ra vị mặn của nước do đó ít nhiều ảnh hưởng đến mục đích ăn uống và sinh hoạt.

- **Các kim loại nặng**

Pb, Hg, Cr, Cd, As, Mn,...thường có trong nước thải công nghiệp. Hầu hết các kim loại nặng đều có độc tính cao đối với con người và các động vật khác.

– *Chì (Pb)*: chì có trong nước thải của các cơ sở sản xuất pin, acqui, luyện kim, hóa dầu. Chì còn được đưa vào môi trường nước từ nguồn không khí bị ô nhiễm do khí thải giao thông. Chì có khả năng tích lũy trong cơ thể, gây độc thần kinh, gây chết nếu bị nhiễm độc nặng. Chì cũng rất độc đối với động vật thủy sinh. Các hợp chất chì hữu cơ độc gấp 10 – 100 lần so với chì vô cơ đối với các loại cá.

– *Thủy ngân (Hg)*: thủy ngân là kim loại được sử dụng trong nông nghiệp (thuốc chống nấm) và trong công nghiệp (làm điện cực). Trong tự nhiên, thủy ngân được đưa vào môi trường từ nguồn khí núi lửa. Ở các vùng có mỏ thủy ngân, nồng độ thủy ngân trong nước khá cao. Nhiều loại nước thải công nghiệp có chứa thủy ngân ở dạng muối vô cơ của Hg(I), Hg(II) hoặc các hợp chất hữu cơ chứa thủy ngân.

Thủy ngân là kim loại nặng rất độc đối với con người. Vào thập niên 50, 60, ô nhiễm thủy ngân hữu cơ ở vịnh Minamata, Nhật Bản, đã gây tích lũy Hg trong hải sản. Hơn 1000 người đã chết do bị nhiễm độc thủy ngân sau khi ăn các loại hải sản đánh bắt trong vịnh này.

Đây là một trong các sự cố môi trường nghiêm trọng nhất trong lịch sử hiện đại.

Thủy ngân cũng rất độc với các động vật khác và các vi sinh vật. Nhiều loại hợp chất của thủy ngân được dùng để diệt nấm mốc.

– *Asen (As)*: asen trong các nguồn nước có thể do các nguồn gây ô nhiễm tự nhiên (các loại khoáng chứa asen) hoặc nguồn nhân tạo (luyện kim, khai khoáng...). Asen thường có mặt trong nước dưới dạng asenit ( $AsO_3^{3-}$ ), asenat ( $AsO_4^{3-}$ ) hoặc asen hữu cơ (các hợp chất loại methyl asen có trong môi trường do các phản ứng chuyển hóa sinh học asen vô cơ).

Asen và các hợp chất của nó là các chất độc mạnh (cho người, các động vật khác và vi sinh vật), nó có khả năng tích lũy trong cơ thể và gây ung thư. Độc tính của các dạng hợp chất asen:  $As(III) > As(V) > Asen$  hữu cơ.

**Bảng 3.4. Nồng độ tối đa cho phép của một số kim loại nặng trong các loại nước theo Tiêu chuẩn Việt Nam về môi trường**



STT	Kim loại nặng	Đơn vị	Nồng độ tối đa cho phép		
			TCVN 5942 –1995 (Nước mặt *)	TCVN 5943 –1995 (Nước biển ven bờ **)	TCVN 5944–1995 (Nước ngầm)
1	Asen	mg/L	0,05	0,05	0,05
2	Cadmi	–	0,01	0,005	0,01
3	Chì	–	0,05	0,1	0,05
4	Crom (III)	–	0,1	0,1	–
5	Crom (VI)	–	0,05	0,05	0,05
6	Đồng	–	0,1	0,02	1,0
7	Kẽm	–	1	0,1	5,0
8	Mangan	–	0,1	0,1	0,1 – 0,5
9	Niken	–	0,1	–	–
10	Thủy ngân	–	0,001	0,005	0,001

(\*): Áp dụng cho nước mặt dùng làm nguồn cấp nước sinh hoạt (nhưng phải qua xử lý theo quy định)

(\*\*): Áp dụng cho nước ở bãi tắm, khu vực giải trí

### ***Phản độc thêm: Sự cố ô nhiễm thủy ngân ở Minamata, Nhật Bản***

Vào những năm đầu thập niên 50, sự cố ô nhiễm môi trường xảy ra ở Minamata thu hút sự quan tâm chú ý của cộng đồng về tình trạng ô nhiễm môi trường do thủy ngân và các kim loại độc khác. Một nhà máy ở địa phương (công ty Chiso) sử dụng ôxít thủy ngân làm xúc tác cho quá trình sản xuất acetaldehyt (ethanal) polyvinyl clorua. Nước thải chứa thủy ngân được thải vào vịnh Minamata và bị chuyển hóa thành dạng metyl thủy ngân rất độc hại.



***Hình 3.7. Trẻ em dị tật do ảnh hưởng của vụ nhiễm độc thủy ngân ở Minamata [21]***

Những dấu hiệu đầu tiên của vụ ngộ độc thủy ngân này là hiện tượng phát bệnh thần kinh của chó và mèo trong khu vực này, một số chó mèo đã chết. Sau đó vào năm 1956, một số người dân địa phương bắt đầu được phát hiện có các triệu chứng của một loại “bệnh lạ” (về sau được gọi là “bệnh Minamata”) như tê cứng tứ chi, điếc,

đau đầu, rối loạn thần kinh, co giật. Đến năm 1958 đã có 50 trường hợp nhiễm độc được phát hiện, trong đó 21 người đã chết. Hầu hết các nạn nhân của vụ nhiễm độc đã ăn cá ba lần mỗi ngày. Vào năm 1968 người ta mới chính thức công bố nguyên nhân của bệnh Minamata là do ăn các loại hải sản bị nhiễm thủy ngân, do đó cá đánh bắt được ở vịnh Minamata đã bị cấm tiêu thụ.

Tuy vậy, vào thời điểm ban đầu mối quan hệ giữa nồng độ thủy ngân cao trong cá, sò và nước thải của nhà máy vẫn chưa được làm rõ. Nhà máy này vẫn tiếp tục thải nước thải chứa thủy ngân thêm một thập kỷ nữa, cho đến năm 1968 nhà máy mới ngừng hẳn việc sản xuất acetaldehyt.

Cho đến cuối năm 1991, có 2248 người được xác định đã mắc bệnh Minamata, trong số đó 1004 người đã chết. Tính đến thời điểm đó, tập đoàn Chisso đã trả khoảng 9,08 tỷ yên tiền bồi thường cho các nạn nhân; hiện nay công ty đang phải trả 3 tỷ yên mỗi năm. Gần 40 năm sau khi khám phá ra căn bệnh, vấn đề bồi thường vẫn chưa được giải quyết hoàn toàn.

Một lượng lớn thủy ngân đã tích tụ trong lớp bùn đáy ở vịnh Minamata (lên đến trên 25 ppm), do đó có thể tích lũy vào các loại hải sản như trai sò (năm 1966, nồng độ thủy ngân trong trai sò lên đến 80 ppm). Vì vậy, chính phủ Nhật, chính quyền địa phương tỉnh Kumamoto và tập đoàn Chisso phải góp kinh phí để thực hiện công trình nạo vét 1,5 triệu mét khối bùn ở đáy vịnh và mở mang 58 ha đất lấn biển. Sau khi hoàn thành việc nạo vét, nồng độ thủy ngân trung bình trong lớp bùn ở đáy vịnh là 4,65 ppm.

Ngoài các chi phí đền bù nói trên, tập đoàn Chisso còn phải chi ra các khoản tiền lớn hằng năm cho các khoản bồi thường khác, ví dụ bồi thường cho ngư dân, chi phí cho phòng chống và kiểm soát ô nhiễm...

### 3.5.2.2. Các chất hữu cơ

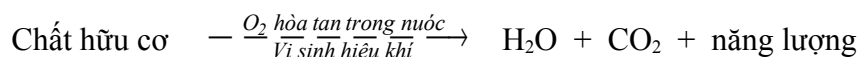
Dựa vào khả năng có thể bị phân hủy dưới tác dụng của vi sinh vật, như đã trình bày trong mục 3.2.4, các chất hữu cơ có trong nước thường được chia thành hai loại:

#### • Các chất hữu cơ dễ bị phân hủy sinh học (các chất tiêu thụ oxy)

Cacbonhydrat, protein, chất béo...thường có mặt trong nước thải sinh hoạt, nước thải đô thị, nước thải công nghiệp chế biến thực phẩm là các chất hữu cơ dễ bị phân hủy sinh học. Trong nước thải sinh hoạt, có khoảng 60 – 80% lượng chất hữu cơ thuộc loại dễ bị phân hủy sinh học.

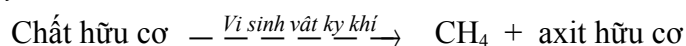
Có thể biểu diễn quá trình phân hủy các chất hữu cơ loại này trong sơ đồ sau:

– Phân hủy hiếu khí:



Vi sinh vật lấy oxy trong nước để phân hủy chất hữu cơ làm suy giảm oxy trong nước.

– Phân hủy kỵ khí:



Chất hữu cơ dễ bị phân hủy sinh học thường ảnh hưởng có hại đến các nguồn lợi thủy sản, vì khi bị phân hủy các chất này sẽ làm giảm oxy hòa tan trong nước, dẫn đến chết tôm cá.

#### • Các chất hữu cơ bền vững

Các chất hữu cơ có độc tính cao thường là các chất bền vững, khó bị vi sinh vật phân hủy trong môi trường. Một số chất hữu cơ có khả năng tồn lưu lâu dài trong môi trường và tích lũy sinh học trong cơ thể sinh vật. Do có khả năng tích lũy sinh học, nên chúng có thể thâm nhập vào chuỗi thức ăn và từ đó đi vào cơ thể con người.

Các chất polychlorophenol (PCPs), polychlorobiphenyl (PCBs: *polychlorinated*

*biphenyls*), các hydrocacbon đa vòng ngưng tụ (PAHs: *polycyclic aromatic hydrocarbons*), các hợp chất dị vòng N, hoặc O là các hợp chất hữu cơ bền vững. Các chất này thường có trong nước thải công nghiệp, nước chảy tràn từ đồng ruộng (có chứa nhiều thuốc trừ sâu, diệt cỏ, kích thích sinh trưởng...). Các hợp chất này thường là các tác nhân gây ô nhiễm nguy hiểm, ngay cả khi có mặt với nồng độ rất nhỏ trong môi trường.

– *Nhóm hợp chất phenol*

Phenol và các dẫn xuất phenol có trong nước thải của một số ngành công nghiệp (lọc hóa dầu, sản xuất bột giấy, nhuộm,...). Các hợp chất loại này làm cho nước có mùi, gây tác hại cho hệ sinh thái nước, sức khỏe con người, một số dẫn xuất phenol có khả năng gây ung thư (carcinogens). TCVN 5942–1995 quy định nồng độ tối đa của các hợp chất phenol trong nước bề mặt dùng cho sinh hoạt là 0,001 mg/L.

– *Nhóm hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) hữu cơ*

Hiện nay có hàng trăm, thậm chí hàng ngàn các loại HCBVTV đang được sản xuất và sử dụng để diệt sâu, côn trùng, nấm mốc, diệt cỏ. Trong số đó, phần lớn là các hợp chất hữu cơ, chúng được chia thành các nhóm:

- Photpho hữu cơ
- Clo hữu cơ
- Cacbammat
- Phenoxyaxetic
- Pyrethroid tổng hợp

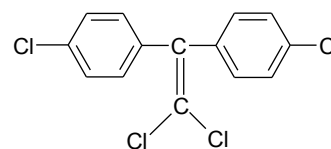
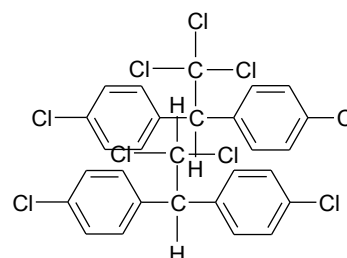
Hầu hết các chất này có độc tính cao đối với con người và động vật. Nhiều chất trong số đó, đặc biệt là các clo hữu cơ, bị phân hủy rất chậm trong môi trường, có khả năng tích lũy trong cơ thể sinh vật và con người. Nhiều trong số các HCBVTV là tác nhân gây ung thư. TCVN 5942–1995 quy định nồng độ tối đa cho phép của tổng các HCBVTV trong nước bề mặt là 0,15 mg/L, riêng với DDT là 0,01 mg/L.

**Phần đọc thêm: Thuốc trừ sâu cơ clo**

*DDT (Dichloro–Diphenyl TrichloroEthane) là loại thuốc trừ sâu được quân đội đồng minh dùng lần đầu tiên vào năm 1940 trong chiến tranh thế giới lần thứ 2. Trong thời kỳ này, DDT đã thảo mãn được nhu cầu tiêu diệt sốt rét ở các rừng rậm nhiệt đới và các bệnh khác lây lan do côn trùng. Sau đó DDT còn được dùng rộng rãi trong nông nghiệp để diệt côn trùng. Do hiệu quả cao của DDT, người ta tiếp tục sản xuất ra các thuốc trừ sâu cơ clo khác như lindane và diedrin.*

*Tuy nhiên đến thập niên 1970 thì DDT và các thuốc trừ sâu cơ clo bị cấm sử dụng ở các nước phát triển. Trong môi trường DDT rất bền (5 – 15 năm), thoát đầu đây được xem là một ưu điểm của DDT, nay trở thành vấn đề rất đáng quan tâm về khía cạnh môi trường. Do bền và có thể tan được trong mỡ, nên DDT có khả năng tích lũy và được khuếch đại trong chuỗi thức ăn, gây nguy cơ cho các động vật ở đỉnh của dây chuyền này, trong đó có con người.*

(a). DDT: 1,1,1-trichloro-2,2-di-(*p*-chlorophenyl)ethane  
(Dichloro Diphenyl Trichloroethane)

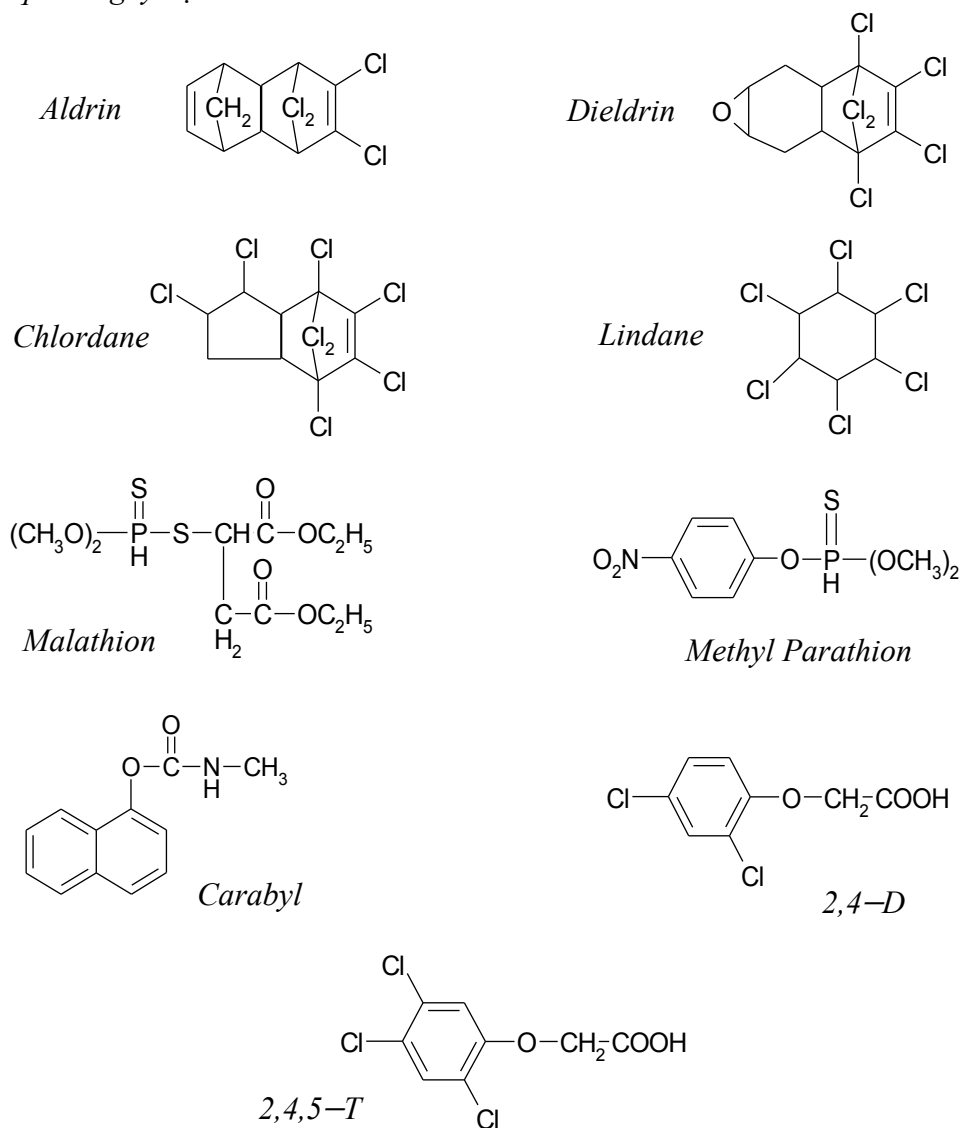


(b). DDD: 1,1-dichloro-2,2-di-(p-chlorophenyl)ethane

(c). DDE: 1,1-dichloro-2,2-di-(p-chlorophenyl)ethene

**Hình 3.8. Công thức cấu tạo của các hợp chất DDT, DDD, DDE**

Độc tính của DDT đối với con người không cao. DDT ảnh hưởng đến cân bằng trao đổi natri ở màng não gây tác hại đến hệ thần kinh. Da của người và các động vật khác không hấp thụ DDT, nhưng côn trùng lại có lớp vỏ kitin có khả năng cho DDT thấm qua và gây hại.



**Hình 3.9. Công thức cấu tạo của một số hóa chất bảo vệ thực vật thông dụng**  
 Người ta cho rằng, tác hại của DDT có thể sẽ xảy ra sau khi bị nhiễm độc mạn

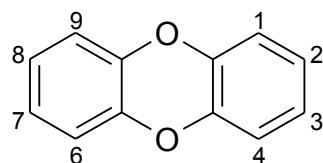
tính một thời gian dài, hoặc bị nhiễm độc một lượng lớn DDT, hoặc do một lý do nào đó lượng DDT tích lũy trong mô mỡ bị giải phóng ra trở lại.

DDT khi bị phân hủy trong môi trường thì tạo thành các sản phẩm DDE và DDD. DDE có độc tính rất thấp đối với côn trùng.

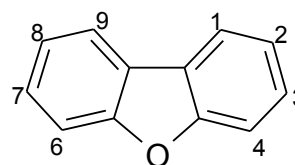
Công thức cấu tạo của một số loại HCBVTV khác được trình bày trong Hình 3.9.

– Nhóm hợp chất dioxin (Dioxins)

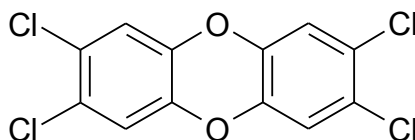
Dioxin là hai nhóm hợp chất tạp chất sinh ra trong quá trình sản xuất các hợp chất hữu cơ clo hóa. Dioxin cũng được tạo thành khi đốt cháy các hợp chất clo hóa ở nhiệt độ thấp (dưới 1000°C). Hai nhóm hợp chất này là polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) (Hình 3.10a) và polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) (Hình 3.10b).



(a). Dibenzo-p-dioxin



(b). Dibenzofuran



(c). 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin  
(Dioxin hoặc 2,3,7,8-TCDD hoặc TCDD)

**Hình 3.10. Công thức cấu tạo của các nhóm dioxin và chất dioxin (TCDD)**

Nhóm PCDD có 75 chất, trong đó có một hợp chất được gọi là dioxin, đó là hợp chất 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) (Hình 3.10c).

Nhóm PCDF có 135 chất. Độc tính của các hợp chất dioxin rất khác nhau. Độc nhất trong các hợp chất loại này là hợp chất có tên gọi là dioxin đã nêu trên. Các chất ít độc nhất là các chất chỉ có chứa một đến ba nguyên tử clo thay thế.

Tuy đã có các bằng chứng cho thấy dioxin là tác nhân gây ung thư cho động vật, nhưng các bằng chứng đối với người lại chưa chắc chắn. Vào năm 1976, một nhà máy hóa chất tại Seveso, Ý bị phát nổ làm ô nhiễm dioxin một khu vực rộng gần 8 km<sup>2</sup>. Nhiều loại động vật đã chết trong sự cố này, nhưng 36.000 người dân trong khu vực lại sống sót, 193 người bị nhiễm độc nặng và mắc hội chứng chloracne (một chứng bệnh rối loạn da). Nhưng cuối cùng sau 10 năm, chỉ còn một trường hợp không chữa trị khỏi chứng chloracne.

Do các hợp chất trong nhóm hợp chất dioxin có độc tính khác nhau, vì vậy để đánh giá độc tính của hỗn hợp nhiều chất khác nhau, người ta sử dụng đại lượng TEQ (toxic equivalent). Mỗi hợp chất dioxin có một giá trị TEF (toxic equivalent factor) riêng. Giá trị TEF của 2,3,7,8-TCDD được xem là bằng 1, vì đây là hợp chất độc nhất trong số các hợp chất dioxin. Giá trị TEF của các hợp chất khác trong nhóm nhận các giá trị từ 0 đến 1, tùy thuộc vào độc tính tương đối của chúng so với 2,3,7,8-TCDD. TEQ của một hỗn hợp các dioxin được xác định như ví dụ sau:

*Nguồn phát thải 1:*

Lượng dioxin phát thải từ nguồn 1:

1 g 2,3,7,8-TCDD + 4 g PeCDD (pentachlorodibenzo-p-dioxin) = 5 g dioxin/ngày

$$\text{TEQ} = (1 \times 1) + (4 \times 0) = 1 \text{ g/ngày}$$

### Nguồn phát thải 2:

Lượng dioxin phát thải từ nguồn 2:

$$0,75 \text{ g } 2,3,7,8\text{-TCDD} + 2 \text{ g } 2,3,4,7,8\text{-PeCDF} = 2,75 \text{ g dioxin/ngày}$$

$$\text{TEQ} = (0,75 \times 1) + (2 \times 0,5) = \mathbf{1,75 \text{ g/ngày}}$$

trong đó: 2,3,7,8-TCDD có TEF = 1;

PeCDD có TEF = 0;

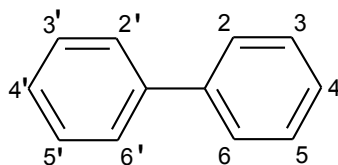
2,3,4,7,8-PeCDF có TEF = 0,5.

Kết quả xác định cho thấy mặc dầu phát thải một lượng dioxin cao hơn nhiều nguồn phát thải 2, nhưng lại có TEQ nhỏ hơn TEQ của nguồn phát thải 2, do đó ít nguy hiểm hơn nguồn 2. Tuy vậy, cũng cần lưu ý rằng giá trị TEF của các hợp chất dioxin là các giá trị ước tính về độ độc nên chỉ mang tính tương đối; ngoài ra, việc tổ hợp cộng đơn giản các giá trị tích TEF và lượng chất như trên chưa thể hiện được các ảnh hưởng do kết hợp các hỗn hợp dioxin phức tạp trong thực tế.

#### – Nhóm hợp chất polychlorinated biphenyl (PCBs)

PCB là nhóm hợp chất có từ 1 đến 10 nguyên tử clo gắn vào các vị trí khác nhau của phân tử biphenyl. Có thể có đến 209 hợp chất thuộc loại này. Công nghiệp thường sản xuất được các hỗn hợp chứa nhiều loại PCB khác nhau, tùy thuộc vào điều kiện, trong đó thông thường có một ít tạp chất dioxin.

PCBs bền hóa học và cách điện tốt, nên được dùng làm dầu biến thế và tụ điện, ngoài ra chúng còn được dùng làm dầu bôi trơn, dầu thủy lực, tác nhân truyền nhiệt...



**Hình 3.11. Cấu trúc của phân tử biphenyl**  
(mỗi vị trí được đánh số có thể có một nguyên tử clo thế vào tạo thành các phân tử PCB)

Đến khoảng thập niên 1960, người ta đã phát hiện ra nguy cơ ô nhiễm PCBs từ các ngành công nghiệp. PCBs lúc đó đã có mặt gần như khắp nơi, đặc biệt là nguy cơ tích lũy PCB trong mô mỡ động vật. Trong mô mỡ của nhiều loại động vật có vú ở biển có chứa nồng độ PCBs lớn gấp mười triệu lần nồng độ PCBs trong nước. Những năm cuối thập niên 1970, việc sản xuất PCBs bắt đầu bị đình chỉ ở hầu hết các nước.

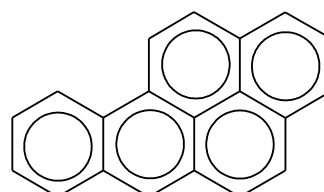
PCBs có thể làm giảm khả năng sinh sản, giảm khả năng học tập của trẻ em; chúng cũng có thể là các tác nhân gây ung thư. Tuy vậy, cũng như các dioxin, bằng chứng về tác hại của PCBs cũng chưa rõ ràng lắm, do nồng độ của chúng trong môi trường thường rất nhỏ và tác hại lại có xu hướng diễn ra sau một thời gian đủ dài.

#### – Nhóm hợp chất hydrocacbon đa vòng ngưng tụ (polynuclear aromatic hydrocarbon, PAHs)

Các hợp chất PAH thường chứa hai hay nhiều vòng thơm. PAH là sản phẩm phụ của các quá trình cháy không hoàn toàn như: cháy rừng, cháy thảo nguyên, núi lửa phun trào (quá trình tự nhiên); động cơ xe máy, lò nung than cốc, sản xuất nhựa asphalt, sản xuất thuốc lá, nướng thịt,... (quá trình nhân tạo).



Chrysene



Benzo(a)pyrene

### Hình 3.12. Chrysence và benzo(a)pyrene là các hợp chất thuộc nhóm PAHs

Các PAH thường gây hại khi tiếp xúc với liều lượng nhỏ trong một thời gian dài, nhưng không gây hại đáng kể nếu chỉ dùng một liều lượng lớn trong một lần. Trong số các hợp chất PAH, có 8 hợp chất được xem là các tác nhân gây ung thư. Thông thường, thực phẩm hằng ngày là nguồn đưa PAHs chính vào cơ thể người (95%), thuốc lá, rau không rửa sạch, ngũ cốc chưa được tinh chế, thịt cá xông khói là các nguồn đưa một lượng đáng kể PAHs vào cơ thể.

#### • Các thông số đánh giá chung các chất hữu cơ

Để đánh giá tổng lượng các chất hữu cơ trong nước người ta thường dùng các thông số sau:

– **Nhu cầu oxy hóa học (COD–Chemical Oxygen Demand)**: là lượng chất oxy hóa (thể hiện bằng gam hoặc miligam  $O_2$  trên một đơn vị thể tích) cần để oxy hóa hóa học chất hữu cơ trong nước. Giá trị COD cho phép đánh giá lượng chất hữu cơ tổng cộng có trong mẫu.

Hiện nay tác nhân oxy hóa thường được sử dụng là kali bicromat trong môi trường axit sulfuric, vì chất này có thể oxy hóa 95 – 100% chất hữu cơ.

Khi xác định COD bằng phương pháp bicromat, người ta đun nóng mẫu nước ở  $150^\circ C$  với kali bicromat và axit sunfric đặc trong 2 giờ. Sau đó, chuẩn độ lượng bicromat còn lại bằng dung dịch chuẩn muối Mo (muối  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ ), hoặc bằng phương pháp quang phổ UV–VIS. Căn cứ vào lượng kali bicromat tiêu tốn, tính ra giá trị COD. Đơn vị biểu diễn: mg ( $O_2$ )/L.

Bên cạnh phương pháp sử dụng kali bicromat để oxy hóa chất hữu cơ trong mẫu, người ta còn sử dụng kali pemanganat để tiến hành phản ứng oxy hóa chất hữu cơ. Giá trị COD xác định bằng phương pháp này được ký hiệu là  $COD_{Mn}$  hoặc  $COD_P$  (P, Mn: potassium permanganat; nhiều trường hợp vẫn sử dụng ký hiệu COD). Do khả năng oxy hóa các chất hữu cơ của  $KMnO_4$  yếu hơn  $K_2Cr_2O_7$  nên  $COD_{Mn}$  ( $COD_P$ ) thường nhỏ hơn COD và không đại diện tốt được cho lượng chất hữu cơ có trong mẫu, nhưng ưu điểm của phương pháp xác định  $COD_{Mn}$  là ít tốn thời gian và không sử dụng  $Hg^{2+}$  (ion kim loại độc hại) như khi xác định COD.

– **Nhu cầu oxy sinh hóa (BOD–Biochemical Oxygen Demand)**: là lượng oxy (thể hiện bằng gam hoặc miligam  $O_2$  trên một đơn vị thể tích) cần cho vi sinh vật tiêu thụ để oxy hóa sinh học các chất hữu cơ ở điều kiện nhiệt độ và thời gian xác định. Giá trị BOD phản ánh lượng các chất hữu cơ dễ bị phân hủy sinh học có trong mẫu nước.

Thông số BOD có tầm quan trọng thực tế; BOD là cơ sở để thiết kế và vận hành trạm xử lý nước thải. BOD còn là thông số cơ bản để đánh giá mức độ ô nhiễm của nguồn nước, giá trị của BOD càng lớn nghĩa là mức độ ô nhiễm hữu cơ càng cao. Giá trị của BOD phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian, nên để xác định BOD cần tiến hành ở điều kiện chuẩn, thường ở nhiệt độ  $20^\circ C$  trong thời gian 5 ngày. Vì vậy, giá trị BOD thường được công bố là  $BOD_5^{20}$ , viết tắt là  $BOD_5$ .

Nhu cầu oxy sinh học của mẫu nước được xác định bằng cách đo  $DO_{(1)}$  của mẫu sau khi lấy và  $DO_{(2)}$  sau 5 ngày bảo quản ở  $20^\circ C$  trong điều kiện không có ánh sáng. Giá trị  $BOD_5$  của mẫu là hiệu số  $DO_{(1)}$  trừ  $DO_{(2)}$ . Khi ủ mẫu ở  $20^\circ C$  tùy theo loại mẫu, có thể áp dụng biện

pháp pha loãng bằng dung dịch pha loãng chứa chất dinh dưỡng cần cho sự phát triển của vi sinh vật, cấy thêm vi sinh,... Đơn vị biểu diễn: mg (O<sub>2</sub>)/L.

BOD<sub>5</sub> của các nguồn nước mặt không bị ô nhiễm ít khi vượt quá giá trị 5 mg/L. Khi nước chứa nhiều chất ô nhiễm hữu cơ dễ bị phân hủy sinh học thì BOD của nước sẽ tăng cao.

TCVN 5942–1995 quy định nguồn nước dùng cho mục đích sinh hoạt phải có giá trị BOD<sub>5</sub> < 4 mg/L.

### **Phân độc thêm: Sự khác nhau giữa giá trị COD và giá trị BOD**

Cả hai thông số COD và BOD đều được sử dụng để xác định lượng chất hữu cơ có khả năng bị oxy hóa trong nước; nhưng giá trị BOD đại diện cho lượng chất hữu cơ dễ bị phân hủy dưới tác dụng của vi sinh vật; còn giá trị COD đại diện cho toàn bộ các chất hữu cơ có mặt trong nước có thể bị oxy hóa bởi tác nhân oxy hóa hóa học mạnh. Vì vậy, tỷ số BOD/COD của một mẫu nước luôn nhỏ hơn 1.

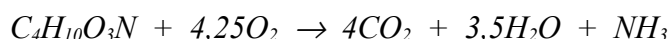
Trong nhiều trường hợp, tuy lượng chất hữu cơ dễ bị phân hủy sinh học trong mẫu nước khá lớn, song do sự có mặt của các tác nhân ức chế hoạt động của vi sinh vật ngăn cản quá trình phân hủy các chất hữu cơ này, nên kết quả xác định BOD sẽ gần bằng không. Lúc này, kết quả xác định COD vẫn sẽ rất cao.

Nhìn chung, về mặt lý thuyết không thể từ giá trị COD suy ra BOD và ngược lại. Tuy nhiên, đối với một số nguồn nước, nước thải có chất lượng ổn định, bằng kết quả xác định thực nghiệm có thể biết được tỷ số BOD<sub>5</sub>/COD gần đúng của loại nguồn nước này, và do đó có thể chuyển đổi gần đúng giữa 2 đại lượng.

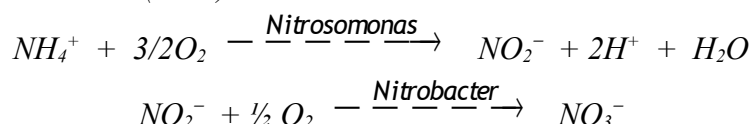
### **Sự oxy hóa nitơ**

Các thông số COD, BOD thể hiện lượng oxy cần thiết để oxy hóa lượng cacbon trong chất hữu cơ. Tuy nhiên, trong thực tế nước và nước thải còn chứa các hợp chất nitơ cũng có khả năng tiêu thụ oxy do bị oxy hóa chuyển thành nitrat.

Quá trình oxy hóa nước thải sinh hoạt có thành phần tổng quát là C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N xảy ra như sau:



Khi đi vào các nguồn nước NH<sub>3</sub> hoặc NH<sub>4</sub><sup>+</sup> bị vi khuẩn oxy hóa thành nitrit (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) và sau đó thành nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>):



Do đó sự có mặt của các hợp chất nitơ trong nước sẽ làm tăng đáng kể và do đó làm sai lệch giá trị BOD xác định được. Để khắc phục, khi xác định BOD, người ta phải thêm chất ức chế các vi sinh vật tham gia quá trình nitrat hóa nêu trên, để đảm bảo chỉ có các hợp chất hữu cơ dễ bị phân hủy sinh học bị oxy hóa bởi sinh vật và đóng góp vào kết quả xác định BOD.

Ngoài các thông số COD và BOD thường được dùng để đại diện cho lượng chất hữu cơ trong nước và nước thải, người ta còn sử dụng các thông số sau:

– **Tổng cacbon hữu cơ (TOC–Total Organic Carbon)**: thường được xác định bằng cách định lượng CO<sub>2</sub> tạo thành khi oxy hóa cacbon hữu cơ trong mẫu bằng các chất oxy hóa mạnh (có thể kết hợp chất xúc tác, UV, siêu âm,...). Đơn vị biểu diễn: mg (C)/L.

– **Nhu cầu oxy lý thuyết (ThOD–Theoretical Oxygen Demand)**: là lượng oxy cần thiết để oxy hóa hoàn toàn chất hữu cơ. ThOD được tính dựa theo phương trình phản ứng. Đơn vị biểu diễn: mg (O<sub>2</sub>)/L.

– **Nhu cầu oxy tổng cộng (TOD–Total Oxygen Demand)**: là lượng oxy cần thiết để



oxy hóa một chất ở điều kiện nhiệt độ cao (900°C) với xúc tác thích hợp (thường là xúc tác Pt). Nhiều chất không thể oxy được bằng tác nhân oxy hóa sử dụng trong phép xác định COD, nhưng vẫn có thể bị oxy hóa trong điều kiện xác định TOD. Vì vậy, kết quả xác định TOD cao hơn kết quả xác định COD. Đơn vị biểu diễn: mg (O<sub>2</sub>)/L.

### 3.5.2.3. Dầu mỡ

Dầu mỡ là chất khó tan trong nước nhưng tan được trong các dung môi hữu cơ. Dầu mỡ có thành phần hóa học rất phức tạp. Dầu thô có chứa hàng ngàn phân tử khác nhau, nhưng phần lớn là các hydrocacbon có số cacbon từ 4 đến 26. Trong dầu thô còn có các hợp chất lưu huỳnh, nitơ, kim loại. Các loại dầu nhiên liệu sau tinh chế (dầu DO, FO) và một số sản phẩm dầu mỡ khác còn chứa các chất độc như PAHs, PCBs,... Do đó, dầu mỡ thường có độc tính cao và tương đối bền trong môi trường nước. Độc tính và tác động của dầu mỡ đến hệ sinh thái nước không giống nhau mà phụ thuộc vào loại dầu mỡ.

Hầu hết các loại động thực vật đều bị tác hại của dầu mỡ. Các loại động thực vật thủy sinh dễ bị chết do dầu mỡ ngăn cản quá trình hô hấp, quang hợp và cung cấp năng lượng. Tuy nhiên, một số loại tảo lại kém nhạy cảm với dầu mỡ, do đó trong điều kiện ô nhiễm dầu mỡ, nhiều loại tảo lại phát triển mạnh.

Giao thông thủy, khai thác và đặc biệt việc vận chuyển dầu thô là nguồn gây ô nhiễm dầu mỡ chủ yếu đối với môi trường nước.

### 3.5.2.4. Các chất có màu

Nước nguyên chất không có màu, nhưng nước trong tự nhiên thường có màu do các chất có mặt trong nước như:

- Các chất hữu cơ do xác thực vật bị phân hủy (các hợp chất humic)
- Sắt và mangan dạng keo hoặc dạng hòa tan
- Các chất thải công nghiệp (phẩm màu, crôm, tanin, lignin,...)

Màu thực của nước tạo ra do các chất hòa tan hoặc chất keo có trong nước. Màu biểu kiến của nước (apparent color) do các chất rắn lơ lửng trong nước gây ra.

Ngoài các tác hại có thể có của các chất gây màu trong nước, nước có màu còn được xem là không đạt tiêu chuẩn về mặt cảm quan, gây trở ngại cho nhiều mục đích sử dụng khác nhau.

### 3.5.2.5. Các chất gây mùi vị

Nhiều chất có thể gây mùi vị cho nước. Trong đó, nhiều chất có tác hại đến sức khỏe con người cũng như gây các tác hại khác đến động thực vật và hệ sinh thái nước như:

- Các chất hữu cơ từ nước thải đô thị, nước thải công nghiệp
- Các sản phẩm của quá trình phân hủy xác động thực vật
- Dầu mỡ và các sản phẩm dầu mỡ,...

Cũng như các chất gây màu, các chất gây mùi vị có thể gây hại cho đời sống động thực vật và làm giảm chất lượng nước về mặt cảm quan. Tuy nhiên, một số chất khoáng có mặt trong nước tạo ra vị nước tự nhiên, không thể thiếu được trong nước uống sạch, do chúng là nguồn cung cấp các chất vi lượng cần thiết cho cơ thể con người. Khi hàm lượng các chất khoáng này thấp hoặc không có, nước uống sẽ trở nên rất nhạt nhẽo.

### 3.5.2.6. Các vi sinh vật gây bệnh (pathogens)

Nhiều vi sinh vật gây bệnh có mặt trong nước gây tác hại cho mục đích sử dụng nước trong sinh hoạt. Các sinh vật này có thể truyền hoặc gây bệnh cho người. Các sinh vật gây bệnh này vốn không bắt nguồn từ nước, chúng cần có vật chủ để sống ký sinh phát triển và

sinh sản. Một số các sinh vật gây bệnh có thể sống một thời gian khá dài trong nước và là nguy cơ truyền bệnh tiềm tàng. Các sinh vật này là vi khuẩn, vi rút, động vật đơn bào, giun sán.

#### • **Vi khuẩn**

Vi khuẩn là các vi sinh vật đơn bào, có cấu tạo tế bào, nhưng chưa có cấu trúc nhân phức tạp, thuộc nhóm prokaryotes và thường không màu. Vi khuẩn là dạng sống thấp nhất có khả năng tự tổng hợp nguyên sinh chất từ môi trường xung quanh. Vi khuẩn thường có dạng que (*bacilli*), dạng hình cầu (*cocci*) và dạng hình phẩy (*spirilla, vibrios, spirochetes*). Các loại vi khuẩn gây bệnh có trong nước thường gây các bệnh về đường ruột, như dịch tả (*cholera*, do vi khuẩn *Vibrio comma*), bệnh thương hàn (*typhoid*, do vi khuẩn *Salmonella typhosa*),...

#### • **Vi rút**

Vi rút là nhóm vi sinh vật chưa có cấu tạo tế bào, có kích thước rất bé, có thể cui qua được màng lọc vi khuẩn. Cho đến nay, vi rút là cấu trúc sinh học nhỏ nhất được biết đến, chỉ có thể thấy được vi rút qua kính hiển vi điện tử. Vi rút có mang đầy đủ thông tin về gen cần thiết giúp cho quá trình sinh sản và là những vật ký sinh cần phải sống bám vào tế bào sinh vật chủ (từ vi khuẩn đến tế bào động vật, thực vật). Vi rút có trong nước có thể gây các bệnh có liên quan đến sự rối loạn hệ thần kinh trung ương, viêm tủy xám, viêm gan,... Thông thường khử trùng bằng các quá trình khác nhau trong giai đoạn xử lý nước có thể diệt được vi rút. Nhưng hiệu quả cụ thể của quá trình khử trùng chưa được đánh giá đúng mức đối với vi rút, do kích thước vi rút quá nhỏ và chưa có phương pháp kiểm tra nhanh để phân tích.

#### • **Động vật đơn bào (protozoa)**

Động vật đơn bào là dạng động vật sống nhỏ nhất, cơ thể có cấu tạo đơn bào nhưng có chức năng hoạt động phức tạp hơn vi khuẩn và vi rút. Động vật đơn bào có thể sống độc lập hoặc ký sinh, có thể thuộc loại gây bệnh hoặc không, có loại có kích thước rất nhỏ, nhưng cũng có loại kích thước lớn nhìn thấy được. Các loại động vật đơn bào dễ dàng thích nghi với điều kiện bên ngoài nên chúng tồn tại rất phổ biến trong nước tự nhiên, nhưng chỉ có một số ít thuộc loại sinh vật gây bệnh.

Trong điều kiện môi trường không thuận lợi, các loại động vật đơn bào thường tạo lớp vỏ kén bao bọc (*cyst*), rất khó tiêu diệt trong quá trình khử trùng. Vì vậy, thông thường trong quá trình xử lý nước sinh hoạt cần có công đoạn lọc để loại bỏ các động vật đơn bào ở dạng vỏ kén này.

#### • **Giun sán (helminths)**

Giun sán là loại sinh vật ký sinh có vòng đời gắn liền với hai hay nhiều động vật chủ, con người có thể là một trong số các vật chủ này. Chất thải của người và động vật là nguồn đưa giun sán vào nước. Nước là môi trường vận chuyển giun sán quan trọng. Tuy nhiên, các phương pháp xử lý nước hiện nay tiêu diệt giun sán rất hiệu quả. Người thường tiếp xúc với các loại nước chưa xử lý có thể có nguy cơ nhiễm giun sán.

#### **Các sinh vật chỉ thị cho sinh vật gây bệnh**

Việc phân tích nước để phát hiện toàn bộ các sinh vật gây bệnh thường rất mất thời gian và công sức. Thông thường, người ta chỉ thực hiện một phép kiểm nghiệm cụ thể nào đó để xác định sự có mặt của một sinh vật gây bệnh xác định khi có lý do để nghi ngờ về sự có mặt của chúng trong nguồn nước. Khi cần kiểm tra thường kỳ chất lượng nước, người ta sử dụng các sinh vật chỉ thị.

Các sinh vật chỉ thị là các sinh vật mà sự hiện diện của chúng biểu thị cho thấy nước đang bị ô nhiễm các sinh vật gây bệnh, đồng thời phản ánh sơ bộ bản chất và mức độ ô nhiễm.

Một sinh vật chỉ thị lý tưởng phải thỏa mãn các điểm sau:

(1) có thể sử dụng cho tất cả các loại nước

- (2) luôn luôn có mặt khi có mặt sinh vật gây bệnh
- (3) luôn luôn không có mặt khi không có mặt sinh vật gây bệnh
- (4) có thể xác định được dễ dàng thông qua các phép kiểm nghiệm, không bị ảnh hưởng cản trở do sự có mặt của các sinh vật khác trong nước
- (5) không phải là sinh vật gây bệnh, do đó không có hại cho kiểm nghiệm viên.

Trong thực tế, hầu như không thể tìm được sinh vật chỉ thị nào hội đủ các điều kiện nêu trên.

Hầu hết các sinh vật gây bệnh có trong mặt nước thường xuất phát từ nguồn gốc phân người và động vật. Do đó, bất kỳ sinh vật nào có mặt trong đường ruột của người và động vật và thỏa mãn các điều kiện nêu trên đều có thể dùng làm sinh vật chỉ thị. Tổng coliforms (*total coliforms*), *fecal coliforms*, *fecal streptococci*, và *clostridium perfringens*, thường là các sinh vật chỉ thị được dùng để phát hiện sự ô nhiễm phân của nước. Trong số đó, nhóm tổng coliform (*total coliform group*) bao gồm *Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes*, *Citrobacter freundii*,... thường được sử dụng nhất.

Total coliforms thường được dùng để đánh giá khả năng bị ô nhiễm phân của nước uống. Fecal coliforms được dùng với các loại nước sông suối bị ô nhiễm, nước cống, nước hồ bơi,... Ở các nước vùng ôn đới *Escherichia coli* (*E. coli*) là loại chiếm ưu thế trong đường ruột người, trong lúc đó ở các nước vùng nhiệt đới *E. coli* không phải là loại vi khuẩn chủ yếu trong ruột người. Vì vậy, total coliform là test thường được dùng để phát hiện khả năng ô nhiễm phân các nguồn nước ở vùng này.

*Fecal streptococci*, cũng là loại vi khuẩn đường ruột, nhưng có nhiều trong động vật hơn ở người. Do đó, tỷ số của *Fecal coliforms* và *Fecal streptococci* (FC/FS) có thể cho biết nước đang bị ô nhiễm phân người hay phân động vật. Khi tỷ số này lớn hơn hoặc bằng 4,0, nước được xem là bị ô nhiễm phân người. Khi tỷ số này nhỏ hơn 0,7, thì nước được xem là bị ô nhiễm phân động vật.

Sinh vật (vi khuẩn) chỉ thị thường được xác định bằng 2 cách, phương pháp lọc màng (membrane filter, hay còn gọi là phương pháp MF, kết quả biểu diễn bằng số vi khuẩn/100 mL) và phương pháp MPN (Most Probable Number, hay còn gọi là phương pháp lên men ống nghiệm, kết quả biểu diễn bằng số MPN/100 mL).

### 3.5.3. Các yêu cầu về chất lượng nước – Tiêu chuẩn chất lượng nước

Yêu cầu về chất lượng nước thay đổi tùy theo mục đích sử dụng nước. Một loại nước có thể không đạt yêu cầu cho mục đích sử dụng này nhưng vẫn có thể đạt yêu cầu cho mục đích sử dụng khác.

Khi không có nước có chất lượng tốt để sử dụng thì người ta buộc phải chấp nhận sử dụng loại nước có chất lượng kém hơn yêu cầu.

Các tổ chức quốc tế, các quốc gia hoặc các cơ quan có thẩm quyền thường phải ban hành tiêu chuẩn chất lượng nước (*water quality standards*), đó là các yêu cầu về chất lượng nước mang tính pháp lý.

Ở Việt Nam, Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường đã ban hành tiêu chuẩn chất lượng cho nước mặt, nước ngầm, nước biển ven bờ, nước thải.

Tiêu chuẩn chất lượng nước cho các mục đích sử dụng khác như nước sử dụng cho mục đích nuôi trồng thủy sản, nước tưới tiêu nông nghiệp, nước uống,... do các Bộ, Ngành ban hành cụ thể theo chức năng riêng.

**Bảng 3.5. Giá trị giới hạn cho phép của các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm**

## trong nước mặt (TCVN 5942–1995)

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn	
			A	B
1	pH	–	6 – 8,5	5,5 – 9
2	BOD <sub>5</sub> (20°C)	mg/l	< 4	< 25
3	COD	mg/l	< 10	< 35
4	Oxy hòa tan	mg/l	≥ 6	≥ 2
5	Chất rắn lơ lửng	mg/l	20	80
6	Asen	mg/l	0,05	0,1
7	Bari	mg/l	1	4
8	Cadmi	mg/l	0,01	0,02
9	Chì	mg/l	0,05	0,1
10	Crom (VI)	mg/l	0,05	0,05
11	Crom (III)	mg/l	0,1	1
12	Đồng	mg/l	0,1	1
13	Kẽm	mg/l	1	2
14	Mangan	mg/l	0,1	0,8
15	Niken	mg/l	0,1	1
16	Sắt	mg/l	1	2
17	Thủy ngân	mg/l	0,001	0,002
18	Thiếc	mg/l	1	2
19	Amoniác (tính theo N)	mg/l	0,05	1
20	Florua	mg/l	1	1,5
21	Nitrat (tính theo N)	mg/l	10	15
22	Nitrit (tính theo N)	mg/l	0,01	0,05
23	Xianua	mg/l	0,01	0,05
24	Phenola (tổng số)	mg/l	0,001	0,02
25	Dầu, mỡ	mg/l	không	0,3
26	Chất tẩy rửa	mg/l	0,5	0,5
27	Coliform	MPN/100 ml	5,000	10,000
28	Tổng hóa chất bảo vệ thực vật (trừ DDT)	mg/l	0,15	0,15
29	DDT	mg/l	0,01	0,01
30	Tổng hoạt động phóng xạ α	Bq/l	0,1	0,1
31	Tổng hoạt động phóng xạ β	Bq/l	1,0	1,0

*Chú thích:*

- Cột A áp dụng đối với nước mặt có thể dùng làm nguồn cấp nước sinh hoạt (nhưng phải qua quá trình xử lý theo quy định).
- Cột B áp dụng đối với nước mặt dùng cho các mục đích khác. Nước dùng cho nông nghiệp và nuôi trồng thủy sản có quy định riêng.

**Bảng 3.6. Giá trị giới hạn cho phép và các thông số và nồng độ chất ô nhiễm**

**trong nước thải công nghiệp (TCVN 5945 -1995)**

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn		
			A	B	C
1	Nhiệt độ	°C	40	40	45
2	pH	–	6 ÷ 9	5.5 ÷ 9	5 ÷ 9
3	BOD <sub>5</sub> (20°C)	mg/l	20	50	100
4	COD	mg/l	50	100	400
5	Chất rắn lơ lửng	mg/l	50	100	200
6	Asen	mg/l	0,01	0,2	0,5
7	Cadmi	mg/l	0,01	0,02	
8	Chì	mg/l	0,1	0,5	1
9	Clo dư	mg/l	1	2	2
10	Crom (VI)	mg/l	0,05	0,1	0,5
11	Crom (III)	mg/l	0,2	1	2
12	Đồng	mg/l	0,2	1	5
13	Kẽm	mg/l	1	2	5
14	Mangan	mg/l	0,2	1	5
15	Niken	mg/l	0,2	1	2
16	Sắt	mg/l	1	5	10
17	Thủy ngân	mg/l	0,005	0,005	0,01
18	Thiếc	mg/l	0,2	1	5
19	Amoniac (tính theo N)	mg/l	0,1	1	10
20	Tổng nitơ	mg/l	30	60	60
21	Florua	mg/l	1	2	5
22	Xianua	mg/l	0,05	0,1	0,2
23	Sulfua	mg/l	0,2	0,5	1
24	Phenol	mg/l	0,001	0,05	1
25	Dầu mỡ khoáng	mg/l	ND	1	5
26	Dầu động thực vật	mg/l	5	10	30
27	Phot pho hữu cơ	mg/l	0,2	0,5	1
28	Phot pho tổng số	mg/l	4	6	8
29	Tricloetylen	mg/l	0,05	0,3	0,3
30	Tetraclôetylen	mg/l	0,02	0,1	0,1
31	Coliform	MPN/100 ml	5000	10000	–
32	Tổng hoạt độ phóng xạ α	Bq/l	0,1	0,1	
33	Tổng hoạt độ phóng xạ β	Bq/l	1,0	1,0	

**Chú thích:** – Nước thải công nghiệp có giá trị các thông số và nồng độ các chất thành phần bằng hoặc nhỏ hơn giá trị quy định trong cột A có thể đổ vào các vực nước dùng làm nguồn cấp nước cho sinh hoạt.

– Nước thải công nghiệp có giá trị các thông số và nồng độ các chất thành phần bằng hoặc nhỏ hơn giá trị quy định trong cột B chỉ được đổ vào các vực nước dùng cho các mục đích giao thông thủy, tưới tiêu, bơi lội, nuôi thủy sản, trồng trọt ...

Thông thường các quốc gia ban hành các tiêu chuẩn chất lượng nước dùng cho các

loại nước sau:

– *Nước sông, suối, hồ, biển ven bờ (in-stream quality)*. Tiêu chuẩn chất lượng này phải đảm bảo duy trì được về mặt pháp lý chất lượng nước sao cho nước đủ an toàn cho mục đích đánh bắt cá, bơi lội và chỉ cần một vài công đoạn xử lý đơn giản là có thể cấp được cho sinh hoạt.

– *Nước uống*. Tiêu chuẩn chất lượng nước uống phải đảm bảo nước không những đạt các tiêu chuẩn về cảm quan, như không màu, không mùi vị lạ, mà còn phải an toàn cho người sử dụng. Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) đã ban hành hướng dẫn về tiêu chuẩn chất lượng nước uống (1984, 1993), nhiều quốc gia dựa vào hướng dẫn này để ban hành tiêu chuẩn chất lượng nước uống riêng cho nước mình.

– *Nước thải*. Tiêu chuẩn chất lượng nước thải quy định nồng độ tối đa cho phép của các tác nhân ô nhiễm trong nước thải khi thải vào môi trường. Tùy theo đặc trưng riêng (lưu lượng, khả năng tự làm sạch, mục đích sử dụng,...) của nguồn nhận thải (sông, suối, hồ, biển,...), chính quyền địa phương còn có các tiêu chuẩn quy định riêng thích hợp, nhằm bảo đảm chất lượng nước của các nguồn nhận thải đạt các yêu cầu của chất lượng nước sông, suối, hồ, nước biển ven bờ đã nêu trên.

Các tiêu chuẩn chất lượng nước sông, suối, hồ, nước biển ven bờ, nước uống, nước thải đều có liên quan mật thiết với nhau.

Các tiêu chuẩn chất lượng nước nêu trên thường xuyên được thay đổi theo chiều hướng ngày càng khắt khe hơn dựa vào kết quả các nghiên cứu về độc học, y học, thành tựu mới trong lĩnh vực phân tích hóa học, phân tích sinh học, khả năng kinh tế – kỹ thuật, phương pháp xử lý nước và nước thải,... nhằm mục đích đảm bảo an toàn cho sức khỏe con người và hệ sinh thái môi trường nước nói riêng cũng như hệ sinh thái tự nhiên nói chung.

### 3.6. Xử lý nước thải

Nguồn gây ô nhiễm môi trường nước quan trọng nhất là nước thải. Nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp đều chứa các tác nhân độc hại gây suy thoái chất lượng nước sông, hồ, nước ngầm. Vì vậy, việc xử lý nước thải trước khi thải vào môi trường là công việc tối cần thiết để bảo vệ tài nguyên nước nói riêng và môi trường nói chung. Có thể nói hầu hết các quốc gia đều có những quy định cụ thể về nồng độ tối đa cho phép của các tác nhân gây ô nhiễm trong nước thải khi thải vào môi trường. Tiêu chuẩn Việt Nam về môi trường, TCVN 5945–1995, chính là tiêu chuẩn về nước thải của Việt Nam.

#### 3.6.1. Các phương pháp sinh học để xử lý nước thải

Hầu hết các chất hữu cơ trong nước thải có thể trở thành thức ăn cho vi sinh vật phát triển. Đây là cơ sở của phương pháp sinh học để xử lý nước thải. Các phương pháp sinh học thường được sử dụng để xử lý các loại nước thải chứa nhiều chất hữu cơ, như nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp thực phẩm, công nghiệp thủy sản, chế biến sản xuất giấy,...

Các vi sinh vật có thể thuộc loại hiếu khí (cần có oxy tự do để hoạt động, aerobic), loại kỵ khí (không cần oxy tự do để hoạt động, anaerobic), loại tùy nghi (có thể phát triển khi có hoặc không có oxy tự do, facultative). Loại vi sinh vật sử dụng oxy liên kết (ví dụ oxy trong  $\text{NO}_3^-$ ,...) để phát triển, thường được gọi là vi sinh vật thiếu khí (anoxic).

Trong các quá trình xử lý sinh học, vi sinh vật có thể phát triển ở dạng lơ lửng trong dung dịch hoặc phát triển trên các vật bám (giá thể).

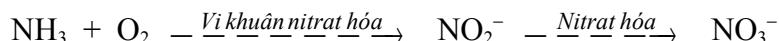
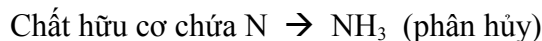
Tùy theo loại nước thải cần xử lý, và các điều kiện khách quan khác như khí hậu, thời tiết, địa hình, kinh phí,... mà lựa chọn phương pháp, hoặc kết hợp các phương pháp này để xử lý nước thải.

### 3.6.1.1. Các phương pháp hiếu khí

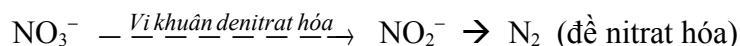
Trong quá trình xử lý hiếu khí, các vi khuẩn hiếu khí dị dưỡng (lấy cacbon từ các hợp chất hữu cơ) oxy hóa khoảng 1/3 các hợp chất hữu cơ tan hoặc dạng keo trong nước thành các sản phẩm cuối đơn giản ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) và chuyển hóa 2/3 lượng chất hữu cơ còn lại thành tế bào vi sinh vật mới, phần này có thể loại bỏ ra khỏi nước thải bằng cách lắng. Quá trình này có thể biểu diễn bằng các phương trình phản ứng sau [12]:



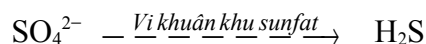
Trong điều kiện hiếu khí, vi khuẩn tự dưỡng (lấy cacbon từ các hợp chất vô cơ) có thể chuyển các hợp chất hữu cơ có chứa nitơ thành nitrat qua các phản ứng sau:



Nitrat tạo thành không thể chuyển hóa thành dạng khác, trừ khi môi trường chuyển sang điều kiện thiếu khí (chỉ có oxy liên kết trong hệ), lúc này vi khuẩn dị dưỡng sẽ chuyển  $\text{NO}_3^-$  tạo thành  $\text{N}_2$ :



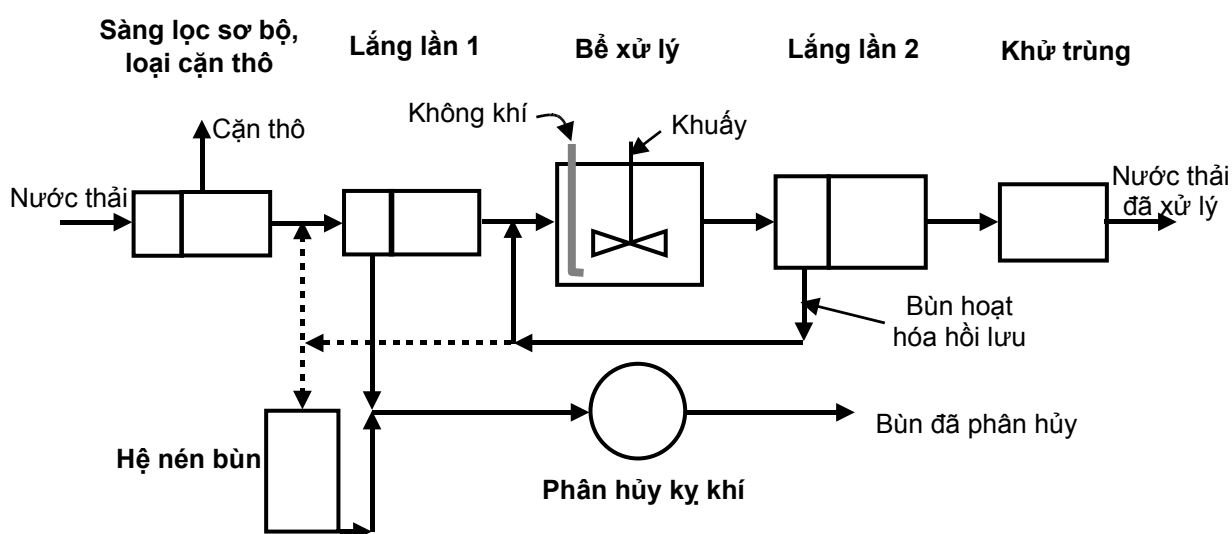
cũng trong điều kiện thiếu khí,  $\text{SO}_4^{2-}$  bị khử thành khí  $\text{H}_2\text{S}$  có mùi thối:



Theo phương pháp hiếu khí, một số kỹ thuật sau đây thường được sử dụng:

#### • Kỹ thuật bùn hoạt hóa (activated sludge process)

Đây là kỹ thuật được sử dụng rộng rãi để xử lý nước thải đô thị và nước thải công nghiệp thực phẩm. Nước thải sau khi thu gom và sàng lọc sơ bộ để loại các chất rắn lơ lửng được đưa vào bể xử lý. Trong bể xử lý, vi khuẩn hiếu khí được duy trì ở dạng lơ lửng trong nước thải nhờ hệ thống cánh khuấy có thể có kết hợp sục không khí. Sinh khối tạo ra trong quá trình xử lý (tế bào vi sinh vật sống và đã chết) được gọi là bùn hoạt hóa (còn gọi là *bùn hoạt tính*). Để duy trì mật độ vi khuẩn cao trong bể xử lý, một phần bùn hoạt hóa từ bể lắng được đưa ngược lại vào bể xử lý (*bùn hồi lưu*). Phần bùn thải còn lại được làm khô (tách nước) và tiêu hủy bằng nhiều biện pháp khác nhau. Quá trình này có thể loại đến 90% BOD, 40% nitơ và 60 ÷ 90% coliform.



Hình 3.13. Sơ đồ hệ xử lý nước thải theo kỹ thuật bùn hoạt hóa

• **Kỹ thuật màng mỏng cố định (fixed film process)**

Trong kỹ thuật này, nước thải được tiếp xúc với vi sinh vật bám vào các giá thể bằng đá, chất dẻo, cát, gốm, sứ, gỗ,... Hệ lọc nhỏ giọt (*lọc sinh học, trickling filter*) được sử dụng phổ biến hiện nay để xử lý các chất hữu cơ trong nước thải, là một ví dụ về kỹ thuật màng mỏng cố định.

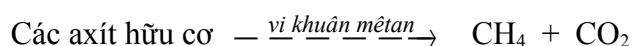
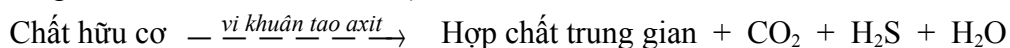
Trong hệ lọc nhỏ giọt, nước thải được phun từ bên trên tháp, lần lượt chảy qua các vật liệu xốp rỗng đặt cách nhau thành từng lớp trong tháp. Vi sinh vật hiếu khí phát triển trên bề mặt các lớp vật liệu nói trên (gọi là *màng sinh học*) tiếp xúc với nước thải và phân hủy các chất hữu cơ trong nước thải theo cơ chế phân hủy hiếu khí.



Hình 3.14. Bể lọc nhỏ giọt để xử lý nước thải đô thị [18]

3.6.1.2. **Các phương pháp kỵ khí**

Trong quá trình xử lý kỵ khí, hai nhóm vi khuẩn kỵ khí dị dưỡng tham gia vào 2 giai đoạn phân hủy để phân hủy trên 90% chất hữu cơ trong nước thải thành các sản phẩm trung gian (thường là các axit hữu cơ và rượu), sau đó thành metan và cacbonic.



So với phân hủy hiếu khí, phân hủy kỵ khí có các ưu điểm sau:

- Tạo ra sản phẩm metan, có thể dùng làm nhiên liệu
- Tạo ra ít bùn thải (chỉ bằng 10% so với xử lý hiếu khí).

Theo phương pháp kỵ khí một số kỹ thuật sau thường được sử dụng:

• **Bể phân hủy kỵ khí (anaerobic digestion)**

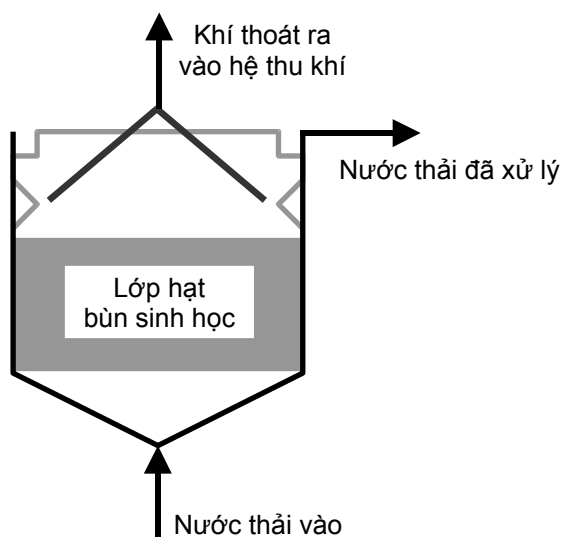
Bể phân hủy kỵ khí là một trong các phương pháp được sử dụng sớm nhất để xử lý bùn thải của quá trình xử lý sinh học. Trong bể phân hủy kỵ khí xảy ra sự phân hủy không những các hợp chất hữu cơ mà cả các hợp chất vô cơ. Ngày nay phương pháp này vẫn được sử dụng rất hiệu quả để xử lý các loại bùn thải cũng như một số loại chất thải công nghiệp khác.

Bể phân hủy là một hệ phản ứng hoàn toàn kín không khí. Bùn thải cần xử lý được đưa vào bể một cách liên tục hay gián đoạn, sau đó được lưu lại trong bể một thời gian thích hợp, rồi được tháo khỏi bể khi hàm lượng chất hữu cơ và các vi khuẩn gây bệnh đã giảm đến mức tối đa. Phần bùn thải sau xử lý này không còn bị thối rữa trong không khí nữa.



- **Kỹ thuật UASB (upflow anaerobic sludge – blanket)**

Trong kỹ thuật UASB, nước thải cần xử lý được đưa vào bể xử lý kỵ khí từ phía đáy. Trong bể, dòng nước thải đi lên và gặp một lớp các hạt bùn tạo thành do quá trình sinh học trong bể và được xử lý, đồng thời sinh ra các khí như  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,... Khí sinh ra tạo thành dòng đối lưu trong bể, giúp tạo thành lớp các hạt bùn sinh học. Một phần khí sinh ra bám vào các hạt bùn, làm chúng nổi lên đỉnh bể, tại đây các hạt bùn sẽ va chạm với phễu thu khí lắp đặt ở đỉnh bể làm bọt khí tách khỏi hạt bùn. Hạt bùn đã tách khỏi bọt khí lại chìm xuống. Bọt khí tách ra được thu vào hệ thu khí của bể xử lý. Tốc độ đưa nước thải vào bể xử lý được không chế thích hợp để duy trì trạng thái lơ lửng của lớp hạt bùn sinh học trong bể.



Hình 3.15. Sơ đồ hệ thống UASB

### 3.6.1.3. Một số phương pháp xử lý sinh học thông dụng khác

- **Ao tùy nghi (facultative ponds)**

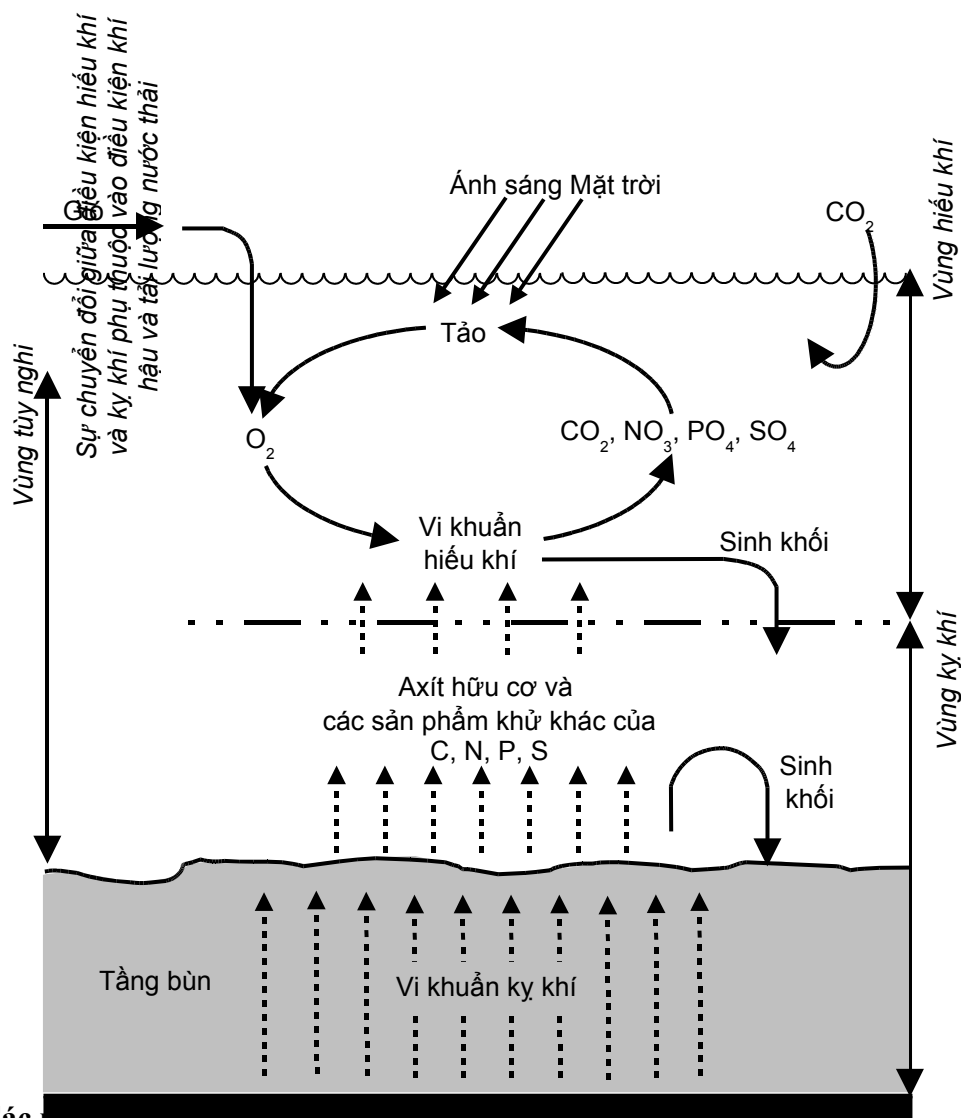
Ao tùy nghi thường được dùng để xử lý nước thải đô thị. Nước thải được dẫn vào các ao có độ sâu nhỏ, từ 1 đến 2 m. Tùy theo độ sâu mức nước thải trong ao, có thể có quá trình phân hủy hiếu khí, tùy nghi và kỵ khí xảy ra trong ao. Ở lớp nước trên mặt, do được tiếp xúc với không khí nên DO cao, ở đó xảy ra quá trình hiếu khí chuyển hóa các chất hữu cơ thành  $\text{CO}_2$ . Trong tầng nước mặt tảo đóng vai trò hỗ trợ đáng kể cho quá trình phân hủy chất hữu cơ do cung cấp thêm DO cho nước qua quá trình quang hợp. Ngược lại, ở tầng đáy quá trình phân hủy kỵ khí lại xảy ra chủ yếu (Hình 3.16).

Mặc dù ao tùy nghi đơn giản, hoạt động không cần nhiều công lao động chuyên môn để vận hành, song nó cũng có nhiều điểm yếu. Tảo phát triển trong ao bên cạnh vai trò tích cực đã nêu trên, lại rất khó loại khỏi nước sau khi xử lý, thậm chí còn làm tăng BOD của nước hơn nhiều so với phần BOD của các chất hữu cơ đã được xử lý trong ao. Hiệu quả xử lý của ao tùy nghi phụ thuộc mạnh vào điều kiện khí hậu, thời tiết, đặc biệt đối với các nước vùng ôn đới vào mùa Đông. Diện tích để xây dựng ao lớn, không phù hợp với các vùng có mật độ dân cư cao.

- **Kỹ thuật đất ngập nước (wetland)**

Các vùng đất ngập nước tự nhiên hay nhân tạo, như các vùng đầm lầy, là môi trường thích hợp cho quá trình sa lắng cũng như hoạt động của vi khuẩn để xử lý loại nước thải đã qua một số công đoạn xử lý trước (tải lượng chất ô nhiễm không quá cao). Các loại thực vật thủy sinh như bèo Nhật Bản, cỏ đuôi chồn (*cattail*),... tham gia vào quá trình xử lý làm sạch

nước thải do bản thân thực vật hấp thụ bớt các chất dinh dưỡng (N, P) trong nước, thân và rễ của chúng là giá thể rất tốt cho vi sinh vật phát triển và phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải. Người ta còn có thể nuôi một số số loại cá ăn tạp trong vùng ngập nước để tận dụng nguồn thực vật phát triển, xem đây là một biện pháp hỗ trợ cho hiệu quả xử lý nước thải của vùng đất ngập nước.



### 3.6.2. Các phương pháp cơ lý – hóa học để xử lý nước thải

Có 4 phương pháp cơ lý – hóa học thường được dùng để xử lý nước thải:

- Phương pháp lắng và keo tụ
- Phương pháp hấp phụ
- Phương pháp trung hòa
- Phương pháp dùng chất oxy hóa

#### 3.6.2.1. Phương pháp lắng và keo tụ

Nước thải được đưa vào các bể chứa để lắng các chất rắn. Thông thường các chất rắn lơ lửng lắng rất chậm hoặc khó lắng. Để tăng tốc độ lắng, người ta thường dùng các chất gây keo tụ như:

- $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  ( $n = 13 \div 18$ )
- Hỗn hợp  $Na_2CO_3 + Al_2(SO_4)_3$

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- $\text{NaAlO}_2, \dots$

### 3.6.2.2. Phương pháp hấp phụ

Phương pháp hấp phụ dựa trên nguyên tắc các chất ô nhiễm tan trong nước có thể bị hấp phụ trên bề mặt một số chất rắn (*chất hấp phụ*). Các chất hấp phụ thường dùng là than hoạt tính dạng hạt hay dạng bột, than bùn sấy khô, đất sét hoạt hóa.

Các chất hữu cơ, chất màu, kim loại nặng dễ bị hấp phụ. Lượng chất hấp phụ sử dụng tùy thuộc vào khả năng hấp phụ của từng chất và hàm lượng chất cần hấp phụ trong nước. Trong nhiều trường hợp người ta còn lợi dụng khả năng hấp phụ của sắt (III) hydroxit hoặc nhôm hydroxit tạo thành trong quá trình keo tụ để xử lý loại kim loại nặng và các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại trong nước.

### 3.6.2.3. Phương pháp trung hòa

Nước thải có độ axit cao cần cho qua bể chứa vật liệu lọc có tính kiềm như vôi, đá vôi, đolômit, hoặc dùng nước vôi, dung dịch kiềm ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) để trung hòa.

Nước thải có tính kiềm, dùng axit loãng để trung hòa.

Trước khi trung hòa cần chuẩn bị và tính toán lượng hóa chất sao cho sau khi trung hòa pH của môi trường đạt được giá trị mong muốn.

### 3.6.2.4. Phương pháp oxy hóa

Nhiều tác nhân ô nhiễm độc hại trong nước thải có thể được xử lý bằng cách thêm các chất oxy hóa mạnh vào nước. Ví dụ, nhiều chất hữu cơ bị oxy hóa bởi oxy không khí,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2, \dots$  phân hủy thành các chất hữu cơ đơn giản và ít độc hại hơn.

Quá trình oxy hóa các chất hữu cơ trong nước thải có thể được thực hiện ở nhiệt độ thường, hoặc ở nhiệt độ cao. Trong nhiều trường hợp người ta còn sử dụng áp suất cao để nâng nhiệt độ xử lý lên trên  $300^\circ\text{C}$ .

Các tác nhân oxy hóa hóa học thường được sử dụng kết hợp với các chất xúc tác, tia UV, vi sóng, siêu âm, ... để nâng cao hiệu quả oxy hóa chất hữu cơ.

Nhiều chất oxy hóa mạnh còn là chất khử trùng tốt, nên khi sử dụng chúng để oxy hóa các tác nhân gây ô nhiễm trong nước thì đồng thời chúng cũng thực hiện luôn nhiệm vụ khử trùng cho nước và ngược lại.