

## ĐÁNH GIÁ ĐỘC TÍNH CỦA MỘT SỐ NƯỚC THẢI CÔNG NGHIỆP ĐIỀN HÌNH

Đoàn Đăng Phi Công, Nguyễn Phước Dân, Huỳnh Khánh An  
Trần Xuân Sơn Hải

Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 13 tháng 11 năm 2008, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 27 tháng 02 năm 2009)

**TÓM TẮT:** Nghiên cứu này nhằm đánh giá độc cấp tính và mẫn tính của một số nước thải công nghiệp điền hình ở Việt Nam như dệt nhuộm, chế biến mủ cao su, sản xuất giấy, sản xuất cồn rượu và nước rỉ rác. Kết quả thử nghiệm  $EC_{50}$ ,  $LC_{50}$  của các sinh vật thử nghiệm khác nhau cho thấy độ độc của nước thải không tỉ lệ thuận với nồng độ COD mà phụ thuộc nhiều vào nồng độ  $BOD$ , ammonia, nitrite và TDS. Dựa vào kết quả nghiên cứu này có thể để xuất giá trị giới hạn COD cho tiêu chuẩn nước thải của ngành công nghiệp cụ thể.

**Từ khóa:** Độ độc cấp tính, độ độc mẫn tính, sinh vật thử nghiệm, nước thải công nghiệp, nước rỉ rác

### 1. GIỚI THIỆU

Cho đến nay (2008), mặc dù đã có tiêu chuẩn riêng cho ngành nước thải chế biến mủ cao su, tuy nhiên toàn bộ các tỉnh/thành phố ở Việt Nam chỉ áp dụng một tiêu chuẩn nước thải công nghiệp TCVN 5945-2005 cho tất cả các ngành. Một số giá trị giới hạn trong tiêu chuẩn này là quá nghiêm ngặt đối với ngành công nghiệp sản sinh nước thải có tải lượng chất bẩn cao như ngành dệt nhuộm, chế biến mủ cao su, sản xuất giấy, sản xuất cồn rượu và nước rỉ rác, v.v... Với yêu cầu nước thải xử lý đạt tiêu chuẩn loại B ( $COD = 100\text{mg/l}$ ,  $N\text{-ammonia} = 0,1\text{ mg/l}$ ), ngoài công trình xử lý sinh học (xử lý chất hữu cơ dễ phân hủy), hệ thống xử lý cần phải được bổ sung giai đoạn xử lý bằng phương pháp hoá lý. Như vậy, các cơ sở công nghiệp này chắc chắn sẽ gặp nhiều khó khăn do chi phí đầu tư, quản lý vận hành cao.

### 2. MỤC TIÊU VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU

#### 2.1 Mục tiêu

Nghiên cứu đánh giá độc tính một số ngành có chiếm tỷ trọng lớn ở phía Nam và nước rỉ rác trên cơ sở đánh giá độc cấp tính và độc mẫn tính. Các thông số lựa chọn trong tiêu chuẩn này là COD,  $BOD_5$ , nitơ và độc cấp tính. Các loại nước thải được lựa chọn bao gồm nước rỉ rác và một số ngành công nghiệp như: Dệt nhuộm, Chế biến mủ cao su, Sản xuất giấy, Sản xuất cồn rượu.

#### 2.2 Phạm vi nghiên cứu

Đề tài này nghiên cứu về độ độc cấp tính cho nước rỉ rác và 4 ngành công nghiệp sau: Dệt nhuộm, chế biến mủ cao su, sản xuất giấy và sản xuất cồn rượu. Các tiêu chuẩn đề xuất dựa trên khả năng về công nghệ xử lý hiện có tại Việt Nam và độ độc cấp tính do nước thải sau xử lý gây ra.

### 3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### Thí nghiệm độc tố học

##### Mẫu thử

Các loại nước thải giấy, dệt nhuộm, cao su, cồn rượu và nước rỉ rác được xử lí bằng một vài công nghệ khác nhau được thử nghiệm độ độc cấp tính và mẫn tính. Các công nghệ xử lý

được lựa chọn bao gồm: (1) Khử BOD, (2) Khử BOD và nitrate hóa, (3) Khử BOD và keo tụ, (4) Khử BOD và lọc Nano.

#### **Sinh vật thử nghiệm**

Vi khuẩn: *Photobacterium phosphoreum* được lưu trữ dưới dạng bột khô ở điều kiện  $20^{\circ}\text{C}$ , được cung cấp bởi công ty Azur Environmental, và được hoạt hóa bằng dung dịch chuyên dụng trước khi thử nghiệm.

Ví tảo: *Selenastrum capricornutum* thuần chủng được cung cấp bởi Khoa Sinh - Trường Đại học tổng hợp Hull – Anh Quốc.

Vi giáp xác: *Ceriodaphnia cornuta* được phân lập từ mẫu nước sông Đồng Nai. Hiện nay, sinh vật này được nuôi cấy trong môi trường M<sub>4</sub>\* tại phòng thí nghiệm sinh học - Trung Tâm An toàn & Môi trường Dầu khí.

Cá chép: *Cyprinus carpio* được cung cấp từ trại cá giống Bình Triệu, Tp. Hồ Chí Minh.

#### **Phương pháp thử nghiệm**

Thử nghiệm độ độc cấp tính trên vi khuẩn – Phương pháp Microtox [3]. Độ độc được đánh giá qua chỉ số EC<sub>50</sub>-nồng độ chất thử tại đó khả năng phát quang của vi khuẩn bị giảm 50%. Chỉ số này được xác định ở các thời điểm 5 phút và 15 phút tính từ lúc vi khuẩn tiếp xúc với chất thử.

Thử nghiệm độ độc trên vi tảo *Selenastrum capricornutum* [4], [8].

Từ các số liệu thực nghiệm, tính toán tốc độ phát triển (*growth rate*), mức độ bị ức chế phát triển (% inhibition) của tảo ở các nồng độ nước thải khác nhau. Tính toán giá trị EC<sub>50</sub> - nồng độ nước thải tại đó tốc độ phát triển của tảo bị ức chế 50%. Giá trị EC<sub>50</sub> càng thấp chứng tỏ độ độc cấp tính của nước thải càng cao.

Thử nghiệm độ độc trên Vi giáp xác *Ceriodaphnia cornuta* [2], [7], [8].

#### **Thử nghiệm độ độc cấp tính**

Từ số lượng sinh vật chết sau 48 giờ, tính toán mức độ ức chế tỷ lệ sống của *Ceriodaphnia cornuta* trong môi trường chứa nước thải ở các nồng độ khác nhau. Xác định giá trị LC<sub>50</sub>-nồng độ nước thải tại đó tỷ lệ sống của sinh vật bị ức chế 50%.

#### **Thử nghiệm độ độc mãn tính**

Khả năng sinh sản của sinh vật trong môi trường chứa chất thử nghiệm được so sánh với mẫu đối chứng nhằm xác định nồng độ thấp nhất có phát hiện ảnh hưởng (LOEC-Lowest Observed Effect Concentration) và nồng độ cao nhất không gây ảnh hưởng (NOEC-No Observed Effect Concentration). Các giá trị LOEC và NOEC được xác định bằng phương pháp so sánh giá trị trung bình trong Hướng dẫn EPA-821-R-02-013.

Thử nghiệm độ độc trên Cá chép *Cyprinus carpio*

Từ số lượng sinh vật chết sau 48 giờ, tính toán mức độ ức chế tỷ lệ sống của *Cyprinus carpio* trong môi trường chứa nước thải ở các nồng độ khác nhau. Xác định giá trị LC<sub>50</sub>-nồng độ nước thải tại đó tỷ lệ sống của sinh vật bị ức chế 50%.

#### **Phương pháp phân tích các chỉ tiêu hóa lý**

Các thông số hóa lý của các mẫu nước thải đem thử nghiệm độ độc được xác định theo APHA (1998) [1]. Các mẫu nước được để lắng trong thời gian 30 phút trước khi phân tích.

## 4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 4.1 Nước thải công nghiệp giấy

Độ độc được đánh giá cho mẫu nước thải giấy sau:

Mẫu G0: nước thải thô lấy từ nhà máy sản xuất giấy Tân Vĩnh Hưng với nguyên liệu đầu vào là giấy phế liệu.

Mẫu G1: nước thải xử lý sinh học ở tải trọng hữu cơ cao 1,5 kg COD/m<sup>3</sup>.ngày (F/M = 0,5 kg COD/kgVSS.ngày).

Mẫu G2: nước thải xử lý sinh học ở tải trọng hữu cơ thấp 0,5 kg COD/m<sup>3</sup>.ngày (F/M = 0,2 kg COD/kgVSS.ngày).

Thành phần, tính chất của các mẫu nước thải giấy được kiểm tra độc tính được trình bày trong bảng 1. Nước thải giấy chưa xử lý rất độc, tương tự như các nghiên cứu trước đây. Oanh và cộng sự [4] đã nghiên cứu độc tính của nước thải của công ty giấy Bãi Bằng. Các đối tượng thử nghiệm gồm: vi khuẩn *P. phosphoreum*, vi tảo *S. capricornutum*, và bèo tảo *Lemna aequinoctialis*. Kết quả cho thấy nước thải công ty giấy Bãi Bằng được xem là độc cấp tính đối với các sinh vật thử nghiệm; độ nhạy cảm của các sinh vật được sắp xếp theo thứ tự giảm dần như sau: tảo > vi khuẩn > bèo tảo. Yến và cộng sự [6] đã đánh giá độc tính nước thải của công ty giấy-hóa chất COGIDO, khu công nghiệp Biên Hòa, lên nguồn tiếp nhận. Kết quả cho thấy nước thải giấy có độc tính cao đối với vi khuẩn *P. phosphoreum* ( $EC_{50}=31,8\%$ ) và tảo *S. capricornutum* ( $EC_{50}<25\%$ ).

Bảng 1. Tính chất nước thải giấy được kiểm tra độc tính

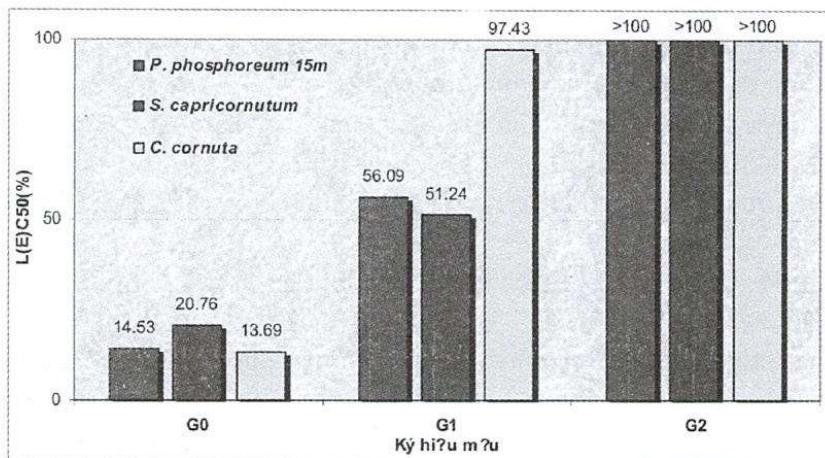
Mẫu	Chỉ tiêu đánh giá (mg/L)*							
	COD	BOD	pH	TDS	Độ kiềm	N-NH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
G0	3200	3000	6,56	-	-	-	KPH	1,12
G1	233	65	7,6	1,34	470	17	KPH	51,2
G2	219	15	7,1	1,16	590	KHP	KPH	34,7

(\*) Không tính đến pH; KPH: không phát hiện

Bảng 2. Kết quả thử nghiệm độ độc (%) của nước thải giấy lên các sinh vật thử nghiệm

Mẫu	<i>P. phosphoreum</i>		<i>S.c</i>		<i>C. cornuta</i>		<i>Cyrinus sp.</i>
	EC <sub>50</sub> -5m	EC <sub>50</sub> -15m	EC <sub>50</sub> -96h	LC <sub>50</sub> -48h	NOEC	LOEC	LC <sub>50</sub> -48h
G0	14,1	14,5	20,8	13,7	-	-	17,2
G1	60,4	56,1	51,2	97,4	-	-	-
G2	>100	>100	>100	>100	ND	ND	>100

ND: không phát hiện; -: không phân tích; S.c: *Selenastrum capricornutum*.

Hình 1. Giá trị L(E)C<sub>50</sub> của nước thải giấy lên các sinh vật thử nghiệm

Độ độc của nước thải giấy giảm nhiều qua quá trình xử lý bậc 2. Hàm lượng các chất dễ phân huỷ sinh học ( thông qua chỉ tiêu BOD) của nước thải giấy đóng vai trò quan trọng trong tác động gây độc đối với tảo *S. capricornutum* và vi khuẩn *P. phosphoreum*, nhưng không thể hiện rõ đối với vi giáp xác *C. cornuta*. Hàm lượng COD có trong mẫu (khoảng 200mg/l) hầu như không ảnh hưởng đến các sinh vật thử nghiệm. Mức độ nhạy cảm của các sinh vật thử nghiệm đối với nước thải giấy được sắp xếp theo thứ tự giảm dần như sau: *S. capricornutum*-*P. phosphoreum*>*C. cornuta*. Về độ độc cấp tính trên cá chép *Cyprinus sp*, kết quả thử nghiệm độc cấp tính của mẫu G2 cho giá trị LC<sub>50</sub>-48g>100%. Điều này chứng tỏ mẫu G2 không gây độc cấp tính đối với cá chép bảng 2 và hình 1.

#### 4.2 Nước thải công nghiệp dệt nhuộm

Độ độc được đánh giá cho nước thải nhuộm có các tính chất sau:

- DN0: nước thải thô lấy từ công ty liên doanh Sài Gòn - Joubo
- DN1: nước thải xử lý sinh học ở tải trọng hữu cơ cao 1,5 kg COD/m<sup>3</sup>.ngày (F/M = 0,5 kg COD/kgVSS.ngày);
- DN2: nước thải xử lý sinh học ở tải trọng hữu cơ thấp 0,5 kg COD/m<sup>3</sup>.ngày (F/M = 0,2 kg COD/kgVSS.ngày);

Thành phần tính chất của các mẫu trên được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Thành phần, tính chất của các mẫu nước thải dệt nhuộm được kiểm tra độc tính

Mẫu	Chỉ tiêu đánh giá (mg/L)*							
	COD	BOD	pH	TDS	Độ kiềm	N-NH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
DN0	1725	434	8,52	-	-	16,68	-	6,88
DN1	110	30	7,5	3,01	96	29	2,1	18
DN2	77,4	6	7,85	3,74	72,2	9,2	KPH	22,2

(\* ) Không tính đến pH; KPH: không phát hiện

Kết quả thử nghiệm độc cấp tính của mẫu DN2 cho giá trị LC<sub>50</sub>-48g>100%. Điều này chứng tỏ mẫu DN2 không gây độc cấp tính đối với cá chép bảng 4 và hình 2.

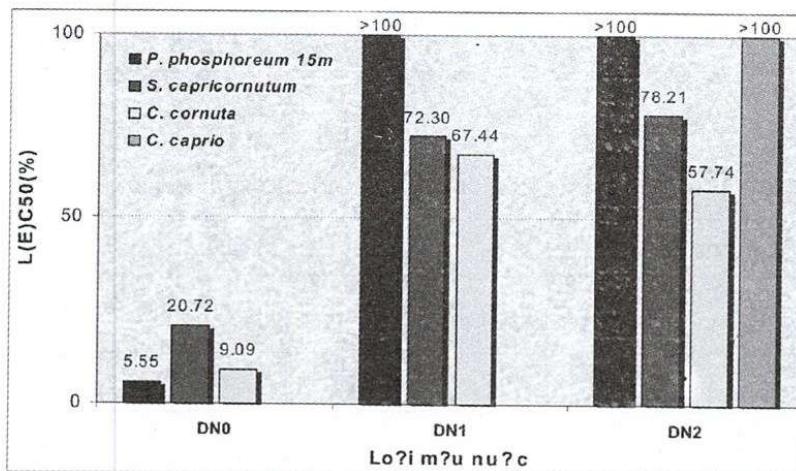
Bảng 4. Kết quả thử nghiệm độ độc của nước thải dệt nhuộm (%) lên các sinh vật thử nghiệm

Mẫu	<i>P. phosphoreum</i>		<i>S.c</i>	<i>C. cornuta</i>		<i>Cyrinus sp.</i>	
	EC <sub>50</sub> -5m	EC <sub>50</sub> -15m	EC <sub>50</sub> -96h	LC <sub>50</sub> -48h	NOEC	LOEC	LC <sub>50</sub> -48h
DN0	6,04	5,55	20,72	9,09	-	-	6,30
DN1	>100	>100	72,30	67,44	ND	ND	-
DN2	>100	>100	78,21	57,74	-	-	>100

ND - không phát hiện; -: không phân tích; *S.c*: *Selenastrum capricornutum*

Các mẫu nước thải dệt nhuộm đã xử lý sinh học có giá trị BOD<sub>5</sub> nhỏ hơn 30 mg/l đều cho giá trị L(E)C<sub>50</sub> khá cao và đều lớn hơn 50%. Riêng đối với vi giáp xác, giá trị LC<sub>50</sub> của mẫu DN2 cho chỉ khoảng 60%. Điều này có thể là do pH hoặc độ kiềm của mẫu cao (pH=7,9) gây ảnh hưởng một phần đến tỷ lệ sống của sinh vật. Theo Clement và cộng sự, độ kiềm cao làm giảm giá trị LC<sub>50</sub>, gây ảnh hưởng đến vi giáp xác theo phương trình  $LC_{50}=2489[NH_3]^{0.62}[Alk]^{0.336}$

Baun và cộng sự đã tìm thấy mẫu nước sạch nếu có độ kiềm lớn hơn 6.6 meq/L ngăn cản quá trình sinh trưởng của tảo (10%). Độ kiềm là 24.7 meq/L ngăn cản 50% sinh trưởng. Nghiên cứu của Burke cho thấy hàm lượng muối cao và các thành phần ion cao trong nước thải dệt nhuộm có thể gây độc mãn tính đối với *Ceriodaphnia dubia* ở độ dẫn điện 1,600 – 2,900 uohms/cm, natri 300 – 610 mg/l và chloride 450-930 mg/l. và *Daphnia magna* ở hàm lượng sulphate 580 mg/l. Các chất hoạt động bề mặt trong thuốc nhuộm có thể gây độc cấp tính và mãn tính với *Daphnia pulex* và *Ceriodaphnia dubia/affinis* chẳng hạn như chất hoạt động không phân ly (*Ethylene oxide-propylene oxide*, *Ethoxylated mercaptan*), chất hoạt động anion (*Sodium lauryl sulfonate*, *Sodium alcohol ether sulfonate*...), và chất hoạt động cation (*N alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride*, *Benzyl trimethyl ammonium chloride*).

Hình 2. Giá trị L(E)C<sub>50</sub> của nước thải dệt nhuộm lên các sinh vật thử nghiệm

Mức độ nhạy cảm của các sinh vật thử nghiệm đối với nước thải dệt nhuộm được sắp xếp theo thứ tự giảm dần như sau: *C. cornuta*>*S. capricornutum*>*P. phosphoreum*~*C. sp.*

### 4.3 Nước thải công nghiệp cao su

Độ độc được đánh giá cho các nước thải chế biến mủ cao su có các tính chất sau:

- CS0: nước thải thô lấy từ nhà máy chế biến mủ cao su công ty cao su Dầu Tiếng, Bình Dương.
- CS1: nước thải xử lý sinh học ở tải trọng hữu cơ cao 1,5 kg COD/m<sup>3</sup>.ngày (F/M = 0,5 kg COD/kgVSS.ngày);
- CS2: nước thải xử lý sinh học ở tải trọng hữu cơ thấp 0,5 kg COD/m<sup>3</sup>.ngày (F/M = 0,2 kg COD/kgVSS.ngày);
- CS3: nước thải cao su đã xử lý sinh học và nitrate hoá.

Kết quả cho thấy độ độc của mẫu CS1 khá cao và được xếp vào bậc 4 (tiêu chuẩn 2). Tuy nhiên, giá trị EC<sub>50</sub> của mẫu CS3 sau khử nitrite cao hơn 50%.

Đối với cá chép *Cyprinus sp.*, độ độc của mẫu được cải thiện đáng kể sau khi qua bước xử lý khử nitrite (LC<sub>50-48h</sub>=11,61% đối với mẫu CS1 và 61,30% đối với mẫu CS3). Ở mẫu CS1 có hàm lượng NH<sub>3</sub> rất cao (409 mg/l) so với mẫu CS3 (1,2 mg/l), nên độ độc cũng giảm dần từ CS1 đến CS3.

Kết quả thử nghiệm độ độc được tóm tắt trong bảng 6 và hình 4-3.

**Bảng 5.** Thành phần, tính chất của các mẫu nước thải cao su được kiểm tra độc tính

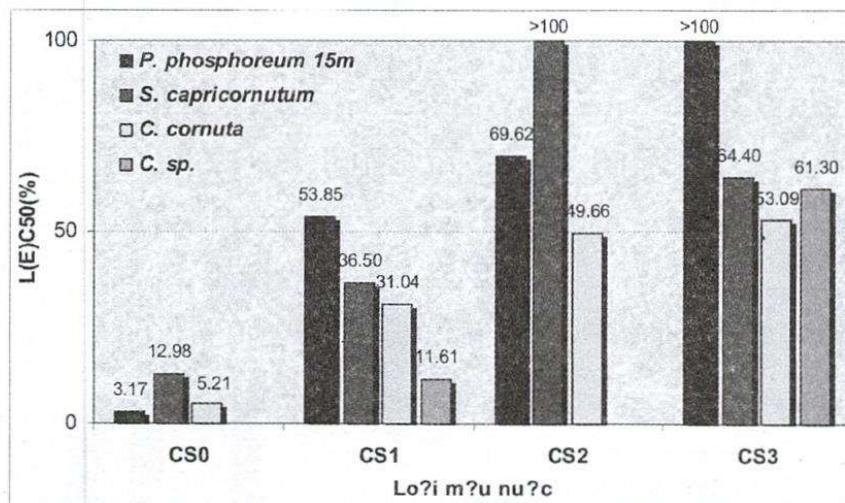
Mẫu	Chỉ tiêu đánh giá (mg/L)*							
	COD	BOD	pH	TDS	Độ kiềm	N-NH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
CS0	6579	3847	5,2	-	-	75	-	-
CS1	403	55	6,61	5,81	56	409	343	39
CS2	251	17	7	1,43	65	35	120	33,7
CS3	310	23	7,14	7,78	65	1,232	0,116	453,8

Ghi chú: (\*) Không tính đến pH; KPH: không phát hiện

**Bảng 6.** Tóm tắt kết quả thử nghiệm độ độc của nước thải cao su lên các sinh vật thử nghiệm

Mẫu	<i>P. phosphoreum</i>			<i>S.c</i>	<i>C. cornuta</i>		<i>Cyrinus sp.</i>
	EC <sub>50-5m</sub>	EC <sub>50- 15m</sub>	EC <sub>50-96h</sub>	LC <sub>50-48h</sub>	NOEC	LOEC	LC <sub>50-48h</sub>
CS0	3,73	3,17	12,98	5,21	-	-	-
CS1	55,21	53,85	36,50	31,04	-	-	11,61
CS2	81,25	69,62	>100	49,66	6	12	-
CS3	>100	>100	64,40	53,09	-	-	61,3

-: không phân tích; S.c: *Selenastrum capricornutum*



Hình 3. Giá trị  $L(E)C_{50}$  (%) của nước thải cao su lên các sinh vật thử nghiệm

Các mẫu nước thải cao su có độc tính giảm ở tải trọng F/M thấp (nhỏ hơn 0,2 kg COD/kgVSS.ngày). Ở tải trọng này, hầu hết ammonia chuyển hóa thành nitrate. Ở mẫu CS3, mẫu nitrate hóa, độ độc giảm và có các giá trị  $L(E)C_{50}$  đều lớn hơn 50%. Các mẫu CS2 và CS3 đều có BOD thấp và nồng độ COD khá cao (lần lượt là 403 và 310 mg/L). Do trong công nghiệp chế biến mủ cao su ngoài ammonia và acetic acid được sử dụng, không có hóa chất nào khác được sử dụng trong dây chuyền sản xuất nên COD sau xử lý sinh học của nước thải này chủ yếu là sản phẩm ổn định của quá trình phân huỷ sinh học chất hữu cơ tự nhiên trong nước thải. COD không phân huỷ sinh học có thể chủ yếu là các hợp chất humic và fulvic, ít gây độc cho sinh vật. Theo nghiên cứu của Dân và cộng sự [5] cho thấy những chất hữu cơ không thuộc hợp chất humic chỉ chiếm dưới 3 % nbCOD còn lại trong các mẫu nước rỉ rác xử lý sinh học (1200-1650 mg COD/L) tương ứng với COD khoảng 36 - 50 mg/l. Chất hữu cơ khó phân huỷ còn lại có thể là lignin và các hợp chất hữu cơ bền khác. Hàm lượng lignin của nước rỉ rác đã phân huỷ sinh học còn lại 37 mg/l đối với BCL Gò Cát và 46mg/l đối với BCL Đông Thạnh. Phần chất hữu cơ còn lại là hợp chất humic. Mặt khác, hợp chất humic trong nước có thể làm giảm tính độc của kim loại nặng đến động vật dưới nước. Điều này có thể giải thích do kim loại dễ dàng tạo phức với cấu tử hữu cơ như hợp chất humic, trong khi đó các phức này khó bị hấp phụ bởi mang cá.

#### 4.4 Nước thải công nghiệp cồn rượu

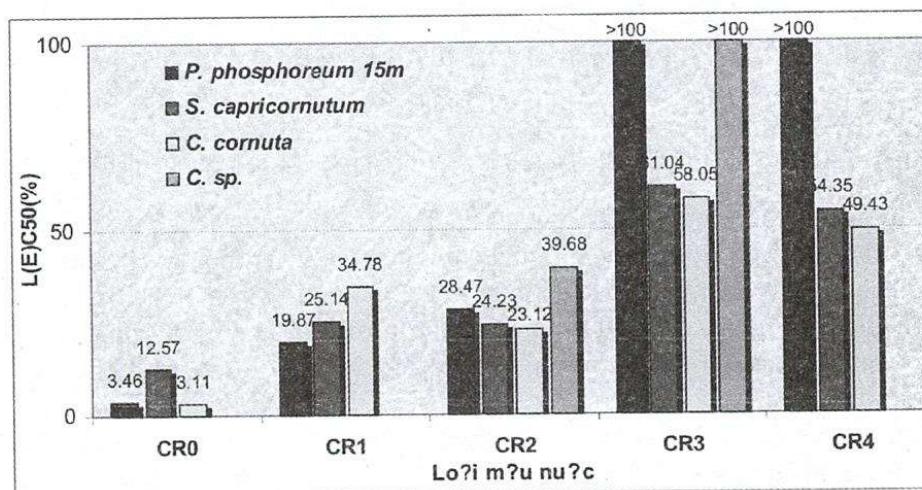
Độ độc được đánh giá cho nước thải chế biến cồn rượu có các tính chất sau:

- CR0: nước thải thô lấy từ bể gom nước thải của công ty TNHH Sản xuất Cồn rượu Đoàn Hưng Thịnh (Củ Chi).
- CR1: nước thải xử lý sinh học ở tải trọng hữu cơ cao 1,5 kg COD/m<sup>3</sup>.ngày ( $F/M = 0,5$  kg COD/kgVSS.ngày);
- CR2: nước thải xử lý sinh học ở tải trọng hữu cơ thấp 0,5 kg COD/m<sup>3</sup>.ngày ( $F/M = 0,2$  kg COD/kgVSS.ngày);
- CR3: nước thải đường cồn rượu đã xử lý sinh học và keo tụ bằng phèn sắt với nồng độ 2ml/l.
- CR4: nước thải đường cồn rượu đã xử lý sinh học và keo tụ bằng phèn sắt với nồng độ 4ml/l.

Bảng 7. Thành phần, tính chất của các mẫu nước thải cồn rượu được kiểm tra độc tính

Mẫu	Chỉ tiêu đánh giá (mg/L) *							
	COD	BOD	pH	TDS	Độ kiềm (**)	N-NH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
CR0	78000	26351	4,53	26351	-	825	KPH	135,6
CR1	1676	25	7,2	2,65	810	3,136	KPH	160
CR2	1684	43	7,9	3,36	680	7,168	KPH	-
CR3	362	<18	6,5	3,57	15	KHP	0,394	84,45
CR4	70	<18	7,0	5,49	-	KHP	0,072	62,5

(\*) Không tính đến pH; -: không phân tích; (\*\*) mg/L CaCO<sub>3</sub>

Hình 4. Giá trị L(E)C<sub>50</sub> của nước thải cồn rượu lên các sinh vật thử nghiệm

Tóm lại, độ độc của nước thải cồn rượu giảm nhiều qua các bậc xử lý. Tuy nhiên, nước thải cồn rượu cần phải được xử lý qua 2 bước xử lý sinh học-bùn hoạt tính hiếu khí và hoá học-keo tụ mới đạt giá trị L(E)C<sub>50</sub>>50% (tiêu chuẩn 3).

Phương pháp keo tụ bằng phèn nhôm kết hợp thổi khí, độc tính giảm đáng kể. LC<sub>50</sub> từ 3,2% đối với nước rác thô tăng lên 36% khi sử dụng 4 g/l phèn và thổi khí trong 48h. Độc tính này gây ra chủ yếu do chất hữu cơ dễ phân hủy trong nước rỉ rác gây ra độ thiếu hụt oxy.

So sánh 2 thí nghiệm keo tụ bằng lượng phèn thấp 2ml/l (mẫu CR3) và phèn cao 4ml/l (mẫu CR4) cho thấy mặc dù lượng phèn cao giúp hiệu quả xử lý hóa học cao hơn nhưng lại có độc tính cao hơn so với mẫu được xử lý bằng lượng phèn thấp. Điều này chứng tỏ COD không phải là chỉ tiêu gây độc đối với thuỷ sinh mà việc tăng hàm lượng muối từ việc sử dụng phèn sắt có thể dẫn đến gây độc cho các sinh vật thử nước ngọt.

Kết quả trên cho thấy độ nhạy cảm của sinh vật đối với độ độc của nước thải cồn rượu tùy thuộc vào hàm lượng và mối tương quan giữa các chất có trong mẫu. Tuy nhiên có thể sắp xếp độ nhạy cảm của sinh vật theo thứ tự giảm dần như sau: *C. cornuta*>*S. capricornutum*>*P. phosphoreum*>*C. sp.*

#### 4.5 Nước rỉ rác

Độ độc được đánh giá cho nước rỉ rác có các tính chất sau:

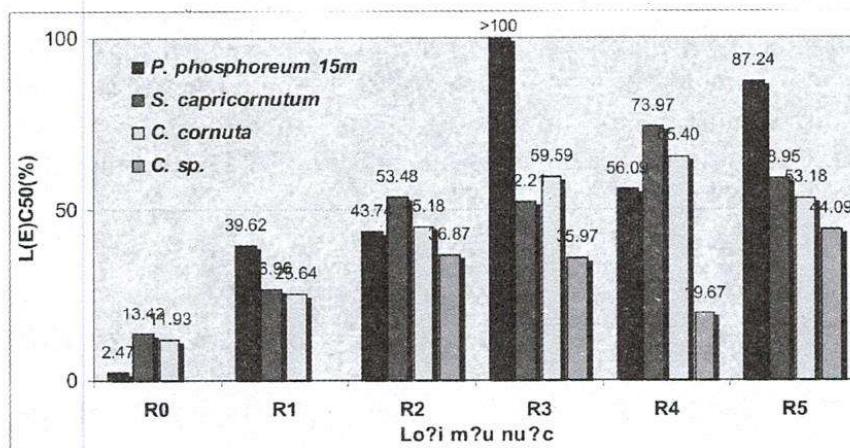
- R0: nước thải thô từ bãi chôn lấp rác sinh hoạt Gò Cát;

- R1: Nước thải xử lý sinh học ở tải trọng hữu cơ cao 1,5 kg COD/m<sup>3</sup>.ngày (F/M = 0,5 kg COD/kgVSS.ngày);
- R2: nước thải xử lý sinh học ở tải trọng hữu cơ thấp 0,5 kg COD/m<sup>3</sup>.ngày (F/M = 0,2 kg COD/kgVSS.ngày);
- R3: nước rỉ rác đã xử lý sinh học và nitrate hoá.
- R4: nước rỉ rác đã xử lý sinh học và lọc Nano.
- R5: Nước rỉ rác đã xử lý sinh học và keo tụ.

Bảng 8. Thành phần, tính chất của các mẫu nước rỉ rác được kiểm tra độc tính

Mẫu	Chỉ tiêu đánh giá (mg/L)*							
	COD	BOD	pH	TDS	Độ kiềm	N-NH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
R0	8052	26351	4,53	-	-	894	350	2,8
R1	1233	55	7,5	6,72	580	6,272	723	165
R2	699	25	8,01	8,04	1351	6,05	45	17,22
R3	1086	16	7,54	11,34	87,6	1,16	0,575	491,6
R4	562	8	6,56	5,14	120,6	16,13	401,3	16,7
R5	333	-	6,61	10,69	15,4	7,17	34,4	465,3

(\*) Không tính đến pH; -: không phân tích

Hình 5. Giá trị L(E)C<sub>50</sub> của nước rỉ rác lên các sinh vật thử nghiệm

Tóm lại, độ độc của nước rỉ rác có khuynh hướng giảm nhanh đến bậc 2. Tuy nhiên, ở các bước xử lý sau bùn hoạt tính không có phương pháp nào hiệu quả nhất trong việc giảm độ độc đối với các loại sinh vật thử nghiệm. Nitrate hóa và keo tụ có hiệu quả rất tốt trong việc giảm độ độc đối với vi khuẩn nhưng không có hiệu quả nhiều đối với các sinh vật thử khác; ngược lại, phương pháp xử lý bậc cao lọc Nano có hiệu quả tương đối tốt đối với tảo và vi giáp xác nhưng không hiệu quả nhiều đối với vi khuẩn và cá chép. Điều này có thể do hàm lượng muối cao trong nước rỉ. Hàm lượng muối trong nước rỉ của BCL Gò Cát dao động từ 7 – 12 g/l tính theo NaCl. Mặn khác độ cứng khá cao, dao động trong khoảng 500 - 1.100 mg/l.

Sự giảm độc tính của nitric khi tăng hàm lượng muối đối với cá có thể giải thích qua cơ chế trao đổi ion giữa Cl<sup>-</sup> và NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Nitric có thể tích tụ vào máu cá thông qua quá trình trao đổi với ion Cl<sup>-</sup> của tế bào mang cá trong môi trường nước ngọt, trong khi đó trong nước biển, quá-

trình này bị cản trở cạnh tranh do hàm lượng cao ion  $\text{Cl}^-$ . Ion  $\text{Cl}^-$  ngăn cản quá trình lấy  $\text{NO}_2^-$  qua mang cá [2].

Hàm lượng muối của nước thải cao thường gây độc đối với các sinh vật thử nghiệm là sinh vật nước ngọt. Ở hàm lượng muối trên 7g/l có thể gây úc chế vi giáp xác trên 50%. Nếu hệ thống xử lý nước rỉ rác không dùng thẩm thấu ngược RO, chắc chắn hàm lượng muối qua hệ thống sẽ không giảm. Vì vậy, các loài sinh vật nước ngọt như *Daphnia magna*, *S. capricornutum*, *Cyprinus sp.* (cá chép) có thể bị ảnh hưởng bởi hàm lượng muối cao này. Nhìn chung, độ nhạy cảm của các sinh vật thử nghiệm đối với nước rỉ rác có thể được sắp xếp theo thứ tự giảm dần sau: *C. sp.*>*S. capricornutum*>*C. cornuta*>*P. phosphoreum*.

## 5. KẾT LUẬN

Khi qua công trình xử lý sinh học, nước thải có BOD rất thấp (thông thường nhỏ hơn 50mg/L), COD nhìn chung còn khá cao (trên 100 mg/L). Tuy nhiên, độ độc của nước thải không tỉ lệ thuận với nồng độ COD, Cụ thể là đối với mẫu CR3 có COD = 362 mg/L và BOD <18 mg/L lại có độc tính thấp hơn mẫu CR4 có COD = 70mg/L, BOD <18 mg/L. Điều này có thể giải thích do các nguyên nhân sau:

- COD còn lại sau quá trình xử lý sinh học là chất bền, khó bị phân huỷ sinh học (*nonbiodegradable COD*). Thành phần này chủ yếu là các hợp chất humic, fulvic, tương tự như các chất mùn. Do đó, nếu đi vào nguồn tiếp nhận sẽ không gây ảnh hưởng do không sử dụng oxy hoà tan của nguồn tiếp nhận.
- Qua các kết quả độ độc ở trên cho thấy độ nhạy cảm của các sinh vật thử nghiệm đối với các loại nước thải công nghiệp và nước rỉ rác là khác nhau. Một số thành phần hiện diện trong nước thải được xem là gây độc chính như BOD, TDS, độ kiềm và ammonia.
- Ammonia và nitrite của nước thải khi xả vào nguồn tiếp nhận ở nồng độ cao có thể gây độc đến cá. Có sự cân bằng giữa ammonia phân ly ( $\text{NH}_4^+$ ) và ammonia khí ( $\text{NH}_3$ ) trong nước.

## ASSESSMENT OF TOXICITY OF TYPICAL INDUSTRIAL EFFLUENTS

Doan Dang Phi Cong, Nguyen Phuoc Dan, Huynh Khanh An

Tran Xuan Son Hai

University of Technology, VNU-HCM

**ABSTRACT:** This study aims to assess acute and chronic toxicity of some typical industrial wastewater such as textile, latex processing, paper mill, alcohol processing and leachate from municipal landfills. This result of EC<sub>50</sub> and LC<sub>50</sub> tests using different testing organisms showed that the toxicity of effluent is not directly proportional to COD concentration, but it depends upon BOD, ammonia, nitrite and TDS. Based on results of this study, the limited COD value of the industrial effluent quality standards for the typical industry is suggested.

**Keywords:** Chronic toxicity, acute toxicity, testing organism, industrial wastewater, leakage

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. APHA, American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, APHA, Washington DC, (2005).
- [2]. Chi, D.H.L.. *Development and Validation of Bio as say for the ecotoxicological risk Assessment of Tropical freshwater systems*. PhD disseratation, EPFL, Switzerland (2002).
- [3]. Microbic corporation, *Microtox manual, Vol. 1-5*, USA, (1992).
- [4]. Nguyen Thi Kim Oanh, Bengt-Erik Bengtsson. Toxicity to Microtox, Micro-algae and Duckweed of effluents from the Bai Bang paper company (BAPAGO), a Vietnamese bleached kraft pulp and paper mill. *Environmental Pollution*, Vol. 90 (No.3), pp. 391-399 (1995).
- [5]. Nguyễn Phước Dân (chủ biên). *Ảnh hưởng COD của nước rỉ rác đã xử lý sinh học (BOD<50mg/L) đến nguồn tiếp nhận loại B*. Viện Môi trường và Tài nguyên, Tp. Hồ Chí Minh (2003).
- [6]. Nguyen Thi Yen, N.T.K. Oanh, Lars Baetz Reutergardh, Donald L. Wise, N.T.T Lan. An intergrated waste survey and environment effects of COGIDO, a bleached pulp and paper mill in Vietnam, on the receiving waterbody. *Resourse, Conservation and Recycling*, 18, pp. 161-173
- [7]. USEPA. *Technical support document for water quality-based to control*. EPA-505/2-90-001,USA (1991)
- [8]. USEPA. *Effluent Limitation Guidelines, Pretreatment standards, and New source performance standards for the landfills point source category*. Final rule, USA (2000)