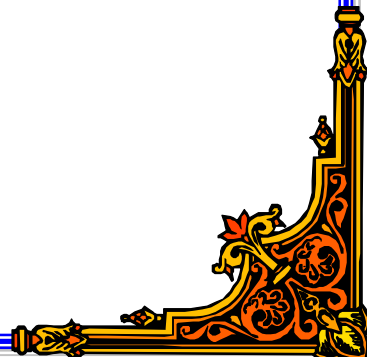
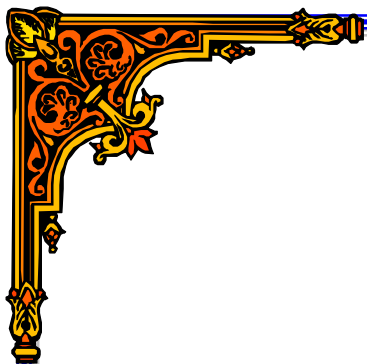


*GIÁO TRÌNH
HÓA MÔI TRƯỜNG*



Chương 1. MỘT SỐ VẤN ĐỀ CƠ BẢN VỀ HOÁ HỌC

MÔI TRƯỜNG

1.1. MỤC ĐÍCH, Ý NGHĨA VÀ ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU CỦA HOÁ HỌC MÔI TRƯỜNG

Hoá học môi trường là một môn khoa học tổng hợp về các hiện tượng hoá học trong môi trường. Đối tượng của nó là các quá trình vận chuyển, các tác động ảnh hưởng qua lại của các hình thái hoá học trong môi trường không khí, môi trường nước và môi trường đất cùng với ảnh hưởng của các hoạt động của con người lên những môi trường kể trên.

Hoá học môi trường giúp chúng ta hiểu rõ bản chất hoá học của những hiện tượng xảy ra trong môi trường, để từ đó đưa ra những giải pháp tích cực nhằm ngăn chặn những tác động có hại cũng như thúc đẩy các yếu tố có lợi cho con người và môi trường. Hoá học môi trường luôn luôn có sự liên hệ chặt chẽ với các ngành khoa học khác như hoá vô cơ, hoá hữu cơ, hoá phân tích, hoá sinh, địa chất học, nông nghiệp học, y học ... Hoá học môi trường đề cập đến môi trường như là một không gian phản ứng mà trong đó thành phần và tính chất của các chất có thể thay đổi qua các quá trình hoá học; còn các điều kiện phản ứng luôn là yếu tố động.

Hoá học môi trường bắt đầu được chú ý từ những năm giữa thế kỉ XX, đến nay nó không ngừng được phát triển, mở rộng và trở thành một ngành khoa học không thể thiếu được trong lĩnh vực khoa học, công nghệ cũng như cuộc sống.

1.2. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

1.2.1. Môi trường

Môi trường là một tập hợp tất cả thành phần của thế giới vật chất bao quanh, có khả năng tác động đến sự tồn tại và phát triển của mỗi sinh vật.

Bất cứ một vật thể, một sự kiện nào cũng tồn tại và diễn biến trong một môi trường nhất định. Môi trường sống của con người (hay còn gọi là môi sinh - Living environment) được hiểu là tổng hợp tất cả các điều kiện vật lí, hóa học, sinh học, kinh tế xã hội có ảnh hưởng tới sự sống và phát triển của từng cá nhân

và cả những cộng đồng con người. Môi trường sống của con người là cả vũ trụ bao la, trong đó hệ Mặt Trời và Trái Đất là những bộ phận có ảnh hưởng trực tiếp và rõ nét nhất.

Môi trường tự nhiên thường được hiểu là điều kiện vật lí, hóa học, sinh học... tồn tại một cách khách quan đối với con người. Tuy nhiên con người cũng đã có những tác động không nhỏ làm ảnh hưởng và thay đổi chúng.

1.2.2. Các bộ phận của môi trường

Trong môi trường tự nhiên luôn luôn tồn tại sự tương tác lẫn nhau giữa các thành phần vô sinh và hữu sinh, vì vậy có thể nói rằng cấu trúc của môi trường tự nhiên gồm hai thành phần cơ bản là môi trường vật lí và môi trường sinh vật.

Môi trường vật lí

Môi trường vật lí là thành phần vô sinh của môi trường tự nhiên bao gồm khí quyển, thủy quyển và thạch quyển (hay địa quyển).

Khí quyển (atmosphere): còn được gọi là môi trường không khí, là lớp khí bao quanh Trái Đất, đóng vai trò cực kỳ quan trọng trong việc duy trì sự sống của con người, sinh vật; Khí quyển quyết định tính chất khí hậu, thời tiết trên Trái đất.

Thủy quyển (Hydrosphere): còn gọi là môi trường nước, là phần nước của Trái Đất, bao gồm nước đại dương, biển, sông, hồ, ao, suối, nước ngầm, băng tuyết, hơi nước trong đất và trong không khí. Thủy quyển đóng vai trò không thể thiếu được trong việc duy trì cuộc sống con người, sinh vật, cân bằng khí hậu toàn cầu và phát triển các ngành kinh tế.

Thạch quyển (lithosphere): còn gọi là địa quyển hay môi trường đất, bao gồm lớp vỏ Trái đất có độ dày từ 60-70km trên phần lục địa và 20-30km dưới đáy đại dương. Tính chất vật lí, thành phần hóa học của địa quyển ảnh hưởng quan trọng đến cuộc sống con người, sự phát triển nông, lâm, ngư nghiệp, công nghiệp, giao thông vận tải, đô thị, cảnh quan và tính đa dạng sinh học trên Trái Đất.

Môi trường sinh vật (môi trường sinh học)

Môi trường sinh vật là thành phần hữu sinh của môi trường tự nhiên, bao gồm các hệ sinh thái, quần thể động vật và thực vật, gọi là *Sinh quyển (biosphere)*, là các phần của môi trường vật lí có tồn tại sự sống. Như vậy sinh quyển gắn liền với các thành phần của môi trường tự nhiên và chịu sự tác động trực tiếp của sự biến hóa tính chất vật lí và hóa học của các thành phần này. Đặc trưng cho hoạt động sinh quyển là các chu trình trao đổi vật chất năng lượng. Môi trường sinh vật tồn tại và phát triển trên cơ sở sự tiến hóa của môi trường vật lí. Các thành phần của môi trường sinh vật không tồn tại ở trạng thái tĩnh mà luôn luôn có sự chuyển hóa trong tự nhiên theo các chu trình Sinh - Địa - Hóa và luôn luôn ở trạng thái cân bằng động. Các chu trình phổ biến trong tự nhiên là chu trình cacbon, chu trình nitơ, chu trình photpho, chu trình lưu huỳnh v.v... là các chu trình chuyển hóa các nguyên tố hóa học từ dạng vô sinh (đất, nước, không khí) vào dạng hữu sinh (sinh vật) và ngược lại. Một khi các chu trình này không còn giữ ở trạng thái cân bằng thì tạo ra diễn biến bất thường về môi trường, gây tác động xấu cho sự sống của con người và sinh vật ở một khu vực hay qui mô toàn cầu.

1.2.3. Chức năng của môi trường

Đối với một cá thể con người, cũng như đối với cộng đồng nhiều người và cả xã hội loài người, môi trường sống có thể xem là có 3 chức năng:

- Môi trường là không gian sống của con người. Trong cuộc sống của mình, con người cần có một không gian sống với một phạm vi nhất định. Trái đất, bộ phận của môi trường gần gũi nhất của loài người không thay đổi nhưng số lượng người trên trái đất đã và đang tăng lên rất nhanh, vì thế mà diện tích đất bình quân cho một người cũng đã và đang giảm sút nhanh chóng. Con người đòi hỏi ở không gian sống không chỉ ở phạm vi rộng lớn mà còn cả chất lượng. Không gian sống có chất lượng cao trước hết phải sạch sẽ, tinh khiết, cụ thể là không khí, nước, đất tiếp xúc với con người và được con người sử dụng không chứa, hoặc chứa ít các chất bẩn, độc hại đối với sức khỏe con người. Không gian

sống cần có cảnh quan đẹp đẽ, hài hòa, thỏa mãn được đòi hỏi mỹ cảm của con người.

- Môi trường là nơi cung cấp nguồn tài nguyên cần thiết cho cuộc sống và hoạt động sản xuất của con người. Con người đã khai thác các nguồn vật liệu và năng lượng cần thiết cho cuộc sống và hoạt động sản xuất của mình. Trải qua các nền sản xuất từ săn bắn, hái lượm, qua nông nghiệp đến công nghiệp rồi hậu công nghiệp, con người đều phải sử dụng các nguyên liệu, khoáng sản và các dạng năng lượng để phục vụ cho mục đích ăn, ở và lao động sản xuất của mình. Như vậy, vấn đề tài nguyên lại được đặt ra, con người phải bảo vệ và sử dụng một cách hợp lí để đảm bảo sự phát triển bền vững.

- Môi trường còn là nơi chứa đựng các phế thải do con người tạo ra trong cuộc sống và hoạt động sản xuất của mình. Trong quá trình sử dụng nguyên liệu và năng lượng vào cuộc sống và sản xuất của mình, con người chưa bao giờ, và hầu như không bao giờ có thể đạt đến hiệu suất 100%. Nói cách khác là con người luôn luôn tạo ra các phế thải: Phế thải sinh hoạt và phế thải sản xuất. Môi trường chính là nơi chứa đựng các phế thải đó. Dân số tăng thì phế thải sinh hoạt càng nhiều; Sản xuất dịch vụ phát triển thì lượng phế thải gia tăng, gây ô nhiễm môi trường. Do vậy, vấn đề chứa đựng và xử lý phế thải đã trở thành nhiệm vụ bức xúc của mọi người và mọi quốc gia.

1.2.4. Sự ô nhiễm môi trường. Sự suy thoái môi trường

Ô nhiễm môi trường: là hiện tượng làm thay đổi trực tiếp hoặc gián tiếp các thành phần và đặc tính vật lí, hóa học, sinh học, sinh thái học của bất kì thành phần nào của môi trường hay toàn bộ môi trường vượt quá mức cho phép đã được xác định. Sự gia tăng các chất lạ vào môi trường làm thay đổi các yếu tố môi trường sẽ gây tổn hại, hoặc có tiềm năng gây tổn hại đến sức khỏe, sự an toàn, hay sự phát triển của người và sinh vật trong môi trường đó gọi là sự ô nhiễm môi trường .

Tác nhân gây ô nhiễm: là những chất, những hỗn hợp chất hoặc những nguyên tố hóa học có tác dụng biến môi trường từ trong sạch trở nên độc hại. Những tác nhân này thường được gọi chung là "chất ô nhiễm". Chất ô nhiễm có

thể là chất rắn (rác, phế thải rắn); chất lỏng (các dung dịch hóa chất, chất thải của công nghệ dệt, nhuộm, chế biến thực phẩm...); chất khí (SO_2 từ núi lửa, CO_2 , NO_2 trong khói xe hơi, CO trong khói bếp, lò gạch...); các kim loại nặng như chì, đồng ... Chất ô nhiễm cũng có khi vừa ở thể hơi, vừa ở thể rắn hay ở các dạng trung gian.

Suy thoái môi trường: là một quá trình suy giảm mà kết quả của nó đã làm thay đổi về chất lượng và số lượng thành phần môi trường vật lí (như suy thoái đất, nước, không khí, biển, hồ...) và làm suy giảm tính đa dạng sinh học. Quá trình này thường gây hại cho đời sống sinh vật, con người và thiên nhiên. Ví dụ: miền đồi núi dốc miền Trung Bộ, Đông Nam Bộ đã và đang bị phá rừng, dẫn đến đất bị xói mòn cạn kiệt, cây cối xác xơ, chim muông, thú rừng không có nơi sinh sống, sông ngòi khô kiệt về mùa khô, lũ lớn về mùa mưa, năng suất nông nghiệp sụt giảm, đời sống con người khó khăn... Đó là một hình ảnh về suy thoái môi trường.

1.2.5. Bảo vệ môi trường

Bảo vệ môi trường là một khái niệm hành động, bao gồm những hoạt động, những việc làm trực tiếp, tạo điều kiện giữ cho môi trường trong lành, sạch, đẹp, cải thiện điều kiện vật chất, điều kiện sống của con người, sinh vật ở trong đó, làm cho sức sống tốt hơn, duy trì cân bằng sinh thái, tăng tính đa dạng sinh học. Bảo vệ môi trường cũng bao gồm các chủ trương chính sách, các luật định của Nhà nước nhằm ngăn chặn hậu quả xấu cho môi trường, các sự cố môi trường do con người và thiên nhiên gây ra. Bảo vệ môi trường còn bao hàm ý nghĩa bảo vệ và sử dụng hợp lí tài nguyên thiên nhiên. Cao hơn nữa Bảo vệ môi trường là nhận thức của con người, sự tự giác, lòng trân trọng của con người đối với môi trường.

1.2.6. Sinh thái. Hệ sinh thái. Cân bằng sinh thái

Sinh thái :

Sinh thái là mối quan hệ tương hỗ giữa một cơ thể sống hoặc một quần thể sinh vật với các yếu tố môi trường xung quanh. Sinh thái học là ngành khoa học nghiên cứu các mối tương tác này. Như vậy, sinh thái học là một trong các

ngành của khoa học môi trường, giúp ta hiểu thêm về bản chất của môi trường và tác động tương hỗ giữa các yếu tố tự nhiên với hoạt động của con người và sinh vật.

Hệ sinh thái :

Hệ sinh thái là đơn vị tự nhiên bao gồm các quần xã sinh vật (thực vật, vi sinh vật, động vật bậc thấp, bậc cao) và môi trường trong đó chúng tồn tại và phát triển (còn gọi là sinh cảnh). Quần xã sinh vật và sinh cảnh có mối liên quan chặt chẽ với nhau, tương tác hỗ trợ nhau, nhưng giữa chúng tồn tại một mức độ độc lập tương đối, cùng trong một số điều kiện ngoại cảnh nhất định, mà điều kiện ngoại cảnh đó có ảnh hưởng đến sự tồn tại, phát triển của quần thể sinh vật sống. Môi trường sinh vật trong hệ sinh thái bao gồm các sinh vật sản xuất, sinh vật tiêu thụ và sinh vật phân hủy liên hệ với nhau qua các dây chuyền thực phẩm, theo đó năng lượng từ các chất dinh dưỡng được truyền từ sinh vật này đến sinh vật khác.

Trong tự nhiên tồn tại nhiều hệ sinh thái như: Hệ sinh thái cạn (hệ sinh thái đất, hệ sinh thái rừng, hệ sinh thái sa mạc...); Hệ sinh thái nước (hệ sinh thái biển, hệ sinh thái cửa sông, hệ sinh thái hồ, đầm ...). Các hệ sinh thái cũng còn có thể do con người tạo ra, gọi là hệ sinh thái nhân tạo, như các hệ sinh thái nông nghiệp, hệ sinh thái đô thị...hoặc là hệ sinh thái tự nhiên do sự chọn lọc tự nhiên mà hình thành. Hệ sinh thái tự nhiên thì bền vững, vì nó tuân theo quy luật chọn lọc tự nhiên, hợp với thiên nhiên. Các hệ sinh thái nhân tạo thì kém bền vững.

Cân bằng sinh thái :

Cân bằng sinh thái, hiểu theo nghĩa rộng bao gồm toàn bộ các mối cân bằng giữa các loài, như sự cân bằng giữa sinh vật sản môi và vật môi, hay giữa vật chủ và vật ký sinh, ngoài ra là sự cân bằng của chu trình các chất dinh dưỡng chủ yếu và những dạng chuyển hóa năng lượng trong hệ sinh thái. Một hệ sinh thái được gọi là cân bằng bền khi tất cả các mặt hoạt động của hệ đó đều ở trạng thái cân bằng. Do vậy, ở đây phải có một sự cân bằng giữa sản xuất, tiêu thụ và phân hủy, cũng như sự tồn tại cân bằng giữa các loài có trong hệ đó. Hiểu biết

về trạng thái cân bằng của hệ sinh thái sẽ giúp ta hiểu được các quá trình điều chỉnh diễn ra trong các cộng đồng sinh học.

Các hệ sinh thái có khả năng thực hiện một sự tự điều chỉnh nhất định trong giới hạn xác định, nhưng nếu vượt qua giới hạn này thì chúng không còn có khả năng hoạt động bình thường nữa, lúc đó chúng có thể sẽ phải chịu những sự thay đổi nào đó, hoặc bị tổn hại hay bị phá hoại.

Do vậy, việc quản lí hệ sinh thái nhằm mục đích duy trì một trạng thái cân bằng tự nhiên hay nhân tạo, trong đó sản phẩm cuối cùng là có lợi cho con người là công việc hết sức quan trọng.

1.2.7. Môi trường và phát triển. Phát triển bền vững

Mối quan hệ giữa môi trường và phát triển:

Môi trường là tổng hợp các điều kiện sống của con người, còn phát triển là quá trình sử dụng và cải thiện các điều kiện đó. Giữa môi trường và phát triển có mối quan hệ hữu cơ.

Phát triển là quá trình nâng cao đời sống vật chất và tinh thần của con người bằng phát triển sản xuất, cải thiện quan hệ xã hội, nâng cao chất lượng hoạt động văn hóa. Phát triển là xu hướng tất yếu khách quan của mỗi cá nhân hoặc cộng đồng con người. Đối với một quốc gia, quá trình phát triển trong một giai đoạn cụ thể nhằm đạt tới những mục tiêu nhất định. Các mục tiêu này thường được cụ thể hóa bằng những chỉ tiêu kinh tế như tổng sản phẩm xã hội, tổng thu nhập quốc dân, lương thực, nhà ở, giáo dục, y tế, văn hóa, khoa học công nghệ...và được thực hiện bằng những hoạt động phát triển. Ở mức vĩ mô các hoạt động này là các chính sách, chiến lược, các chương trình và kế hoạch dài hạn về phát triển kinh tế xã hội của Đảng và Nhà nước. Ở mức vi mô là các dự án phát triển cụ thể về khai thác tài nguyên thiên nhiên, sản xuất hàng hóa, dịch vụ, xây dựng cơ sở hạ tầng... Các hoạt động này thường là nguyên nhân gây nên những sự sử dụng không hợp lí, lãng phí tài nguyên thiên nhiên, làm suy thoái chất lượng môi trường. Đây chính là các vấn đề môi trường cần phải được nghiên cứu giải quyết. Phát triển là xu thế tất yếu của mọi xã hội, là qui luật của tiến hóa, không thể ngừng hay kìm hãm sự phát triển của xã hội loài người, mà

phải tìm ra con đường phát triển thích hợp để giải quyết các mâu thuẫn giữa môi trường và phát triển. Môi trường là địa bàn, là đối tượng của phát triển. Phát triển là nguyên nhân mọi biến đổi tích cực và tiêu cực đối với môi trường.

Phát triển bền vững:

Ủy ban quốc tế về môi trường và phát triển đã định nghĩa: phát triển bền vững là cách phát triển nhằm thỏa mãn nhu cầu của thế hệ hiện tại mà không ảnh hưởng đến khả năng thỏa mãn nhu cầu của thế hệ mai sau. Khái niệm về phát triển bền vững còn mới mẻ và còn tranh cãi để hoàn thiện hơn.

Con đường đi đến phát triển bền vững không giống nhau đối với một nước đã công nghiệp hóa, một nước đang công nghiệp hóa nhanh hay một nước đang phát triển. Mỗi nước có con đường đi thích hợp cho riêng mình.

Phát triển bền vững có thể được xem là một tiến trình đòi hỏi sự tiến triển đồng thời trong mọi lĩnh vực : Kinh tế, Nhân văn (dân số, văn hóa, giáo dục, y tế, phúc lợi xã hội...), Môi trường (kỹ thuật sản xuất sạch, giảm CO₂, loại bỏ CFC, công nghệ mới ...).

1.2.8. Con người và môi trường

Vị trí độc tôn của con người trong sinh quyển:

Con người (*Homo sapiens*) là loài duy nhất của họ Người (*Hominidae*) thuộc bộ Linh trưởng (*Primates*), sản phẩm cao nhất của quá trình tiến hóa hữu cơ và trở thành một thành viên đặc biệt trong sinh quyển. Vị trí đặc biệt này được tạo nên bởi hai thuộc tính quy định bản chất của con người : Một là bản chất sinh vật, được kế thừa và phát triển hoàn hảo hơn bất kỳ một sinh vật nào; Hai là thuộc tính văn hóa, thuộc tính này không một loài sinh vật có thể có được. Hai thuộc tính này phát triển song song, biến đổi và tiến hóa theo từng giai đoạn lịch sử. Do đó tác động của con người vào môi trường được quyết định bởi hai thuộc tính này.

Những hoạt động của con người, bao gồm cả tư duy đều là những quá trình sinh lí, sinh hóa diễn ra trong các cơ quan chức năng. Những hoạt động này cũng chứa đựng thuộc tính văn hóa (lựa chọn thức ăn, phong tục tập quán...), xã hội, đặc thù riêng của loài người, đó cũng là sản phẩm của quá trình tiến hóa vật

chất hữu cơ, tiêu biểu là bộ não. Chính vì lẽ đó, con người là Thượng đế của muôn loài trong sinh quyển. Mặt khác, con người khi sinh ra đã được đặt vào cái nôi ấm áp, đầy đủ thức ăn mà thiên nhiên đã dành cho, sinh trưởng phát triển nhờ vào thiên nhiên, khai thác các dạng tài nguyên để sinh sống, phát triển, con người giai đoạn đầu này hầu như không đóng góp gì đáng kể cho quá trình phát triển của sinh quyển. Cũng như những sinh vật khác, trong hoạt động sống của mình, con người cần phải đồng hóa các yếu tố của môi trường để tạo dựng cơ thể mình, và đào thải vào môi trường những chất trao đổi như: hít thở khí trời, uống nước, khai thác thức ăn sẵn có từ thiên nhiên như muối, động thực vật trên cạn, dưới nước, khai thác nguyên vật liệu tạo dựng nơi ở. Con người đã chế tạo máy móc công cụ lao động, sinh hoạt, sử dụng năng lượng thay lực cơ bắp, mở rộng tầm nhìn vào vũ trụ. Như vậy con người là một tác nhân tiêu thụ đặc biệt, tham gia vào mọi bậc dinh dưỡng của hệ sinh thái. Nhờ vào bộ não phát triển và khả năng lao động sáng tạo, lại sống trong một cộng đồng xã hội được thông tin với nhau bằng ngôn ngữ, tin học, con người quá lạm dụng vị trí độc tôn của mình, ngày càng can thiệp thô bạo vào thiên nhiên theo hướng có lợi cho mình, dẫn đến sự suy giảm các nguồn tài nguyên, làm ô nhiễm và suy thoái môi trường.

Ảnh hưởng của yếu tố sinh thái, xã hội đến con người:

Do ảnh hưởng của lối kiếm ăn và yếu tố thức ăn, con người đã thoát thai từ động vật bốn chân, với bộ óc phát triển, hai chi trước tiến hóa thành đôi tay thần diệu và dáng đứng thẳng tạo nên hình dạng cân đối của con người. Yếu tố khí hậu, đặc biệt là chế độ nhiệt, bức xạ Mặt Trời và các phản ứng nhiệt hạch trong lòng đất đã tạo ra sự thích nghi của con người về hình thái, màu da và các phản ứng sinh lí.

Tác động của con người vào môi trường:

Cũng như mọi sinh vật, từ buổi đầu xuất hiện, con người đã tác động vào môi trường xung quanh để sống, nhưng thực ra, suốt một thời gian lịch sử lâu dài hàng triệu năm, những tác động đó chẳng đáng là bao do số lượng con người trên trái đất là quá nhỏ với một không gian thiên nhiên hết sức rộng lớn. Nhưng

càng ngày sự gia tăng dân số càng đáng kể, từ một triệu người trên Trái Đất trước công nguyên, một vạn năm sau tăng lên 5 triệu, một vạn năm sau nữa tăng lên 200 triệu và tới nay gồm 6 tỉ người, dự đoán đến năm 2020 có thể đến 7 tỉ người trên trái đất. Con người là kẻ độc tôn trên hành tinh, sinh sống ở những hệ sinh thái rất khác nhau về điều kiện tự nhiên (khí hậu, đất đai, tài nguyên, cảnh quan địa lí...) và điều kiện xã hội. Bằng tiến bộ công nghệ, con người đã tác động vào thiên nhiên làm cho hiệu lực chọn lọc tự nhiên giảm đến mức thấp nhất. Các hệ sinh thái tự nhiên chuyển dần thành hệ sinh thái nhân tạo, hoặc bị tác động của con người đến mức bất ổn định và suy thoái. Các hoạt động chính của con người làm ô nhiễm và gây tác hại đến môi trường là:

- Sự khai thác tài nguyên thiên nhiên đến cạn kiệt, bởi lẽ nó là đối tượng lao động và là cơ sở vật chất của sản xuất, làm cho các chu trình vật chất trong tự nhiên bị phá hủy, cấu trúc vật lí của sinh quyển bị thay đổi. Việc khai thác gỗ và các loại sinh vật của rừng dẫn đến sự tàn phá rừng, thay đổi cấu trúc thảm thực vật trên hành tinh. Hậu quả dẫn đến sự thay đổi chế độ và chu trình chất khí của sinh quyển, như hàm lượng CO₂ tăng, O₂ giảm, nhiệt độ không khí có xu hướng tăng, hiện tượng xói mòn và cuốn trôi đất làm cho độ màu mỡ của đất giảm, nước nguồn bị nhiễm bẩn, chế độ dòng chảy của sông ngòi bị thay đổi, các loại động vật, thực vật quý hiếm bị tàn phá, tiêu diệt dần.

Các ngành công nghiệp khai hoang, khai thác khoáng sản, dầu mỏ..., đã đưa một lượng lớn các phế thải, các chất độc hại từ trong lòng đất vào sinh quyển.

Việc xây dựng đê đập, hồ chứa để khai thác thủy năng cũng làm cản trở dòng di chuyển của cá từ hạ lưu về thượng lưu trong mùa đẻ trứng, làm thay đổi độ bền vững của đất, gây ngập lụt, thay đổi khí hậu vùng hồ.

- Việc sử dụng một lượng rất lớn hóa chất làm phân bón, thuốc trừ sâu diệt cỏ, thuốc kích thích sinh trưởng, sử dụng các hóa chất trong công nghiệp, trong quân sự, trong giao thông vận tải, trong nghiên cứu khoa học... dẫn đến việc đưa các chất thải độc hại vào không khí, nước, đất, gây nên sự ô nhiễm nghiêm trọng.

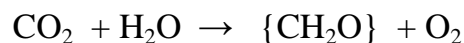
CHƯƠNG 2. HÓA HỌC MÔI TRƯỜNG KHÔNG KHÍ

2.1. THÀNH PHẦN CẤU TRÚC VÀ THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA KHÍ QUYỂN

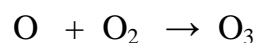
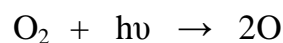
2.1.1. Sự hình thành và tiến hóa của khí quyển

Có nhiều giả thiết về sự hình thành và tiến hóa của khí quyển, song đều thống nhất là khí quyển lúc ban đầu, còn gọi là “tiền khí quyển” hoàn toàn khác so với thành phần khí quyển hiện nay, sự biến đổi, phát triển của “tiền khí quyển” để trở thành khí quyển ngày nay là rất lâu dài, trong các biến đổi đó có sự đóng góp đáng kể từ hoạt động của sinh vật.

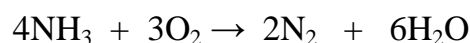
Hàng nghìn năm trước đây, núi lửa đã thải ra từ trong lòng nó khí H₂, CO₂, CO hơi nước, CH₄, NH₃ và các khí khác. Phân tử sống đơn giản đầu tiên được tạo thành trong khí quyển khử hỗn hợp này, với năng lượng cần thiết cho các quá trình, phản ứng là những sự chiếu xạ mãnh liệt bởi các tia tử ngoại, bởi các nguồn hạt nhân phóng xạ vào khí quyển. Kết quả là đã tạo thành các phân tử phức tạp như axit amin. Các phân tử sống nhận năng lượng từ quá trình lên men các chất hữu cơ sinh ra từ quá trình hóa học và quang học; chúng đã có thể sản xuất ra chất hữu cơ {CH₂O} thông qua quá trình quang hợp:



Như vậy, giai đoạn này đã xảy ra sự chuyển hóa sinh hóa dẫn đến sự hình thành khí quyển O₂; Oxi xuất hiện tạo điều kiện hình thành ozon:



Oxi đã oxy hóa amoniac để giải phóng nitơ hình thành khí quyển nitơ – oxi:



Khi này cũng có thể nói rằng khí quyển đã chuyển từ đặc tính khử sang tính oxy hóa. Tất nhiên, để có thể có tỉ lệ nitơ – oxi như hiện nay là phải trải qua một thời gian rất dài.

Một lượng oxi nhất định có thể đã được dùng để tạo ra các cơ thể sống nguyên thủy. Thực vật là nguồn sản xuất oxi đầu tiên của Trái đất nguyên thủy; Cùng với sự tăng nguồn cung cấp oxi thì các thực vật bậc cao hơn xuất hiện, phát triển; Các quá trình tương hỗ như vậy kéo dài nhiều triệu năm làm tăng đáng kể số lượng động vật tiêu thụ oxi để giữ cân bằng oxi trong khí quyển.

Thành phần hiện nay của khí quyển là hầu như giống với thành phần của khí quyển 500 triệu năm về trước... tuy nhiên vẫn còn có những sự thay đổi nhỏ do một số khí bị hấp thụ bởi đất trồng, bởi các loại đá và các cơ thể sống hoặc thoát ra ngoài vũ trụ. Chu trình của việc sử dụng và tái sinh các khí trong khí quyển là một cân bằng đáng được chú ý, cân bằng này bao gồm đất trồng, không khí, động thực vật.

2.1.2. Thành phần cấu trúc của khí quyển

Cấu trúc của khí quyển có thể chia thành hai phần: Phần trong bao gồm các tầng đối lưu, tầng bình lưu, tầng trung lưu và tầng nhiệt, ở độ cao đến khoảng 500km; Phần ngoài còn gọi là tầng điện li, ra đến vũ trụ bao la. Nói chung, chúng ta quan tâm đến 4 tầng của phần trong. Mỗi một tầng được đặc trưng bởi thành phần, các quá trình cũng như sự khác nhau về biến đổi nhiệt độ theo chiều cao. Mỗi tầng được cách nhau bởi một lớp mỏng gọi là lớp tạm dừng, đánh dấu sự nghịch chuyển của nhiệt độ, mỗi tầng có thể mô tả chi tiết như sau.

Tầng đối lưu:

Tầng đối lưu ở độ cao từ bề mặt trái đất đến 11km, tầng này chứa tới khoảng 70% khối lượng của khí quyển và hầu như toàn bộ hơi nước. Không khí trong tầng đối lưu là không đồng nhất về tỉ khối và nhiệt độ. Tỉ khối giảm theo hàm số mũ cùng với sự tăng độ cao, vì vậy càng lên cao, áp suất càng giảm; Nhiệt độ cũng giảm theo chiều cao, thay đổi từ $+40^{\circ}\text{C}$ đến -56°C , ước tính lên cao 100m thì nhiệt độ giảm $0,6^{\circ}\text{C}$. Không khí ở gần mặt đất bị đốt nóng bởi bức xạ từ trái đất, thu nhiệt, giãn nở, không ngừng bốc lên cao còn lớp không khí lạnh ở bên trên chìm xuống, mặt khác bức xạ của mặt trời xuống trái đất không đều nhau sẽ dẫn đến sự khác nhau về nhiệt độ và áp suất ở mọi nơi. Chính do sự không đồng nhất giữa các vùng cả về nhiệt độ và áp suất nên không khí trong

tầng này có sự xáo trộn mạnh mẽ các dòng hỗn hợp không khí và những đám mây hơi nước cả theo chiều thẳng đứng và chiều ngang. Các chất ô nhiễm sinh ra do hoạt động tự nhiên và nhân tạo cũng dễ dàng bị xáo trộn để pha loãng, đồng thời cũng có thể xảy ra các quá trình chuyển hóa, biến đổi. Lớp lạnh ở phần trên cùng gọi là lớp tạm dừng, phân biệt với tầng bình lưu, đánh dấu bước ngoặt thay đổi nhiệt độ, tức là nhiệt độ lại tăng theo chiều cao.

Thành phần chủ yếu ở tầng đối lưu là: N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , H_2O và vết một số nguyên tố hoặc chất khí khác. Các quá trình tự nhiên quan trọng nhất là phản ứng tổng hợp quang hóa và cố định nitơ để tổng hợp đạm của thực vật.

Tầng bình lưu:

Tầng bình lưu ở độ cao từ 11km đến 50km, trong tầng này nhiệt độ lại tăng theo chiều cao từ $-56^{\circ}C$ đến $-2^{\circ}C$. Sự tăng nhiệt độ theo chiều cao ở đây là do sự hấp thụ bức xạ tử ngoại và tỏa nhiệt của Ozon, thành phần chính của tầng bình lưu:



Điều này cũng giải thích vai trò quan trọng của tầng bình lưu đối với Trái đất. Tầng bình lưu như một tấm lá chắn bảo vệ sự sống trên Trái Đất, đồng thời phân chia khí quyển thành vùng bình lưu và đối lưu.

Không khí trong tầng bình lưu tương đối bình ổn, coi như chỉ chuyển động theo chiều ngang, chính vì vậy nếu như chất ô nhiễm bằng cách nào đó, bị đẩy lên tầng bình lưu, chúng sẽ tồn tại và sẽ có ảnh hưởng độc hại lâu dài hơn nhiều so với khi chúng ở tầng đối lưu.

Thành phần chủ yếu ở tầng bình lưu là O_3 , ngoài ra còn có N_2 , O_2 Quá trình quan trọng nhất ở tầng này là các phản ứng quang hóa.

Tầng trung lưu:

Ở độ cao từ 50km đến 85km, nhiệt độ trong tầng trung lưu lại giảm theo chiều cao từ $-2^{\circ}C$ đến $-92^{\circ}C$. Sự giảm nhiệt độ theo chiều cao ở tầng này do các chất hấp thụ tia tử ngoại có nồng độ thấp, đặc biệt là oxi, oxit nitơ bị phân li thành nguyên tử và chịu sự ion hóa sau khi hấp thụ bức xạ Mặt Trời ở vùng tử ngoại xa.

Tầng nhiệt lưu:

Tầng này từ khoảng 85km trở lên, không khí cực loãng và nhiệt độ tăng mãi theo chiều cao.

Tiếp theo đến tầng ngoài, rồi khoảng không vũ trụ.

2.1.2. Thành phần hóa học của khí quyển

Thành phần của không khí sạch, khô, coi như không ô nhiễm, được tính theo tỉ lệ phần trăm thể tích chủ yếu là Nitơ 78,90% và Oxi 20,94% và một số đơn chất, hợp chất khác được trình bày trong bảng 2.1. Môi trường không khí bao quanh con người là không khí ẩm bao gồm không khí khô, hơi nước và còn chứa nhiều bụi, kể cả các hạt lơ lửng.

Bảng 2.1. Thành phần không khí khô không bị ô nhiễm

Các chất	Công thức phân tử	Tỉ lệ theo thể tích (%)	Tổng trọng lượng trong khí quyển (triệu tấn)
Nitơ	N ₂	78,09	3.850.000.000
Oxi	O ₂	20,94	1.180.000.000
Argon	Ar	0,93	65.000.000
Carbon dioxit	CO ₂	0,032	2.500.000
Neon	Ne	18ppm	64.000
Heli	He	5,2ppm	3.700
Metan	CH ₄	13ppm	3.700
Kripton	Kr	10ppm	15.000
Hidro	H ₂	0,5ppm	180
Nitơ oxit	N ₂ O	0,25ppm	1.900
Cacbon monoxit	CO	0,10ppm	500
Ozon	O ₃	0,02ppm	200
Sunfua dioxit	SO ₂	0,001ppm	11
Nitơ dioxit	NO ₂	0,001ppm	8

(Ghi chú : ppm = parts per million: phần triệu)

2.1.3. Vai trò của khí quyển

Khí quyển là một hợp phần của các yếu tố môi trường rất cần thiết cho các hệ sinh thái. Khí quyển bao quanh Trái Đất, giữ vai trò như lá chắn bảo vệ sinh vật khỏi bị ảnh hưởng bởi các tia bức xạ Mặt Trời, tia vũ trụ.

Khí quyển đóng vai trò then chốt duy trì cân bằng nhiệt trên Trái Đất, đồng thời cũng là nơi vận chuyển nước trong chu trình thủy văn toàn cầu. Các dòng khí đối lưu cũng là các phương tiện chuyển các khí độc từ mặt đất lên không trung.

Khí quyển là nguồn CO₂ cần thiết cho quá trình quang hợp và tổng hợp các chất hữu cơ của thực vật, tạo năng suất sinh học từ năng lượng mặt trời. Oxi có trong khí quyển luôn cần thiết cho các tế bào thực hiện các quá trình sống, nếu không có O₂ các cơ thể sinh vật sẽ chết.

Khí quyển cũng là kho chứa nitơ, thông qua quá trình cố định đạm sinh học, hoặc qua các phản ứng điện hóa, nó sẽ được chuyển thành dạng amoni và nitrat cung cấp cho quá trình tổng hợp protein, một hợp phần cần thiết cho sự sống. Bên cạnh O₂, CO₂, N₂, hơi nước có ảnh hưởng đáng kể đến các quá trình trao đổi chất ở thực vật và đặc biệt là quá trình thoát hơi nước, cùng với mặt trời và gió, hơi nước tạo nên khí tượng muôn hình vạn trạng như mây, sương tuyết, mưa, mưa đá... quyết định khí hậu toàn cầu.

2.2. SỰ Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG KHÔNG KHÍ

2.2.1. Một số khái niệm

Sự ô nhiễm môi trường không khí:

Ô nhiễm không khí là hiện tượng làm cho không khí sạch thay đổi thành phần và tính chất do bất cứ nguyên nhân nào, có nguy cơ gây tác hại tới thực vật và động vật, đến các môi trường xung quanh, đến sức khỏe con người.

Quá trình gây ô nhiễm không khí xảy ra theo các bước sau :

- Chất gây ô nhiễm hay tác nhân ô nhiễm được phát sinh từ nguồn gây ô nhiễm.

- Sự phát tán, lan truyền trong khí quyển, khi này khí quyển chính là môi trường rộng lớn với nhiều yếu tố động để xảy ra nhiều quá trình hóa học, hóa lý, hóa sinh... của các chất gây ô nhiễm.

- Sự tương tác với bộ phận tiếp nhận là động thực vật, con người, các công trình xây dựng, đồ vật ...

Tác nhân ô nhiễm:

Chất gây ô nhiễm hay còn gọi tác nhân ô nhiễm là những chất gây nên sự ô nhiễm môi trường không khí. Dựa vào các tiêu chí khác nhau người ta phân loại hay gọi tên các tác nhân ô nhiễm.

Căn cứ vào nguồn gốc phát sinh chất gây ô nhiễm, người ta chia làm hai loại: Tác nhân ô nhiễm có nguồn gốc thiên nhiên và Tác nhân ô nhiễm có nguồn gốc nhân tạo.

Tác nhân ô nhiễm có nguồn gốc thiên nhiên: có thể liệt kê các loại như:

- Khí núi lửa: Núi lửa phun ra những nham thạch nóng với nhiều khói bụi giàu sunfua, ngoài ra còn metan và một số khí khác. Bụi được phun cao và lan tỏa rất xa.

- Cháy rừng: Các đám cháy này thường lan truyền nhanh, rộng có nhiều bụi và các khí.

- Bão bụi gây nên gió mạnh; Bão, mưa bào mòn đất sa mạc, đất trồng và gió thổi tung lên thành bụi. Sóng biển cũng tung hơi nước mang theo bụi muối kim loại lan truyền vào không khí.

- Các quá trình thổi rửa các xác động thực vật cũng phát thải ra nhiều khí độc như NH_3 , H_2S , CH_4 ...

Ngoài ra cũng phải kể đến các phản ứng hóa học giữa những khí tự nhiên hình thành các khí sunfua, các khí oxit nitơ, các loại muối...

Tổng lượng tác nhân ô nhiễm có nguồn gốc tự nhiên rất lớn nhưng phân bố đồng đều trên toàn thế giới, nồng độ của chúng lại không tập trung ở một vùng, nên con người và động thực vật cũng đã làm quen với tác nhân này.

Tác nhân có nguồn gốc nhân tạo:

Nguồn ô nhiễm nhân tạo rất đa dạng, chủ yếu do hoạt động công nghiệp, giao thông vận tải, đốt nhiên liệu hóa thạch, hoạt động nông nghiệp và các hoạt động khác của con người gây nên. Đó là bụi và các khí như CO, CO₂, SO_x, NO_x, hidrocarbon, các bụi kim loại nặng. Bảng 2.2 cho biết tổng lượng chất thải có nguồn gốc nhân tạo của thế giới (số liệu của năm 1992).

Bảng 2.2. Số lượng tác nhân gây ô nhiễm không khí trên toàn thế giới

Nguồn gây ô nhiễm	Tác nhân gây ô nhiễm (đơn vị triệu tấn)				
	CO ₂	Bụi	SO ₂	Hidrocarbon	NO _x
- Giao thông vận tải (ô tô, máy bay, tàu hỏa, canô, xe máy)	58,1	12	0,8	15,1	7,3
- Đốt nhiên liệu (tan, dầu, xăng, khí đốt, than, củi)	1,7	8,1	22,2	0,7	8,8
- Sản xuất công nghiệp	8,8	6,8	6,6	4,2	0,2
- Xử lí chất thải rắn	7,1	1,0	0,1	1,5	0,5
- Các hoạt động khác : Cháy rừng, đốt các sản phẩm nông nghiệp, đốt rác, xây dựng	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0

Căn cứ vào tiến trình gây ô nhiễm, các tác nhân ô nhiễm lại được chia là 2 loại là: Tác nhân ô nhiễm sơ cấp và Tác nhân ô nhiễm thứ cấp

Tác nhân ô nhiễm sơ cấp: Là những chất trực tiếp thoát ra từ các nguồn, bản chất chúng đã có đặc tính độc hại và tác động ngay đến bộ phận tiếp nhận. Ví dụ: SO₂ sinh ra khi đốt than và dầu khí, nếu con người hít phải sẽ gây tức ngực và đau đầu, ở hàm lượng lớn có thể dẫn đến tử vong.

Tác nhân ô nhiễm thứ cấp: Là những chất mới được tạo ra trong khí quyển do sự tương tác hóa học giữa các chất gây ô nhiễm sơ cấp với các chất vốn có trong khí quyển, rồi mới tác động đến bộ phận tiếp nhận. Ví dụ: mưa axit là tác nhân gây ô nhiễm thứ cấp được tạo thành bởi khí SO₂ và nước, gây ảnh hưởng tới mùa màng và công trình xây dựng.

2.2.2. Một số chất gây ô nhiễm môi trường không khí

Khí quyển là một hệ động với nhiều thành phần khí khác nhau, trong đó lại có sự trao đổi liên tục của chúng với các động, thực vật; với đại dương; với đất theo các quá trình vật lí, hóa học, sinh học, sinh hóa học.... Các chất khí mới lại có thể được sinh ra bởi các quá trình chuyển hóa ngay trong khí quyển, bởi các hoạt động sinh học, quá trình phun của các núi lửa, từ sự phân huỷ phóng xạ và các hoạt động công nghiệp, giao thông vận tải, sinh hoạt của con người. Các khí cũng có thể được loại khỏi khí quyển bởi các phản ứng hóa học, bởi hoạt động sinh học, bởi các quá trình vật lí diễn ra trong khí quyển (như sự tạo thành các hạt) bởi sự sa lắng và sự thu hút của đại dương và đất.

Thời gian lưu trung bình của một phân tử khí sau khi được đưa vào khí quyển có thể từ hàng giờ cho tới hàng triệu năm phụ thuộc vào chất khí cụ thể. Vì vậy, để đánh giá tác động gây ô nhiễm của chúng cần phải xét đến chu trình chuyển hóa của chúng từ lúc phát sinh cho tới khi bị loại khỏi khí quyển. Sau đây chúng ta xem xét một số chất chính gây ô nhiễm môi trường không khí.

2.2.2.1. Các hợp chất có chứa lưu huỳnh (S)

Các hợp chất có chứa lưu huỳnh chủ yếu có trong khí quyển là: SO_2 , SO_3 , H_2S , H_2SO_4 và các muối sunfat. Các nguồn tạo ra chúng chủ yếu là các quá trình đốt cháy các nhiên liệu hóa thạch, sự phân huỷ và đốt cháy chất hữu cơ chứa lưu huỳnh, các hoạt động của núi lửa. Các hợp chất lưu huỳnh tồn tại trong không khí một thời gian rồi sau đó lại sa lắng xuống đất hay các đại dương.

- **Khí dioxyt lưu huỳnh SO_2 , trioxit lưu huỳnh SO_3 :**

Trong khí quyển, khí sunfua dioxit (dioxyt lưu huỳnh) bị oxi hóa thành SO_3 theo quá trình hóa học hay quá trình quang hóa.

Trong điều kiện độ ẩm cao, SO_2 dễ bị các giọt nước có lẫn nhiều bụi hấp thụ thì quá trình oxi hóa hóa học diễn ra rất thuận lợi với điều kiện có mặt các chất xúc tác (thường là muối của Fe^{3+} , Mn^{2+} ,... chính chúng là thành phần của bụi). NH_3 có trong không khí cũng làm cho phản ứng tăng nhanh và làm tăng độ tan SO_2 trong giọt nước, có thể tạo ra amôni sunphát.

Còn quá trình oxi hóa quang hóa liên quan với điều kiện độ ẩm và ánh sáng. SO_2 được hoạt hóa, chuyển sang trạng thái kích hoạt, có năng lượng lớn nên tác dụng với O_2 với tốc độ nhanh thành SO_3 . Quá trình này càng nhanh khi trong khí quyển có oxit nitơ và hidrocarbon.

Sunfuatrioxit (trioxyt lưu huỳnh) được tạo ra từ SO_2 , phản ứng ngay với H_2O tạo nên H_2SO_4 kết hợp dễ dàng với các giọt nước, sinh ra dung dịch H_2SO_4 . Nếu trong khí quyển có NH_3 hay các hạt NaCl thì các hợp chất Na_2SO_4 , HCl hay $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sẽ hình thành. Như vậy, thời gian lưu của SO_3 trong khí quyển cũng chỉ được tính bằng vài ngày.

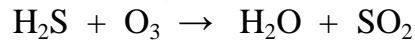
SO_2 là khí tương đối nặng nên thường ở gần mặt đất, ngang tầm sinh hoạt của con người, vì vậy là khí ô nhiễm điển hình và tác động trực tiếp đến cuộc sống. SO_2 dễ tan trong nước nên dễ phản ứng với cơ quan hô hấp của người và động vật khi xâm nhập vào cơ thể. Ở hàm lượng thấp, SO_2 làm sưng niêm mạc, ở hàm lượng cao ($> 0,5\text{mg}/\text{m}^3$) gây tức thở, ho, viêm loét đường hô hấp. Khi có mặt cả SO_2 và SO_3 sẽ gây tác động mạnh hơn, thậm chí có thể gây co thắt phế quản và dẫn đến tử vong.

SO_2 tạo nên H_2SO_4 , là thành phần chính của mưa axit, làm thiệt hại mùa màng, nhiễm độc cây trồng, giảm tuổi thọ của các sản phẩm vải, nilông, tơ nhân tạo, đồ dùng bằng da, giấy, ảnh hưởng đến chất lượng của các công trình xây dựng...

● **Khí sunfua hidro H_2S :**

Khí sunfua hidro H_2S là khí có bản chất độc, không màu, có mùi khó chịu (mùi trứng thối) được đưa vào khí quyển với những lượng rất lớn từ nguồn tự nhiên và nhân tạo. Khí H_2S xuất hiện trong khí thải của các quá trình sản xuất có sử dụng nhiên liệu hữu cơ chứa lưu huỳnh; các quá trình tinh chế dầu mỏ, tái sinh sợi hoặc chế biến thực phẩm, xử lý rác thải. Một phần H_2S phát sinh trong tự nhiên bởi quá trình thối rữa của các chất hữu cơ dưới tác dụng của vi khuẩn từ rác thải, cống rãnh, bờ biển, ao tù, hồ nước cạn, kể cả từ các hầm lò khai thác than, các vết núi lửa.

Trong không khí, 80% H_2S bị oxi hóa thành SO_2 do oxi hoặc ozon:



Theo các nghiên cứu, với nồng độ của H_2S trong môi trường không khí là một phần tỉ, khi tiếp xúc với O_3 ở nồng độ khoảng 0,05ppm và trong không khí có khoảng 15.000 hạt bụi/ cm^3 thì phản ứng diễn ra vào khoảng 2 giờ. Vì H_2S , O_2 , O_3 đều hòa tan được trong nước nên tốc độ oxi hóa H_2S trong sương mù, các giọt lỏng trong mây diễn ra rất nhanh. Như vậy sự tồn tại của H_2S trong khí quyển được tính hàng giờ.

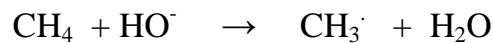
Khí sunfua hidro có thể gây độc hại như sau: ở nồng độ thấp gây nhức đầu, khó chịu; ở nồng độ cao ($> 150\text{ppm}$) gây tổn thương màng nhày của cơ quan hô hấp, viêm phổi; ở nồng độ khoảng 700ppm đến 900ppm có thể xuyên màng phổi, xâm nhập mạch máu, dẫn đến tử vong.

Đối với thực vật, H_2S làm tổn thương lá cây, rụng lá, giảm khả năng sinh trưởng.

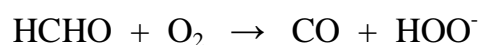
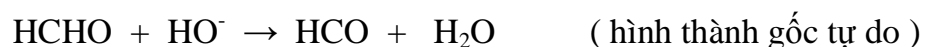
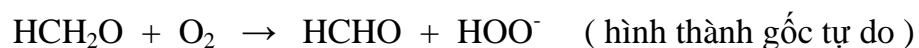
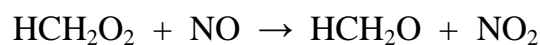
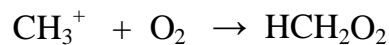
2.2.2.2. Oxyt Cacbon

•Cacbon monoxit CO:

Cacbon monoxit CO là chất khí không màu, không mùi, bản chất là khí độc. Nguồn CO nhân tạo chủ yếu được phát ra từ các quá trình cháy không hoàn toàn các nhiên liệu hóa thạch. Ngày nay, qua nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng nguồn phát sinh ra CO tự nhiên lớn gấp khoảng 10 đến 15 lần nguồn CO nhân tạo. Các nguồn phát sinh CO trong tự nhiên có thể là do sự oxi hóa metan, khởi đầu bằng phản ứng giữa metan với gốc hydroxyl HO^\cdot :



Sau đó, một chuỗi các phản ứng phức tạp khác diễn ra dẫn đến sự hình thành CO, có thể là:

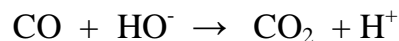


Theo các nghiên cứu, 50% lượng CO trong khí quyển sinh ra do chuỗi phản ứng của meetan. Các phản ứng này cũng giải thích sự hình thành một số gốc tự do trong khí quyển như hydroxyl HO⁻, peoxihydroxyl HOO⁻, gốc axyl HCO...

Ngoài ra, người ta đánh giá được rằng vào khoảng 10% CO lượng được tạo ra từ các đại dương và từ các quá trình đốt cháy.

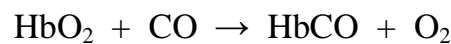
Trong tự nhiên CO bị loại trừ bởi một số quá trình như:

- Phản ứng giữa CO với gốc HO⁻ trong tầng đối lưu và bình lưu



- CO được đất hấp thụ, bị oxy hóa để trở thành dioxyt cacbon CO₂. Nguyên nhân của sự loại trừ CO này là do kết quả của sự hoạt động sinh học diễn ra trong đất.

Bản chất của CO là khí độc, nếu xâm nhập vào cơ thể, CO tác dụng với hồng cầu HbO₂ trong máu tạo hợp chất bền vững, làm giảm khả năng vận chuyển O₂ của hồng cầu đi nuôi các tế bào của cơ thể:



Ngộ độc nhẹ CO có thể để lại di chứng thiếu máu, hay quên. Ngộ độc nặng gây ngất, lên cơn co giật, liệt tay chân và có thể dẫn đến tử vong trong vòng vài ba phút khi nồng độ vượt quá 2%. Thực vật khi tiếp xúc với CO ở nồng độ cao sẽ bị rụng lá, xoắn lá, cây non có thể chết yểu.

● *Cacbon dioxit CO₂*:

CO₂ vốn có trong thành phần của không khí sạch, và sinh ra trong quá trình hô hấp của động thực vật; Xét về nguồn nhân tạo, CO₂ được phát sinh từ sự đốt cháy hoàn toàn nguyên nhiên liệu chứa cacbon, theo các số liệu thống kê, hàng năm, chỉ riêng trong quá trình chế biến và sử dụng than đá, con người đã thải vào khí quyển 2.10⁹ tấn CO₂. Trong tự nhiên, khoảng một nửa lượng CO₂ được hơi nước và thực vật hấp thụ, phần còn lại tồn lưu trong môi trường không khí.

Khí CO₂ ở nồng độ thấp không gây nguy hiểm cho người và động vật, đối với thực vật, khí CO₂ có ảnh hưởng tốt, tăng cường khả năng quang hợp nhất là

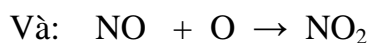
trong điều kiện khí hậu nhiệt đới nóng, ẩm. Tuy nhiên ở nồng độ cao sẽ gây nguy hại, hơn nữa khí CO₂ là một trong các khí nhà kính nên việc tăng hàm lượng CO₂ trong khí quyển sẽ gây nên sự gia tăng hiệu ứng nhà kính, gây ô nhiễm môi trường không khí.

2.2.2.3. Các hợp chất chứa nitơ

Các hợp chất chứa nitơ quan trọng trong khí quyển là N₂O, NO, NO₂, NH₃ và các muối nitrat, nitrit, và amoni.

• Các oxyt nitơ:

Các oxyt nitơ thường viết tắt là NO_x phát sinh qua các đốt cháy các nhiên liệu ở nhiệt độ cao, qua quá trình sản xuất hóa học có sử dụng nitơ. Trong tự nhiên, NO_x phát sinh từ sự oxy hóa nitơ của không khí do sấm sét, từ khí núi lửa và các quá trình phân hủy vi sinh vật. Trong các NO_x thì NO và NO₂ được coi là những chất điển hình gây ô nhiễm không khí. Các oxyt nitơ khác tồn tại trong không khí với nồng độ rất nhỏ và không gây lo ngại về ô nhiễm. Tuy nhiên phải kể đến N₂O là oxyt nitơ phổ biến nhất, nó là sản phẩm của hoạt động sinh học, trong phần trên của tầng đối lưu và tầng bình lưu, nơi có oxi nguyên tử được tạo ra do tạo ra do sự phân li quang hóa của O₃, có thể kết hợp với N₂O tạo ra NO và NO₂:



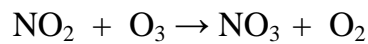
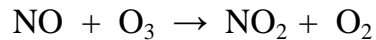
NO là khí không màu, không mùi, không tan trong nước. Khi xâm nhập vào cơ thể nó có thể tác dụng với hồng cầu trong máu, làm giảm khả năng vận chuyển oxy của máu, dẫn đến bệnh thiếu máu.

NO₂ là khí có màu nâu nhạt, mùi hắc, có tính kích thích, dễ tan trong nước. Khi xâm nhập vào cơ thể nó có thể tạo thành axit qua đường hô hấp hoặc tan vào nước bọt, vào đường tiêu hóa sau đó vào máu, gây nguy hiểm cho cơ thể.

NO_x tác dụng với hơi nước trong khí quyển, tạo thành axit HNO₃, như vậy cùng với axit H₂SO₄, là thành phần chính của mưa axit, làm thiệt hại mùa màng, nhiễm độc cây trồng, giảm tuổi thọ của các sản phẩm vải, nilông, tơ nhân

tạo, đồ dùng bằng da, giấy, ảnh hưởng đến chất lượng của các công trình xây dựng...

NO và NO₂ có vai trò nhất định trong việc hình thành khói mù quang hóa và là một trong bốn nguyên nhân chính phân hủy ozôn, gây nên nguy cơ suy giảm tầng ôzôn hiện nay.



• **Amoniac NH₃:**

Amoniac chủ yếu được tạo ra từ nguồn tự nhiên qua các quá trình phân hủy chất hữu cơ của xác động thực vật. Nguồn nhân tạo chủ yếu là từ khí thải của các nhà máy sản xuất hóa chất, phân đạm, từ các hệ thống thiết bị làm lạnh có sử dụng NH₃. Trong môi trường không khí NH₃ có thể tham gia vào các quá trình như: Hấp phụ lên các bề mặt ướt hoặc phản ứng với các chất có tính axit trong pha khí hay pha ngưng tụ tạo ra ion amoni NH₄⁺, rồi có thể bị oxihóa đến tận nitrat NO₃⁻.

NH₃ có mùi khó chịu và gây viêm đường hô hấp cho người và động vật. Khi tan vào nước, NH₃ gây nhiễm độc cá và hệ vi sinh vật nước. Thực vật bị nhiễm NH₃ ở nồng độ cao sẽ bị bệnh đốm lá; giảm tỉ lệ nảy mầm ở hạt giống.

Các muối nitrat và amoni thường không thải lên khí quyển với bất kì lượng đáng kể nào, mà chỉ sinh ra do sự chuyển hóa của NO, NO₂ và NH₃ trong khí quyển. Như vậy các oxit nitơ cuối cùng được chuyển hóa thành nitrat và tiếp đó được loại khỏi khí quyển do mưa hoặc được sa lắng khô.

2.2.2.4. Các hợp chất hữu cơ

Các hợp chất hữu cơ nói chung chiếm tỉ lệ khá lớn trong các chất gây ô nhiễm và lại gây nhiễm độc lâu dài, chúng đi vào khí quyển từ nhiều nguồn tự nhiên và nhân tạo khác nhau, nên không thể tiến hành những đo đạc cho tất cả các loại riêng rẽ, hoặc xác định tốc độ phát tán riêng rẽ của chúng được. Vì vậy khi xem xét các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm không khí thường chỉ xét tới lượng của một số loại nhất định. Những hydrocacbon có trong khí quyển ở dạng

khí (có từ 1 đến 5 cacbon) được chú ý nhiều hơn về mức độ ô nhiễm. Ngoài ra còn có các chất ở dạng hạt gồm các hidrocarbon không bay hơi.

Các hợp chất hữu cơ phát sinh chủ yếu từ quá trình đốt cháy nhiên liệu như than đá, dầu mỏ, gỗ; từ khí thải của các quá trình sản xuất của các nhà máy lọc dầu, khai thác, chế biến và vận chuyển nhiên liệu hoặc từ nhiều ngành công nghiệp có sử dụng dung môi hữu cơ hay các hợp chất hữu cơ như sơn, in, dệt nhuộm, công nghiệp dược phẩm và mỹ phẩm.

Nếu xét theo góc độ ô nhiễm không khí thì khả năng gây ô nhiễm của các hợp chất hữu cơ trong khí quyển là do các sản phẩm tạo ra từ các phản ứng hóa học của chúng, điển hình là sự tồn tại của các gốc tự do trong môi trường không khí hay hỗn hợp khói quang hóa.

2.2.2.5. Các loại bụi và sol khí

Bụi là một tập hợp nhiều hạt vật chất rắn hoặc lỏng, có kích thước nhỏ, nhờ sự vận động của không khí mà nó tồn tại phát tán trong diện rộng. Những hạt dạng keo lơ lửng có kích thước nhỏ hơn $1\mu\text{m}$ còn được gọi là sol khí. Bụi và sol khí được đặc trưng bởi thành phần hóa học và kích thước hạt. Kích thước càng nhỏ thì thời gian lưu giữ của chúng trong khí quyển càng lâu và càng có khả năng bay xa, lan rộng và xâm nhập vào mọi vị trí trong cơ thể con người và động vật. Thành phần hóa học của chúng cũng phụ thuộc nhiều vào kích thước trung bình của hạt, chủ yếu là các oxyt như SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ... và các hợp chất hữu cơ.

Bụi có kích thước từ $0,001\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$, còn gọi là bụi bay, bao gồm tro, muối, khói và các hạt chất rắn đã bị nghiền nhỏ, lơ lửng trong không khí. Loại bụi này thường gây tổn thương cơ quan hô hấp, nhất là bụi thạch anh. Bụi có kích thước lớn hơn $10\mu\text{m}$, gọi là bụi lắng, thường rơi xuống đất với tốc độ tăng dần.

Căn cứ vào tác hại của bụi, người ta chia ra làm 5 loại bụi:

- Bụi gây nhiễm độc chung : chì, thủy ngân, benzen...
- Bụi gây dị ứng, viêm mũi, hen, nổi ban : bụi bông gai, phấn hoa, bụi từ phân hóa học...

- Bụi gây ung thư : Bụi quặng, bụi phóng xạ, hợp chất crôm...
- Bụi gây nhiễm trùng : lông, tóc ...
- Bụi gây xơ phổi : bụi amiăng, bụi thạch anh.

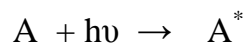
Bụi và sol khí nói chung là chất gây ô nhiễm, ngoài ra tác hại của chúng chủ yếu còn do khả năng hấp thụ hoặc tạo hợp chất với các oxyt kim loại hoặc hợp chất hữu cơ, làm nồng độ của các chất này trong khí quyển tăng rất cao, gây nhiễm độc.

2.3. PHẢN ỨNG QUANG HÓA TRONG MÔI TRƯỜNG KHÔNG KHÍ

2.3.1. Khái niệm về phản ứng quang hóa trong khí quyển

Phản ứng quang hóa hay quá trình quang hóa được hiểu là hàng loạt những phản ứng hóa học xảy ra, trong đó năng lượng cần thiết cho phản ứng là năng lượng mặt trời (bức xạ điện từ).

Có thể nói một phản ứng quang hóa được chia làm hai giai đoạn, giai đoạn một là giai đoạn khơi mào, chất tham gia phản ứng hấp thụ bức xạ điện từ (một photon) thích hợp, chuyển lên trạng thái kích hoạt, là trạng thái có khả năng tham gia phản ứng mạnh mẽ, có thể biểu diễn :



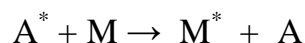
Trong đó A^* chỉ trạng thái kích hoạt của A. A có thể là nguyên tử, phân tử hay ion, còn A^* có thể coi như một hình thái hóa học hoàn toàn mới so với A

Giai đoạn hai là khi A^* tham gia vào các phản ứng tiếp theo, có thể kể đến một số loại phản ứng như sau :

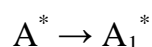
- *Phản ứng tỏa nhiệt:* $A^* \rightarrow A + E$ với E là năng lượng giải phóng

- *Phản ứng phát huỳnh quang (phát xạ):* $A^* \rightarrow A + h\nu$

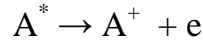
- *Phản ứng khử hoạt tính do va chạm:* Năng lượng của phân tử bị kích hoạt do phản ứng quang hóa được chuyển cho phân tử khác, làm cho chúng trở thành kích hoạt, gọi là phản ứng trao đổi năng lượng liên phân tử:



Ngoài ra, năng lượng còn có thể trao đổi ngay trong phân tử, làm biến đổi phân tử từ trạng thái kích hoạt này sang trạng thái kích hoạt khác:



- *Phản ứng ion hóa*: Nếu năng lượng do photon cung cấp đủ lớn, thì các electron không những chỉ bị đẩy lên trạng thái có năng lượng cao hơn mà còn bị đẩy ra ngoài phạm vi ảnh hưởng của liên kết hóa học của phân tử, trở thành các electron tự do và biến nguyên tử hay phân tử đó thành ion dương.



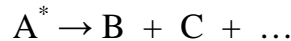
- *Phản ứng hóa học*: Các phân tử bị kích hoạt là những chất có hoạt tính hóa học rất cao, rất dễ tham gia vào các phản ứng hóa học tạo thành những hợp chất mới trong khí quyển, khi này gọi là các phản ứng quang hóa học. Đây là những phản ứng quan trọng nhất trong khí quyển và lại có thể chia thành các loại phản ứng như sau:

Liên kết quang hóa: Khi các phân tử kích hoạt liên kết với các phân tử khác mà nó gặp, tạo ra hợp chất mới mà không cần điều kiện nhiệt độ, áp suất:



Ví dụ: NO_2^* kích hoạt liên kết với các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi tạo nên các hợp chất nitro rất độc mà ở điều kiện bình thường không tạo ra được.

Phân li quang hóa: Khi các phân tử kích hoạt có năng lượng lớn hơn năng lượng liên kết hóa học nhiều, sẽ bị phân li thành các hợp chất mới



Ví dụ: NO_2^* kích hoạt phân li tạo ra oxyt NO và oxy O nguyên tử có tính oxyhóa rất mạnh, sẽ tiếp tục tác dụng với chất khác.

Đồng phân tự phát: Năng lượng dư trong các phân tử kích hoạt có thể làm thay đổi các liên kết trong phân tử, tạo ra đồng phân.

Đặc điểm quan trọng của phản ứng quang hóa là có tính chọn lọc, vì quá trình hấp thụ năng lượng của photon chỉ xảy ra với những phân tử nhất định thích hợp có khả năng hấp thụ, cũng như mỗi photon chỉ có khả năng kích thích những phân tử có cấu tạo nhất định phù hợp với nó.

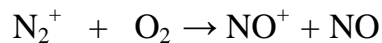
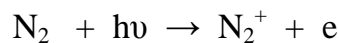
Nói chung phản ứng quang hóa ở hạ tầng khí quyển bị hạn chế, bởi lẽ không có một bức xạ nào với bước sóng nhỏ hơn 290nm (bức xạ tử ngoại) đi tới được tầng đối lưu do Ozon và một số chất trong tầng bình lưu hầu như đã hấp thụ tất cả bức xạ có bước sóng nhỏ hơn 290nm. Vì vậy, về mặt ô nhiễm

không khí mà nói, những chất hấp thụ được chú ý đến là những chất hấp thụ bức xạ điện từ có bước sóng trong khoảng từ 300nm đến 800nm.

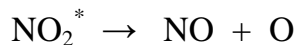
Các phản ứng quang hóa có vai trò quan trọng trong việc hình thành các chất gây ô nhiễm không khí, vì những sản phẩm của chúng (chủ yếu là các gốc tự do) có khả năng khơi mào hoặc tham gia vào một số lớn các phản ứng khác liên quan đến sự chuyển hóa của các chất ô nhiễm sơ cấp thành chất ô nhiễm thứ cấp. Trong số các chất ô nhiễm sơ cấp như NO, CO, NO₂, SO₂, hydrocacbon,... thì chỉ có NO₂ là chất hấp thụ chính các bức xạ có bước sóng phổ biến trong vùng hạ tầng khí quyển. Sau đây chúng ta xét một số phản ứng quang hóa điển hình gây nên sự ô nhiễm môi trường không khí.

2.3.2. Các phản ứng quang hóa của oxit nitơ trong khí quyển

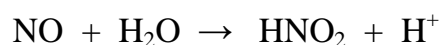
Nitơ là thành phần chính trong khí quyển, phân tử N₂ có năng lượng liên kết khá lớn, là 942kJ/mol nên quá trình phân ly quang hóa của N₂ đòi hỏi các photon có bước sóng nhỏ hơn 169nm, có nghĩa là chỉ có thể xảy ra ở tầng bình lưu. Với photon có bước sóng nhỏ hơn 169nm, phản ứng quang hóa của N₂ có thể xảy ra như sau:



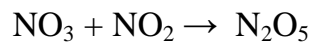
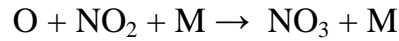
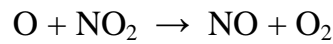
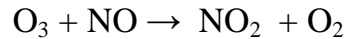
NO, NO₂ giữ vai trò quan trọng về hóa học của sự ô nhiễm môi trường không khí. NO₂ rất bền với phản ứng quang hóa, chỉ với photon có bước sóng nhỏ hơn 430nm mới tạo thành NO₂^{*} kích hoạt. Ở bước sóng nhỏ hơn 398nm, NO₂ bị phân ly quang hóa tạo ra NO và O:



NO và O tiếp tục tham gia vào quá trình phân hủy ozôn, NO cũng có thể tiếp tục phản ứng với gốc OH[·] trong nước mưa, tạo thành axit, rơi xuống tầng đối lưu theo các phản ứng:



Đây cũng là những quá trình có vai trò làm giảm tạm thời lượng oxyt NO trong khí quyển. Một số phản ứng khác có thể được xảy ra như sau:

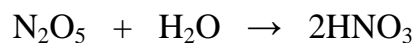


Nhiều nghiên cứu đã cho thấy, nếu trong không khí có NO₂ thì sự oxi hóa SO₂ thành sunfat xảy ra rất dễ dàng; và chỉ cần một lượng nhỏ NO₂* kích hoạt cũng đủ để khởi động chuỗi các phản phức tạp sinh sản ra hỗn hợp khói mù quang hóa.

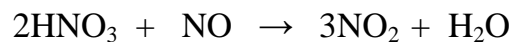
2.3.3. Các phản ứng cộng trong hệ NO_x, H₂O, CO và không khí

Một trong các đặc trưng của khí quyển vùng thành phố là có chứa nhiều oxyt nitơ lượng lớn ozon, sự có mặt của chúng thúc đẩy một loạt các phản ứng khác.

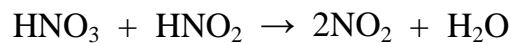
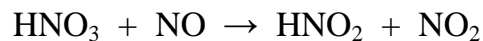
Khi có mặt H₂O, N₂O₅ bị thủy phân tạo ra axit nitrit:



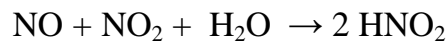
HNO₃ có thể oxi hóa NO:



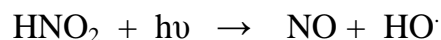
Các phản ứng sau cũng có thể xảy ra:



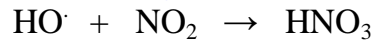
Axit nitơ được tạo ra theo phản ứng:



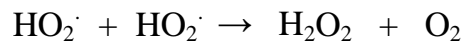
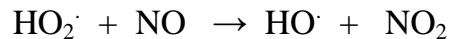
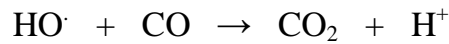
Axit nitơ hấp thụ bức xạ và thực hiện phản ứng phân li quang hóa với tốc độ khoảng 1/10 tốc độ phản ứng phân li quang hóa của NO₂ :



Phản ứng phân li quang hóa của HNO₂ rất quan trọng vì nó tạo ra gốc tự do hydroxyl HO· có hoạt tính cao, có tác dụng khơi mào cho một loạt các phản ứng khác, ví dụ :



Các nhà nghiên cứu về hóa học vũ trụ cũng phát hiện rằng nitơ oxit NO dưới tác dụng của tia bức xạ và sự có mặt một lượng lớn cacbon monooxit CO sẽ bị oxi hóa hoàn toàn thành NO₂. Quá trình này lại hình thành gốc tự do mới là hidroperoxyl HO₂· hoặc hydroxyl HO·. Các phản ứng diễn ra như sau :



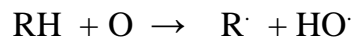
2.3.4. Các phản ứng quang hóa của các hydrocacbon trong khí quyển

Việc giải thích cơ chế của các phản ứng giữa các chất oxi hóa và hydrocacbon (tạo các chất ô nhiễm thứ cấp) rất phức tạp, có nhiều quan điểm khác nhau. Nói chung phản ứng có xảy ra được hay không; tốc độ như thế nào; thời gian tồn tại của các sản phẩm tạo thành phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố...

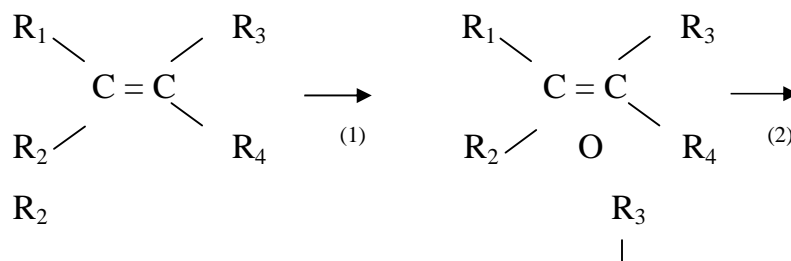
Các phản ứng của chính thường xảy ra với ba loại hydrocacbon phổ biến nhất là parafin, olefin và hydrocacbon thơm với O, HO· và O₃, được coi là những chất oxi hóa quang trọng nhất trong khí quyển.

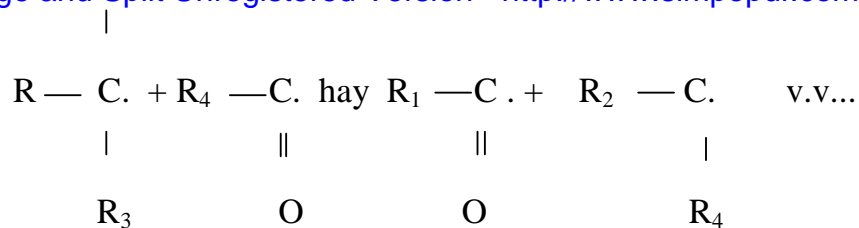
Các phản ứng với oxi nguyên tử O: Các nguyên tử oxi được tạo ra chủ yếu do phản ứng phân li quang hóa của NO₂. Oxi nguyên tử phản ứng nhanh với olefin nhưng lại chậm với anken và aren.

- Khi oxi nguyên tử tác dụng với parafin sẽ giải phóng gốc ankyl và gốc HO·



- Khi oxi nguyên tử tác dụng với olefin tạo ra một epoxit ở trạng thái kích hoạt, epoxit này lại phân hủy thành hai gốc là ankyl và axyl :

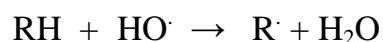




- Với các aren: hiện nay cơ chế phản ứng của nguyên tử oxi với các aren còn chưa rõ.

Các phản ứng oxi hóa của gốc hydroxyl: Các gốc hydroxyl đi vào khí quyển do sự phân li quang hóa HNO_2 và từ các phản ứng với các gốc tự do.

Các phản ứng của gốc tự do $\text{HO}\cdot$ với các hydrocacbon cũng tương tự như các phản ứng của oxi nguyên tử với hydrocacbon, tuy nhiên thường nhanh hơn rất nhiều, tạo ra gốc ankyt và nước.

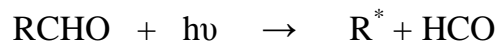


Tốc độ phản ứng của một parafin thường tăng theo số nguyên tử hydro có trong phân tử, đặc biệt nguyên tử hydro ở carbon bậc 2 và 3.

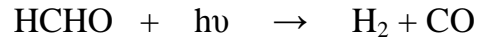
Các phản ứng oxi hóa của ozon O_3 : Trong khí quyển, ozon bắt đầu được tạo ra với lượng đáng kể khi nồng độ NO_2 đạt tới khoảng 25 lần nồng độ NO . Ozon là chất oxi hóa không mạnh bằng oxi nguyên tử hay $\text{HO}\cdot$, nhưng với nồng độ bằng hay lớn hơn 0,25ppm thì phản ứng giữa O_3 và olefin diễn ra với tốc độ đáng kể. Những trường hợp này vẫn thường có ở trong không khí ô nhiễm.

Phản ứng quang hóa của các hydrocacbon chứa oxi trong không khí cũng là một nguồn lớn tạo ra nhiều chất ô nhiễm thứ cấp. Trong khí thải của các động cơ chạy xăng có các andehit và xeton, lượng chất hữu cơ này chiếm 1,5% tổng các hydrocacbon của khí thải. Bởi vậy, các hydrocacbon có chứa oxi trong khí quyển có thể tham gia phản ứng oxi hóa và tạo ra nhiều gốc tự do. Một số phản ứng có thể liệt kê như sau:

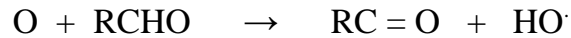
- Phản ứng phản ứng phân li quang hóa của andehit: các andehit bị quang phân dưới tác dụng các bức xạ mặt trời ở các bước sóng lớn hơn 300nm, phản ứng gãy mạch, tạo gốc ankyt tự do ở trạng thái kích hoạt.



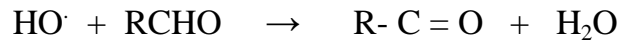
Tốc độ phản ứng quang phân này bằng 1% tốc độ quang phân NO₂. Ví dụ đối với fomandehit, ta có phản ứng :



- Phản ứng oxi hóa andehit bằng nguyên tử oxi tạo ra 2 gốc tự do là axyl và HO·



- Phản ứng oxi hóa andehit bằng gốc hydroxyl HO· sẽ tạo ra gốc axyl



Phản ứng diễn ra với tốc độ khá nhanh nên phản ứng được coi như là một quá trình quan trọng để loại andehit ra khỏi khí quyển.

Như vậy từ các phản ứng trên trong khí quyển thường tồn tại ba loại gốc hữu cơ tự do là gốc ankyl R·, gốc axyl R-C=O và gốc ankoxy RO·. Các gốc này có hoạt tính cao nên có thể kết hợp ngay với oxi phân tử tạo các gốc peoxi :

ROO· : gốc peoxiankyl

RCOO· : gốc peoxiaxyl
 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$

tiếp tục tạo ra gốc axylat R - $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{CO}\cdot \\ \text{O} \end{array}$



2.3.5. Khói mù quang hóa (photochemical smog)

Khói quang hóa là hỗn hợp gồm các chất phản ứng và các sản phẩm phản ứng sinh ra khi các hidrocarbon, các oxit nitơ cùng có mặt trong khí quyển dưới tác dụng của bức xạ Mặt trời.

Cơ chế của sự tạo thành khói quang hóa diễn ra trong một hệ hết sức phức tạp và phụ thuộc vào nhiều yếu tố như khí hậu, các nguồn phát tán chất ô nhiễm, cơ chế các phản ứng hóa học. Có thể bao gồm các quá trình phản ứng sau:

- Các hidrocarbon hoạt tính tương tác với O₃ thành gốc RCH₂·
- Gốc RCH₂· tương tác với O₂, tạo thành gốc tự do RCH₂O₂·

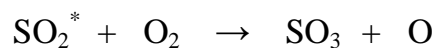
- Gốc $\text{RCH}_2\text{O}_2\cdot$ tương tác với NO tạo ra NO_2 và gốc tự do $\text{RCH}_2\text{O}\cdot$
- Gốc $\text{RCH}_2\text{O}\cdot$ tương tác với O_2 tạo thành andehit bền RCHO và gốc $\text{HOO}\cdot$
- $\text{HOO}\cdot$ tương tác với NO khác cho ra NO_2 và $\text{HO}\cdot$
- $\text{HO}\cdot$ cực kì hoạt động và phản ứng nhanh với các hidrocarbon bền RCH_3 tạo ra H_2O và gốc $\text{RCH}_2\cdot$; đồng thời hoàn chỉnh chu trình chuyển hóa. Trong một chu trình tạo ra 2 phân tử NO_2 , một phân tử RCHO và tái tạo gốc $\text{RCH}_2\cdot$ để lại bắt đầu chu trình mới và cứ như thế tiếp tục.
- Andehit RCHO vừa phát sinh lại khởi đầu cho một chuỗi phản ứng khác bằng cách tương tác với gốc $\text{HO}\cdot$ dẫn tới sự tạo thành gốc axyl $\text{R}-\text{C}=\text{O}$, rồi gốc này phản ứng ngay với O_2 cho gốc peoxiaxyl để tạo ra peoxiaxyl nitrat (PAN). PAN thường được coi là thành phần chính của khói mù quang hóa, là chất rất độc.

Khói quang hóa là loại khói mang tính chất oxi hóa rất cao, có màu nâu, gây tác hại cho mắt và phổi, phá hoại đời sống thực vật....

Để giảm hiện tượng tạo thành khói mù quang hóa, chủ yếu chúng ta phải khống chế sự thải NO_x và hidrocarbon vào khí quyển.

2.3.6. Phản ứng quang hóa của SO_2

Khi không khí tiếp xúc với bức xạ Mặt Trời, SO_2 được hoạt hóa bởi bức xạ trong hạ tầng khí quyển, kết quả dẫn tới một chuỗi các phản ứng kế tiếp liên quan đến các phân tử SO_2 kích hoạt. Photon phù hợp để kích hoạt các phân tử SO_2 có bước sóng λ khoảng từ 290 đến 400nm. Khi trong không khí có N_2 , O_2 , CO , CO_2 và CH_4 thì tốc độ các phản ứng gần giống nhau; Còn khí có H_2O , O_3 thì hằng số vận tốc tương ứng lớn hơn nhiều. Nhiều nghiên cứu cho thấy phản ứng quan trọng tiếp theo là sự oxy hóa tạo thành SO_3 và O nguyên tử:



Khi có mặt hidrocarbon và các oxit nitơ thì tốc độ chuyển hóa SO_2 thành SO_3 tăng rõ rệt. Ngoài ra, sự oxi hóa SO_2 trong các hệ này thường kèm theo sự tạo thành sol khí.

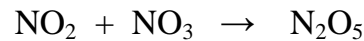
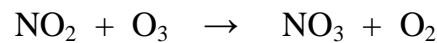
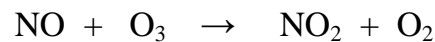
2.4. Hóa học của các hiện tượng ô nhiễm môi trường không khí

Sự ô nhiễm môi trường không khí ảnh hưởng rất lớn đến thời tiết, khí hậu toàn cầu, gây nên những biến động trong khí quyển, tác động trực tiếp đến đời sống động thực vật, sức khỏe và tuổi thọ con người, đến đời sống xã hội kinh tế, văn hóa của con người. Sau đây chúng ta xét một số hiện tượng cụ thể.

2.4.1. Mưa axit

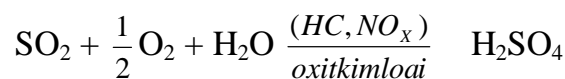
Mưa thường được coi là quá trình tự làm sạch phổ biến nhất của môi trường không khí, nhờ mưa mà bụi và các chất gây ô nhiễm có thể được loại ra khỏi khí quyển. Nước mưa hòa tan một phần CO₂ của khí quyển nên có môi trường axit yếu với pH khoảng 6 – 6.5, đây là hiện tượng mưa tự nhiên. Tuy nhiên, khi pH của nước mưa giảm xuống nhỏ hơn 5, chúng ta gọi là mưa axit, nguyên nhân chủ yếu như sau:

Một lượng lớn NO_x và SO_x đi vào khí quyển sẽ chuyển hóa thành axit HNO₃ và axit H₂SO₄ theo cơ chế của các phản ứng hóa học và quang hóa học :



HNO₃ được tách ra dưới dạng axit hoặc dạng muối nitrat nếu phản ứng với bazơ có sẵn ở dạng hấp thụ trong các hạt bụi hoặc sol khí (NH₃, vôi...)

SO₂ cũng chuyển thành axit H₂SO₄ với phản ứng trong các giọt nước. Sự có mặt của hydrocacbon, NO_x, làm tăng tốc độ của quá trình quang hóa oxi hóa SO₂ để hình thành axit H₂SO₄. Hoặc nếu trong các giọt nước có chứa ion Mn(II), Fe(II), Cu(II) thì chúng sẽ xúc tác cho phản ứng oxi hóa SO₂. Quá trình được biểu diễn như sau :



HNO₃ và H₂SO₄ cùng với HCl (thoát ra từ các nguồn tự nhiên và hoạt động của con người) tạo nên sự ngưng tụ axit, là nguyên nhân chính của mưa

axit. Mưa axit gây ra sự phá hủy các công trình xây dựng, các tượng đài làm từ cẩm thạch, đá vôi, đá phiến... Những vật liệu này trở nên thủng lỗ chỗ và yếu đi về mặt cơ học vì các muối sunfat dễ tan nên tan dần và có thể tách ra theo nước mưa.



Mưa axit phá hủy cây cối, làm đình trệ sự phát triển rừng. Dưới ảnh hưởng của mưa axit, đất bị axit hóa, tạo điều kiện cho một số kim loại nặng ở dạng không tan như nhôm, cadimi, chì... chuyển thành dạng tan sẽ đi vào dung dịch đất, gây nhiễm độc cho cây trồng, rồi theo dây chuyền thức ăn đi vào cơ thể của người và động vật, hoặc hoặc bị rửa trôi vào môi trường nước.

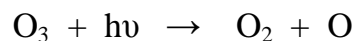
Mưa axit làm thay đổi môi trường nước, ảnh hưởng tới các hệ thủy sinh, khi pH giảm xuống nhỏ hơn 4 có thể làm chết cá và trứng cá.

Các số liệu về phân tích nước mưa axit thay đổi tùy thuộc vào thời gian và vị trí lấy mẫu. Tuy nhiên, khuynh hướng chung sẽ là H_2SO_4 đóng góp phần chính, sau đó là HNO_3 , còn HCl có tỉ lệ thấp hơn nhiều.

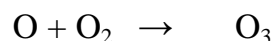
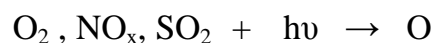
2.4.2. Sự suy giảm tầng ozon

Ozon O_3 là thành phần chính của tầng bình lưu, khoảng 90% O_3 tập trung ở độ cao 19-23km so với mặt đất, nên chúng ta thường gọi là tầng ôzon. Ozon là khí không màu, có tính oxy hóa cao, có mùi hắc.

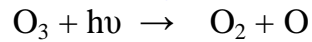
Ozon có chức năng bảo vệ sinh quyển do khả năng hấp thụ bức xạ tử ngoại và tỏa nhiệt của phân tử O_3 , rồi lại được tái tạo lại thể hiện qua các phản ứng:



Sự tạo thành ozon có thể lí giải là từ các quá trình phân li quang hóa của O_2 , NO_x , SO_2 , tạo ra oxy nguyên tử; sau đó các nguyên tử này lại tiếp tục hóa hợp với phân tử oxy để hình thành phân tử ozon:



Ozôn lập tức hấp thụ bức xạ tử ngoại và phân hủy:



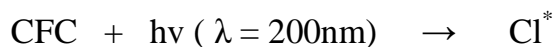
Như vậy, khí ozon luôn luôn phân hủy và tái tạo một cách tự nhiên, hình thành cân bằng động, cân bằng này tồn tại ổn định, đó chính là cơ chế tự nhiên để bảo vệ sinh quyển.

Trong những năm gần đây hàm lượng khí ozon dần suy giảm, ước tính mức suy giảm trung bình toàn cầu là 5% và sự suy giảm này ngày càng tăng do sự phân hủy ozôn vượt quá khả năng tái tạo lại.

Cơ chế quá trình phân hủy O_3 vẫn đang được nghiên cứu, có nhiều quan điểm khác nhau, tuy nhiên hầu như đều cho rằng phân tử ozon bị phân hủy chủ yếu do 4 tác nhân cơ bản là các nguyên tử oxi O ; các gốc hydroxyl hoạt động HO^* ; các oxit nitơ NO_x và các hợp chất clo:

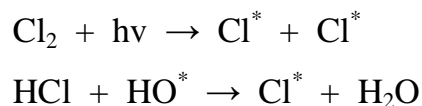
1. $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$
2. $\text{O}_3 + \text{HO}^* \rightarrow \text{O}_2 + \text{HOO}^*$
 $\text{HOO}^* + \text{O} \rightarrow \text{HO}^* + \text{O}_2$
3. $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
 $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$
4. $\text{Cl}^* + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO}^* + \text{O}_2$
 $\text{ClO}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}^* + \text{O}_2$

Các nguồn sinh ra Cl^* chủ yếu là do các hợp chất CFC như CCl_2F_2 , CCl_3F , ... được dùng như là chất làm lạnh, chất chữa cháy, dung môi trong mỹ phẩm... chúng trơ ở tầng đối lưu, nhưng khi được khuếch tán chậm lên tầng bình lưu, dưới tác dụng của bức xạ tử ngoại ($\lambda < 200\text{nm}$) sẽ sinh ở các gốc Cl^*

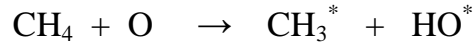


Một gốc Cl^* có thể phân huỷ hàng nghìn phân tử ozon trước khi hóa hợp thành chất khác.

Núi lửa thải ra Cl_2 và HCl thẳng vào tầng bình lưu dưới tác dụng của tia tử ngoại ($\lambda = 300\text{nm} \div 400\text{nm}$) tạo thành Cl còn HCl thì tác dụng với các gốc HO^* có sẵn trong tầng bình lưu cũng tạo ra Cl^* :



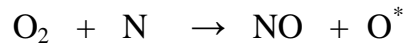
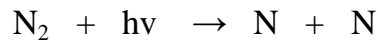
HO^* hình thành do quá trình quang hóa oxi hóa metan



N_2O được sinh sản ra trong quá trình phân hủy sinh học tự nhiên của các hợp chất nitrat, rồi xâm nhập chậm chạp vào tầng bình lưu, ở đó nó bị oxi hóa thành NO khi kết hợp với oxi nguyên tử ở độ cao dưới 30km:



Ở độ cao trên 30km thì lại do phản ứng quang hóa của nitơ phân tử:



Các máy bay bay ở độ cao lớn cũng thải ra rất nhiều khí NO_x .

Ở nồng độ lớn, ozôn là chất ô nhiễm, tác động xấu đến năng suất cây trồng. Đối với con người hàm lượng ôzon an toàn là không vượt quá 0,05ppm. Tầng ozôn bị phá hủy sẽ làm cho một lượng lớn bức xạ tử ngoại đi xuống Trái Đất, sẽ làm tổn hại đến đời sống của con người và động thực vật. Bức xạ tử ngoại đi xuống Trái Đất sẽ xúc tác mạnh các quá trình quang hóa ở các tầng khí quyển thấp hơn, làm tăng hiện tượng mưa axit, tạo thành khói quang hóa; tăng nhiều bệnh về đường hô hấp...

2.4.3. Hiệu ứng nhà kính (Green house effect)

Trái đất là hành tinh duy nhất có sự sống là do có lớp khí quyển bao quanh. Lớp không khí này đảm bảo sự cân bằng nhiệt giữa nguồn năng lượng đến từ Mặt Trời và nguồn nhiệt phản xạ từ Trái Đất, làm cho nhiệt độ trung bình trên Trái Đất khoảng $+15^\circ\text{C}$, hiện tượng này gọi là Hiệu ứng nhà kính tự nhiên. Người ta ước tính nếu không có hiệu ứng này thì nhiệt độ trung bình trên Trái Đất sẽ là -18°C , không thể tồn tại sự sống. Hiệu ứng nhà kính tự nhiên có ý nghĩa vô cùng to lớn đối với Trái đất, nó duy trì nhiệt độ thích hợp cho sự sống và cân bằng sinh thái; bảo đảm hoạt động cho các vòng tuần hoàn trong tự nhiên.

Như vậy có thể nói rằng: Hiệu ứng nhà kính coi khí quyển bao quanh Trái Đất như một lớp kính, để đến được bề mặt Trái Đất, năng lượng Mặt Trời ở dạng bức xạ sóng ngắn, phải đi qua một lớp không khí dày (như lớp kính). Một

phần năng lượng Mặt Trời được giữ lại nhờ các quá trình tự nhiên như lý học, hóa học, sinh học, hóa sinh học..., một phần được phản xạ về Vũ trụ dưới dạng bức xạ nhiệt. Các khí có khả năng hấp thụ các tia nhiệt gọi là khí nhà kính, chủ yếu là CO₂, hơi nước, ngoài ra một số khí khác như CH₄, CFC, O₃, N₂O cũng có khả năng này. Nói cách khác, lớp khí CO₂, hơi nước bao quanh Trái đất có tác dụng tương tự như lớp kính giữ nhiệt của nhà kính trồng rau xanh mùa đông, chỉ khác là nó có quy mô toàn cầu cho nên hiện tượng này gọi là *Green house effect* hay *hiệu ứng nhà kính*.

Trong thời gian qua, các hoạt động nhân tạo đã thải vào khí quyển một lượng rất lớn các khí ô nhiễm, làm thay đổi thành phần của khí quyển, tăng hàm lượng các khí nhà kính, dẫn đến sự gia tăng quá mức hiệu ứng nhà kính. Cụ thể là năng lượng mặt trời đến Trái Đất thì không đổi còn năng lượng phản xạ từ Trái Đất lại bị chuyển dịch về phía giữ nhiệt do sự tăng quá mức các khí nhà kính, làm tăng nhiệt độ của Trái Đất trên quy mô toàn cầu.

Trong các nguyên nhân của sự gia tăng quá mức hiệu ứng nhà kính thì khí CO₂ là đóng vai trò chủ yếu. Người ta ước tính hằng năm con người đưa vào khí quyển khoảng $2,5 \cdot 10^{13}$ tấn CO₂, tuy nhiên khoảng một nửa số đó đã được thực vật và đại dương hấp thụ, phần còn lại sẽ lưu tồn trong khí quyển, chủ yếu ở tầng đối lưu. Hiện nay nhu cầu sử dụng năng lượng tăng, cũng như các hoạt động sản xuất công nghiệp khác, làm cho lượng khí CO₂ thải vào khí quyển càng nhiều, mặt khác diện tích rừng lại giảm mạnh, làm cho lượng khí CO₂ càng tăng. Các hoạt động sản xuất tăng mạnh trên toàn cầu nên hàm lượng các khí nhà kính nhân tạo khác như CH₄, CFC, O₃, N₂O tăng lên lên rất nhiều, góp phần vào sự gia tăng hiệu ứng nhà kính.

Nhiều nghiên cứu cho thấy tỉ lệ ảnh hưởng đến sự gia tăng hiệu ứng nhà kính của các khí nhà kính tự nhiên và nhân tạo như sau: CO₂: 50%; CFC: 17%; CH₄: 13%; O₃: 7%; N₂O: 5%. Trong đó CO₂ và hơi nước tập trung ở tầng đối lưu, các khí còn lại chủ yếu ở tầng bình lưu.

Các ảnh hưởng của sự gia tăng hiệu ứng nhà kính rất phức tạp và tác động tương hỗ lẫn nhau gây nên sự thay đổi đối với môi trường sinh thái tự nhiên và xã hội.

Nhiệt độ Trái Đất tăng lên sẽ là nguyên nhân làm tan lớp băng ở Bắc cực và Nam cực, làm cho mực nước biển dâng cao. Nước biển dâng lên thì các làng mạc, thành phố ở các vùng đồng bằng thấp ở ven bờ biển sẽ bị chìm dưới nước biển, nhiều vùng đất đai màu mỡ ven biển sẽ bị ngập nước và mặn hóa. Theo dự đoán của các nhà khoa học thì nếu nồng độ CO₂ trong khí quyển tăng gấp đôi hiện nay thì nhiệt độ trung bình của Trái Đất tăng lên khoảng 3,6⁰C và trong vòng 30 năm tới nếu không ngăn chặn được sự gia tăng hiệu ứng nhà kính liên tục này thì mực nước biển tăng lên khoảng 1,5 - 3,5m.

Nhiệt độ tăng sẽ dẫn đến sự tăng tốc độ bốc hơi nước, dẫn đến những thay đổi trong tuần hoàn gió, ảnh hưởng đến lượng mưa trên toàn cầu, sẽ tác động đến hệ thực vật, ảnh hưởng đến năng suất cây trồng, cũng chính là một trong các nguyên nhân của hiện tượng Elnino.

Nhiệt độ bề mặt Trái đất tăng, làm tăng các quá trình chuyển hóa sinh học, gây nên sự mất cân bằng về lượng và chất trong cơ thể sống, tăng thêm bệnh tật cho con người và động vật. Nhiệt độ tăng sẽ làm tăng tốc độ của nhiều quá trình hóa học, làm thay đổi cân bằng tự nhiên, giảm tuổi thọ của các công trình kiến trúc; xây dựng.

Chương 3. HÓA HỌC MÔI TRƯỜNG NƯỚC

3.1. VAI TRÒ CỦA NƯỚC. VÒNG TUẦN HOÀN CỦA NƯỚC

3.1.1. Vai trò của nước

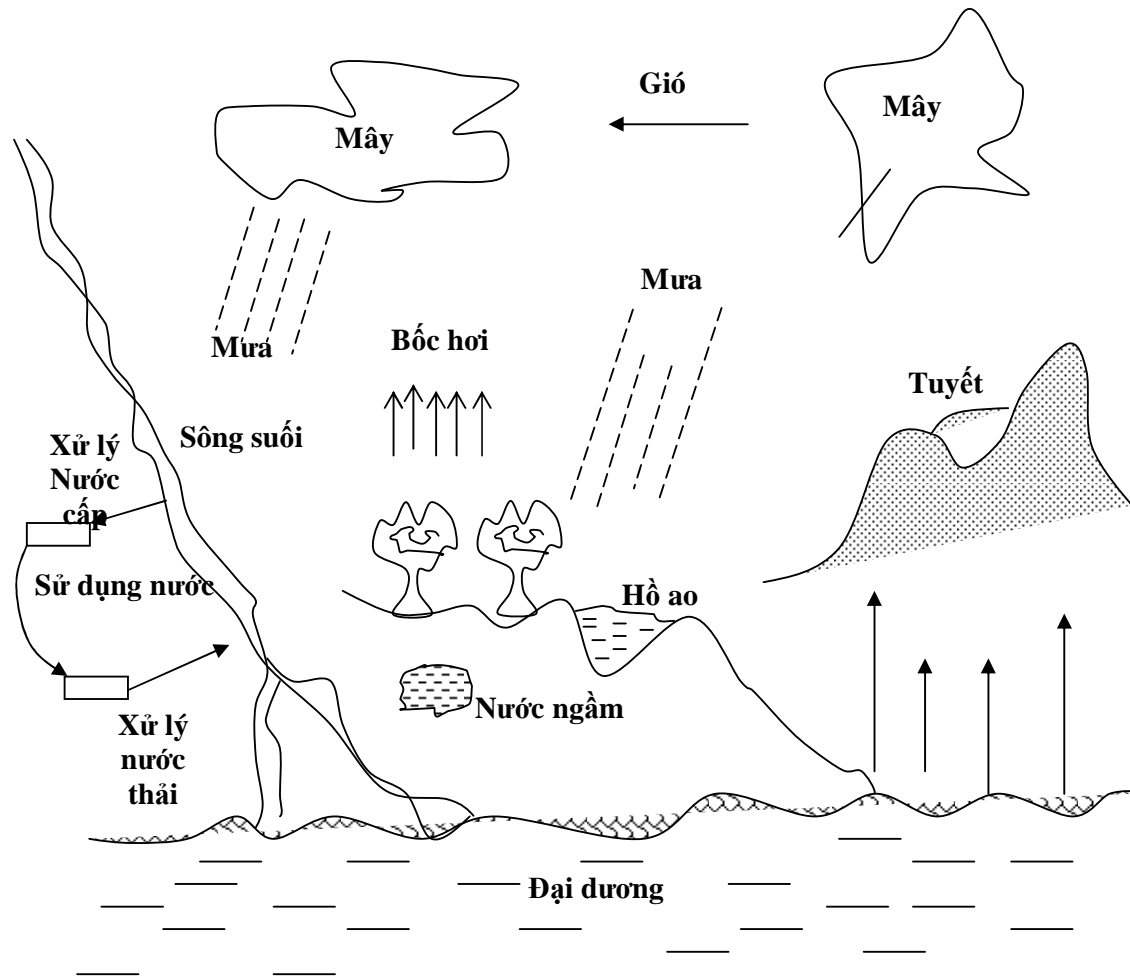
Nước rất cần thiết cho sự sống, có thể nói, ở đâu có nước là ở đó có sự sống và ngược lại. Con người cần mỗi ngày 1,83 lít nước để ăn, uống. Nước giúp cho con người, động thực vật trao đổi vận chuyển thức ăn, tham gia vào các phản ứng sinh hóa học và các mối liên kết, cấu tạo trong cơ thể. Cuộc sống ngày càng phát triển, nhu cầu nước sinh hoạt cho mỗi người, mỗi ngày khoảng 150 lít. Trong cơ thể người có khoảng từ 65 ÷ 68% nước, nếu mất nước 12% là hôn mê, có thể chết. Trong cơ thể các động vật khác, nước chiếm hơn 70%. Nước rất cần cho sản xuất: trong nông nghiệp, muốn sản xuất 1kg lúa thì cần một lượng nước là 750 lít, sản xuất 1kg thịt cần 7,5 lít nước. Ruộng lúa cấy 2 vụ, cần một lượng nước ngọt khoảng 14 đến 25.000m³/ha. Trong công nghiệp, mỗi ngành, mỗi khu chế xuất, mỗi công nghệ yêu cầu lượng nước khác nhau. Người ta ước tính để có 1 tấn nhôm cần 1.400m³ nước, 1 tấn dầu, 1 tấn thép cần 600m³ nước, 1 tấn nhựa cần 500m³ nước. Công nghiệp thực phẩm, chế biến thực phẩm, công nghiệp da, giày, chế biến rượu... đều cần nhiều nước. Nước cũng rất cần cho giao thông vận tải, du lịch, dịch vụ...

3.1.2. Chu trình nước toàn cầu (vòng tuần hoàn tự nhiên của nước)

Khối lượng toàn bộ nước trên Trái Đất ước tính 1.454.000.000 km³. Diện tích mặt nước chiếm đến hơn 70 diện tích bề mặt Trái đất. Tuy nhiên khoảng 97% lượng nước toàn cầu là nước mặn, còn khoảng 3% nước ngọt trong đó đến 2% lại ở dạng băng tuyết, tập trung ở hai cực, chỉ còn khoảng 1% là nước có thể sử dụng cho con người.

Nguồn nước trong tự nhiên luôn được luân hồi theo chu trình thủy văn, hay chúng ta còn gọi là vòng tuần hoàn tự nhiên của nước, cơ chế như sau: Khoảng 1/3 năng lượng Mặt Trời đưa đến bề mặt Trái đất được sử dụng để vận chuyển vòng tuần hoàn nước, bắt đầu là sự bốc hơi một lượng khổng lồ nước bề mặt từ các đại dương, sông hồ, kể cả quá trình thoát hơi nước từ các loài thực

vật... tạo thành mây. Khi gặp lạnh, hơi nước ngưng tụ rơi xuống thành mưa, tuyết và toả ra lượng nhiệt đã hấp thụ trong quá trình bay hơi. Một phần nước mưa thấm qua các lớp đất thành nước ngầm. Nước ngầm và nước bề mặt đều hướng ra biển để tuần hoàn trở lại. Đó là vòng tuần hoàn tự nhiên của nước (hình 3.1).



Hình 3. 1. Vòng tuần hoàn tự nhiên của nước

Ngoài ra con người sử dụng nước ngầm và nước bề mặt cho nhu cầu sinh hoạt và phát triển, sau đó nước thải được tập trung lại để xử lý rồi thải lại vào nguồn nước, vì vậy phần nước này coi như không mất đi.

Như vậy, theo chu trình tự nhiên, lượng nước được bảo toàn, chỉ chuyển từ dạng này sang dạng khác (lỏng, khí, rắn) hoặc từ nơi này đến nơi khác. Tuy

theo loại nguồn nước (đại dương, hồ, sông, hơi ẩm ...) thời gian luân hồi có thể rất ngắn (8 ngày đối với hơi ẩm không khí) hoặc có thể kéo dài hàng năm, hàng ngàn năm (nước ở đại dương).

Theo các số liệu thống kê, chúng ta mới chỉ sử dụng khoảng 40% tổng lượng nước ngọt có thể khai thác. Tuy nhiên, nguồn nước mưa và nước ngọt phân bố rất không đều, trong khi có nhiều vùng bị ngập lụt thì các vùng khác lại thiếu nước ngọt.

3.2. THÀNH PHẦN CỦA MÔI TRƯỜNG NƯỚC

3.2.1. Thành phần hóa học của môi trường nước

Các hợp chất vô cơ, hữu cơ trong nước tự nhiên, có thể tồn tại ở các dạng ion hòa tan, dạng rắn, lỏng, khí... Sự phân bố các hợp chất này quyết định bản chất của nước tự nhiên như: nước ngọt, nước lợ hoặc nước mặn; nước sạch và nước ô nhiễm; nước giàu dinh dưỡng và nước nghèo dinh dưỡng; nước cứng và nước mềm...

Các ion hòa tan: Nước là dung môi lưỡng tính nên hòa tan rất tốt các chất như axit, bazơ và muối vô cơ tạo ra nhiều loại ion tồn tại tự nhiên trong môi trường nước. Hàm lượng các ion hòa tan trong nước được đặc trưng bởi độ dẫn điện, nồng độ các ion hòa tan càng lớn thì độ dẫn điện *EC* của nước càng lớn. Đơn vị của độ dẫn điện thường dùng là microsimen/cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Thành phần ion hòa tan của nước biển tương đối đồng nhất, nhưng của nước bề mặt hoặc nước ngầm thì không đồng nhất vì còn phụ thuộc vào đặc điểm khí hậu, địa chất, và vị trí thủy vực. Sau đây là số liệu tham khảo về thành phần ion hòa tan của nước.

Bảng 3.1 . Thành phần một số ion hòa tan trong nước tự nhiên

Thành phần	Nước biển		Nước sông hồ, đầm	
	Nồng độ (mg/l)	Thứ tự	Nồng độ (mg/l)	Thứ tự
Các ion				
Cl ⁻	19.340	1	8	4
Natri Na ⁺	10.770	2	6	5

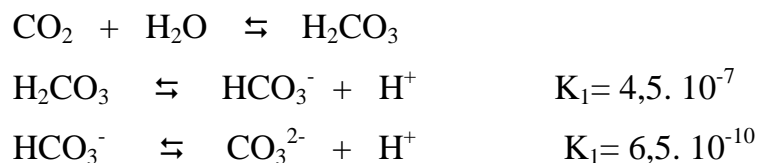
Sunfat SO_4^{2-}	2.712	3	11	3
Magie Mg^{2+}	1.290	4	4	6
Canxi Ca^{2+}	412	5	15	2
Kali K^+	399	6	2	7
Bicacbonat HCO_3^-	140	7	58	1

Ngoài ra còn một số ion ở hàm lượng rất nhỏ như: B, F, P, N, Fe...

Các khí hòa tan: Các khí hòa tan trong nước là do sự hấp thụ của không khí vào nước, hoặc do quá trình hóa học, sinh hóa trong nước tạo ra, các khí chủ yếu là oxy và cacbonic, ngoài ra còn một số khí khác.

- *Oxi hòa tan O_2* : Khí oxy hòa tan trong nước được đặc trưng bởi chỉ số DO (viết tắt của Dissolved Oxygen). Khí oxy hòa tan trong nước có ý nghĩa rất lớn đối với quá trình tự làm sạch của nước (oxi hóa chất hữu cơ trong điều kiện tự nhiên) và đảm bảo sự sống cho hệ sinh vật trong nước. Trong nước, oxy tự do ở dạng hòa tan ít hơn nhiều lần so với ở trong không khí, nồng độ của O_2 hòa tan khoảng 8 - 10 ppm (mg/lít). Mức độ bão hòa O_2 hòa tan vào khoảng 14-15ppm trong nước sạch ở 0°C , nhiệt độ càng tăng thì lượng O_2 hòa tan càng giảm và bằng không ở 100°C . Thường nước ít khi bão hòa oxy, mà chỉ khoảng 70-80% so với mức bão hòa.

- *Khí cacbonic CO_2* : khí CO_2 hòa tan trong nước là do sự hấp thụ từ không khí vào nước và do quá trình hóa học, sinh hóa trong nước tạo ra. Khí CO_2 hòa tan trong nước tạo ra các ion bicacbonat và cacbonat : HCO_3^- , CO_3^{2-} , tạo thành hệ cacbonat, có tính chất như một hệ đệm cho sự ổn định môi trường pH của nước. Khi pH thấp, CO_2 ở dạng khí, ở pH trong khoảng 8 - 9 thì dạng bicacbonat HCO_3^- là chủ yếu, còn khi pH lớn hơn 10 dạng cacbonat CO_3^{2-} là vượt trội:



Sự tồn tại trong nước CO_2 , CO_3^{2-} và HCO_3^- theo một tỉ lệ nhất định gọi là trạng thái cân bằng của hệ cacbonat, quyết định sự ổn định của nước, tránh hiện

tượng xâm thực của CO_2 ở dạng tự do nếu pH quá nhỏ và hiện tượng lắng cặn cacbonat khi pH quá lớn. Ion bicacbonat HCO_3^- rất quan trọng đối với hoạt tính quang hợp của thực vật xanh vì chúng là nguồn dinh dưỡng cho hệ sinh vật trong nước.

- *Các chất rắn*: Các chất rắn bao gồm các thành phần vô cơ, hữu cơ và được phân thành 2 loại dựa vào kích thước :

Chất rắn không thể lọc được: là loại có kích thước hạt nhỏ hơn 10^{-6}m , ví dụ như chất rắn dạng hạt keo, chất rắn hòa tan (các ion và phân tử hòa tan).

Chất rắn có thể lọc được: loại này có kích thước hạt lớn hơn 10^{-6}m , ví dụ: hạt bùn, sạn...

Hàm lượng các chất rắn được đặc trưng bởi các chỉ số TSS - tổng lượng chất rắn ; DS - lượng chất rắn hòa tan; SS - lượng chất rắn lơ lửng

- *Các chất hữu cơ*: Dựa vào khả năng bị phân hủy do vi sinh vật trong nước, ta có thể phân làm 2 nhóm :

Các chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học (hoặc còn được gọi là các chất tiêu thụ oxi) 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 ra khí cacbonic và nước. Hàm lượng các chất dễ phân hủy sinh học được đặc trưng bởi chỉ số BOD, gọi là nhu cầu oxy sinh học (viết tắt của Biochemical Oxygen Dimand).

Các hợp chất hữu cơ còn lại thường rất bền, lại không bị phân hủy bởi vi sinh vật như các hợp chất hữu cơ cơ clo, cơ photpho, cơ kim như DDT, lindan, andrin, policlorobipheny (PCB), các hợp chất hữu cơ đa vòng ngưng tụ như pyren, naphtalen, antraxen, đioxin... Đây là những chất có tính độc cao, lại bền trong môi trường nước, có khả năng gây tác hại lâu dài cho đời sống sinh vật và sức khỏe con người. Hàm lượng các chất khó phân hủy sinh học, kể cả dễ phân hủy sinh học được đặc trưng bởi chỉ số COD, gọi là nhu cầu oxy hóa học (viết tắt của Chemical Oxygen Dimand).

3.2.2. Thành phần sinh học của nước

Thành phần và mật độ các loài cơ thể sống trong nước phụ thuộc chặt chẽ vào đặc điểm, thành phần hóa học của nguồn nước, chế độ thủy văn và vị trí địa

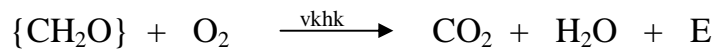
hình. Sau đây là một số loại sinh vật có ý nghĩa trong các quá trình hóa học và sinh học trong nước

*Vi khuẩn (*Bacteria*): là các loại thực vật đơn bào, không màu có kích thước từ $0,5 \div 5,0\mu\text{m}$, chỉ có thể quan sát được bằng kính hiển vi. Chúng có dạng hình que, hình cầu hoặc hình xoắn. Tồn tại ở dạng đơn lẻ, dạng cặp hay liên kết thành mạch dài. Chúng sinh sản bằng cách tự phân đôi với chu kỳ $15 \div 30$ phút trong điều kiện thích hợp về dinh dưỡng, oxi và nhiệt độ.

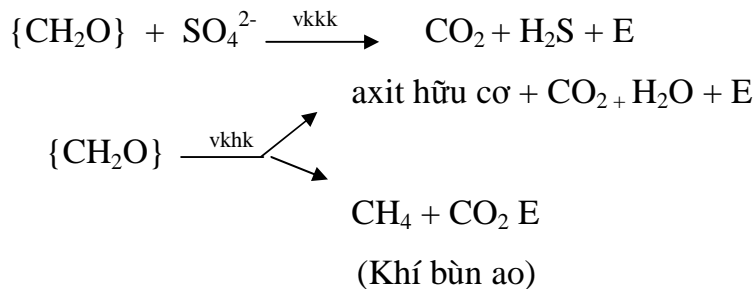
Ví khuẩn đóng vai trò rất quan trọng trong việc phân hủy chất hữu cơ trong nước, là cơ sở của quá trình tự làm sạch của nước tự nhiên, do vậy nó có ý nghĩa rất quan trọng với môi trường nước. Phụ thuộc vào nguồn dinh dưỡng, vi khuẩn được chia làm hai nhóm chính:

- Vi khuẩn dị dưỡng (heterotrophic) là vi khuẩn sử dụng các chất hữu cơ làm nguồn năng lượng và nguồn cacbon để thực hiện quá trình sinh tổng hợp. Có 3 loại vi khuẩn dị dưỡng là:

Vi khuẩn hiếu khí (aerobes) là vi khuẩn cần oxi hòa tan khi phân hủy chất hữu cơ để sinh sản và phát triển:

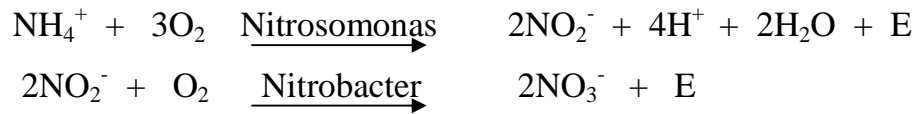


Vi khuẩn kỵ khí (anaerobes) là vi khuẩn không sử dụng oxi hòa tan khi phân hủy chất hữu cơ để sinh sản và phát triển, tuy nhiên nó sẽ sử dụng oxy trong các liên kết:

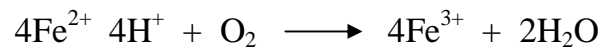


Vi khuẩn tùy nghi (facultative) là vi khuẩn có thể phát triển trong điều kiện có oxi hoặc không có oxi tự do. Loại này luôn có mặt và hoạt động trong các hệ thống xử lý nước thải (kỵ khí và hiếu khí). Năng lượng E giải phóng ra trong các trường hợp trên được sử dụng cho sự tổng hợp tế bào mới và một phần được thoát ra dưới dạng nhiệt.

- Vi khuẩn tự dưỡng (autotrophic) là loại vi khuẩn có khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hóa các hợp chất vô cơ để thu năng lượng và sử dụng khí CO₂ làm nguồn cacbon cho quá trình sinh tổng hợp. Tùy vào loại vi khuẩn xúc tác cho quá trình nào mà người ta gọi tên cụ thể, như: nitrosomonas; nitrobacter; ferrobacilius...



Vi khuẩn ferrobacilius đóng vai trò xúc tác cho sự oxi hóa Fe(II) thành Fe(III)



Các vi khuẩn lưu huỳnh có khả năng chịu được pH thấp và có thể oxi hóa H₂S trong nước thành axit sunfuric, gây ăn mòn vật liệu xây dựng ở các công trình thủy nông và hệ thống cấp thoát nước.

* *Siêu vi trùng (virus)*: Loại này có kích thước nhỏ (khoảng 20 ÷ 100nm), là loại kí sinh nội bào. Khi xâm nhập vào tế bào vật chủ nó thực hiện việc chuyển hóa tế bào để tổng hợp protein và axit nucleic của siêu vi trùng mới, chính vì cơ chế sinh sản này nên siêu vi trùng là tác nhân gây bệnh hiểm nghèo cho con người và các loài động vật.

* *Tảo*: là loại thực vật đơn giản nhất có khả năng quang hợp, không có rễ, thân, lá; có loại tảo có cấu trúc đơn bào, có loại có dạng nhánh dài, tảo thuộc loại thực vật phù du. Tảo là loại sinh vật tự dưỡng, chúng sử dụng cacbonic hoặc bicacbonat làm nguồn cacbon, sử dụng các chất dinh dưỡng vô cơ như photphat và nitơ để phát triển theo sơ đồ :



Trong quá trình phát triển của tảo có sự tham gia của một số nguyên tố vi lượng như magie (Mg), bo (B), coban (Co) và canxi (Ca). Tảo xanh là do có chất clorophyl, chất này đóng vai trò quan trọng trong quá trình quang hợp. Người ta có thể dùng tảo làm chỉ thị sinh học để đánh giá chất lượng nước tự nhiên.

3.3. MỘT SỐ QUÁ TRÌNH HÓA HỌC TRONG NƯỚC

3.3.1. Quá trình tạo phức

Trong nước có rất nhiều ion kim loại nhưng tồn tại chủ yếu ở dạng các hợp chất phức, nhất là các hợp chất phức mà phối tử là các hợp chất hữu cơ cho nên chúng rất bền. Các chất tạo phức vòng càng (chelate) như axit humic, axit fulvic thường có trong đất và được rửa trôi vào nước tự nhiên. Các chất tạo phức vòng càng tổng hợp như polyphosphat; natrietylendiamin tetraacetat (EDTA), natri nitrilotriacetat (NTA) và natri xitrat có trong nước thải công nghiệp và được xả vào hệ thống nước với những lượng nhỏ. Những phối tử này tạo phức với hầu hết các ion kim loại có trong nước tự nhiên và trong các hệ sinh học như: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Re^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} ...

Các chất tạo phức quan trọng nhất với các ion kim loại là các hợp chất humic, có thể nói chúng là thành phần tự nhiên của nước, rất bền và hầu như không bị phân hủy, còn được gọi là chất mùn khi ở trong môi trường đất. Các hợp chất này được tạo ra trong quá trình phân hủy thực vật, là hợp chất cao phân tử đặc biệt, xuất hiện trong quá trình hình thành thổ nhưỡng, rồi bị rửa trôi vào môi trường nước. Đã có rất nhiều công trình nghiên cứu về các hợp chất này, tuy nhiên vẫn chưa đưa ra được công thức cấu tạo chính xác, người ta phân chúng ra làm ba loại dựa vào độ hòa tan, đó là humin, axit humic, axit fulvic.

Axit humic là hợp chất cao phân tử có màu đen hoặc hơi nâu sẫm. Thành phần nguyên tố bao gồm: C (52 ÷ 62%); H (2,8 ÷ 4,5%); O (32 ÷ 39%); N (3,5 ÷ 4,5%); S; P... . Axit humic không hòa tan trong nước, chỉ hòa tan trong dung dịch kiềm.

Axit fulvic cũng là những hợp chất cao phân tử có màu vàng hoặc nâu nhạt. Thành phần nguyên tố bao gồm: C (44 ÷ 48%); H (4 ÷ 5,5%); O (44 ÷ 48%); N (1,5 ÷ 2,5%); S; P... . Axit fulvic chứa nhiều nhóm chức axit hơn nên tính axit mạnh hơn axit humic, hòa tan được cả trong dung dịch axit, người ta dựa vào tính chất này để tách axit fulvic khỏi axit humic.

Humin là những phức của axit humic và axit fulvic liên kết bền với nhau và với phân khoáng của đất, rất bền và khó phân hủy, chúng bị rửa trôi từ đất vào nước.

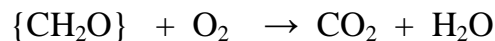
Trong nước, các hợp chất humic có thể bị phân hủy trong những điều kiện nhất định thành các hợp phần giống protein hay các hợp chất hydrocacbon, các phần có nhân thơm rất bền vững, sẽ tạo hợp chất phức bền vững với các ion kim loại, mặt khác chúng cũng ảnh hưởng đến môi trường pH của nước, ảnh hưởng đến tính chất của nước.

3.3.2. Các quá trình oxi hóa-khử

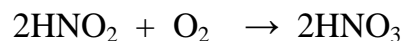
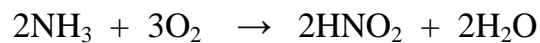
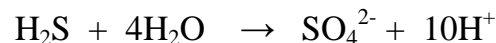
Trong nước xảy ra rất nhiều phản ứng oxi hóa-khử của các chất khác nhau trong những điều kiện phản ứng và những sự xúc tác nhất định, tuy nhiên phải nói rằng xúc tác quan trọng nhất và phổ biến nhất chính là các loại vi sinh vật trong nước.

Các vi sinh vật xúc tác cho nhiều quá trình oxi hóa-khử, cũng từ đó tạo ra năng lượng cần thiết cho các quá trình trao đổi chất để sinh trưởng và phát triển của chúng. Một số phản ứng oxi hóa-khử quan trọng về mặt môi trường như sau:

- Sự phân hủy các hợp chất hữu cơ:



- Phản ứng oxi hóa-khử của các hợp chất vô cơ: rất nhiều các phản ứng khác nhau trong những điều kiện nhất định, ví dụ như:

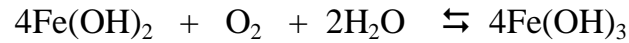


Trong nước, các hợp chất của nitơ lại có thể chuyển hóa lẫn nhau, ví dụ trong điều kiện thiếu oxy, dưới tác dụng của vi khuẩn, NO_3^- bị khử tạo ra N_2 hoặc có thể bị khử đến tận NH_3



Hàm lượng của ion NO_3^- trong nước thường cao hơn NO_2^- và ở tầng nước mặt nhiều hơn ở lớp đáy do sự oxy hóa của NO_2^- thành NO_3^- và cũng chính vì vậy mà hàm lượng ion NO_2^- rất không ổn định.

Sắt ở trong nước cũng tồn tại ở nhiều dạng như Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$... chúng chuyển hóa lẫn nhau qua các quá trình oxi hóa-khử và phụ thuộc vào môi trường pH cũng như sự có mặt của các vi sinh vật:



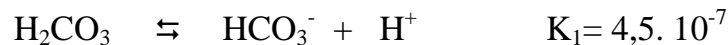
Hợp chất $\text{Fe}(\text{OH})_2$ chủ yếu tồn tại trong nước ngầm vì ở đó thiếu O_2 và có nhiều CO_2 nên sắt trong nham thạch tan ra, thường là dạng $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ là chủ yếu và tạo thành $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Còn hợp chất $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lại tồn tại trong tầng nước mặt vì ở đó nhiều O_2 hòa tan và ở dạng keo. Khi trong nước có nhiều chất mục nát thì tính ổn định của keo sắt được nâng cao rõ rệt, và nếu có các loại vi khuẩn phân hủy các chất hữu cơ thì sẽ tạo ra các chất kết tủa có chứa sắt.

3.3.3. Các quá trình axit-bazơ

Quá trình axit-bazơ quan trọng nhất ở trong nước chính là cân bằng của axit cacbonic H_2CO_3 , ảnh hưởng rất lớn đến độ pH của nước.

Trong trường hợp trong nước không có muối, chỉ có CO_2 hòa tan thì môi trường nước sẽ có phản ứng axit yếu. Nếu nước nằm cân bằng với CO_2 của không khí thì độ tan của CO_2 khoảng 6.10^{-4}g/l hay $[\text{CO}_2] = [\text{HCO}_3^-] = 1,36.10^{-5}\text{M}$ và $\text{pH} = 5,8$. Nếu nước bão hòa CO_2 thì độ tan của CO_2 ở 298K và 1atm là $2,35\text{g/l}$ hay $[\text{CO}_2] = [\text{HCO}_3^-] = 5,34.10^{-2}\text{M}$ và $\text{pH} = 3,9$.

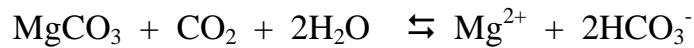
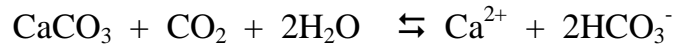
Các cân bằng dưới đây quyết định sự tồn tại trong nước của các thành phần CO_2 , CO_3^{2-} và HCO_3^- là rất quan trọng, chúng liên hệ chặt chẽ với nhau và với độ pH của nước.



Ở môi trường quá axit, $[\text{H}^+] > 10^{-4}\text{M}$ (hay $\text{pH} < 4$) hay quá kiềm, $[\text{H}^+] < 5.10^{-9}\text{M}$ (hay $\text{pH} > 8,3$) thì hàm lượng HCO_3^- rất nhỏ, không cần xét đến nó.

Tuy nhiên, thành phần hóa học của nước rất phức tạp nên pH còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nữa.

Hàm lượng Ca^{2+} và Mg^{2+} trong nước chủ yếu là do các phản ứng của đá vôi hay đolômit với CO_2 :



Khi trong nước có hàm lượng HCO_3^- cao thì sẽ diễn ra quá trình giải phóng khí CO_2 và tạo ra kết tủa CaCO_3 , đây là nguyên nhân chính gây ra các trầm tích đá vôi.

Các cân bằng axit-bazơ cũng ảnh hưởng đến sự tồn tại của các hợp chất sunfua trong nước, lưu huỳnh có thể ở dạng khí hòa tan H_2S , dạng HS^- và S^{2-} hoặc muối của 2 dạng này:

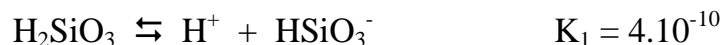


Sự tồn tại của các dạng H_2S , HS^- và S^{2-} phụ thuộc vào giá trị pH của môi trường nước, cụ thể là:

- Khi $\text{pH} < 7$ thì tồn tại H_2S là chủ yếu, và nếu $\text{pH} < 5$ thì thực tế không tồn tại HS^- mà chỉ có H_2S .

- Khi $\text{pH} > 7$ thì tồn tại HS^- là chủ yếu, và nếu $\text{pH} > 9$ thì hàm lượng H_2S có thể bỏ qua. Khi $\text{pH} > 10$ thì ion S^{2-} mới xuất hiện.

Các quá trình tương tự cũng xảy ra với sự tồn tại của axit silicic trong nước:



Nên khi $\text{pH} < 8$, trong nước chỉ tồn tại H_2SiO_3 và HSiO_3^- , chỉ khi $\text{pH} > 11$ mới tồn tại dạng SiO_3^{2-} . Tuy vậy, một phần các hợp chất của silic thường tồn tại trong nước dưới dạng keo mà nhân keo là $[\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}]_m$.

3.4. SỰ Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG NƯỚC

3.4.1. Khái niệm về sự ô nhiễm môi trường nước

Do hoạt động nhân tạo hay tự nhiên mà thành phần của nước có thể bị thay đổi bởi nhiều chất thải đưa vào hệ thống. Theo cơ chế tự nhiên, nước có khả năng tự làm sạch thông qua các quá trình biến đổi hóa học, hoá lý, sinh hóa, hấp thụ, lắng lọc, tạo keo, phân tán, biến đổi có xúc tác sinh học, ôxy hoá khử,

phân ly, pôlyme hoá hay các quá trình trao đổi chất... Một yếu tố cơ bản để các quá trình này có thể xảy ra là có đủ ôxy hòa tan, chính vì vậy các quá trình này dễ thực hiện ở dòng chảy hơn là ở hồ ao, nhờ ở sự đối lưu hay khuếch tán ôxy cũng như sự pha loãng các chất. Tuy nhiên, khi lượng chất thải đưa vào nước quá nhiều, sẽ vượt quá khả năng giới hạn của quá trình tự làm sạch thì nước sẽ bị ô nhiễm. Khi đó để xử lý ô nhiễm cần phải có các phương pháp xử lý nhân tạo.

Việc nhận biết nước bị ô nhiễm có thể căn cứ vào các trạng thái hoá học, vật lý, hoá lý, sinh học của nước. Ví dụ: khi bị ô nhiễm nước sẽ có mùi khó chịu, vị không bình thường, màu không trong suốt, số lượng cá và các thủy sinh vật khác giảm, cỏ dại phát triển mạnh, nhiều mùn hoặc có váng dầu mỡ mặt nước ...

Nước ô nhiễm ở sông hồ, chảy ra biển gây ô nhiễm cửa sông và biển ảnh hưởng tới các sinh vật biển. Ngoài ra còn có nhiều chất thải trực tiếp vào đại dương gây ô nhiễm biển trên phạm vi rộng lớn (sự cố tàu dầu, thải các chất thải ở các nhà máy ven biển).

3.4.2. Một số chất gây ô nhiễm môi trường nước

3.4.2.1. Nước thải

Nước thải từ các nguồn sinh hoạt, dịch vụ, chế biến thực phẩm và công nghiệp có chứa một lượng lớn và đa dạng các chất ô nhiễm, bao gồm các chất ô nhiễm hữu cơ, vô cơ, vi sinh ... khi đi vào nguồn nước sẽ gây ô nhiễm nước. Một số trong các chất ô nhiễm này, đặc biệt là các chất có nhu cầu ôxy, các chất dầu, mỡ và các chất thải rắn đều có thể khử được qua các quá trình xử lý nước thải đô thị ở các bước sơ cấp và thứ cấp. Còn các chất khác như muối, kim loại nặng và các chất hữu cơ khó phân huỷ đều không xử lý được triệt để bằng các biện pháp thông thường. Người ta phân loại nước thải thành các loại như: nước thải công nghiệp; nước thải nông nghiệp; nước thải công nghiệp chế biến thực phẩm; nước thải sinh hoạt dịch vụ và nước thải y tế.

Về nguồn gốc gây ô nhiễm nước có thể là tự nhiên hoặc nhân tạo. Sự ô nhiễm có nguồn gốc tự nhiên là do mưa, tuyết tan, nước mưa rơi xuống mặt đất, đường phố, khu công nghiệp... kéo theo các chất bẩn xuống sông, hồ hoặc các

sản phẩm của hoạt động phát triển của sinh vật, vi sinh vật và xác chết của chúng. Còn sự ô nhiễm nhân tạo chủ yếu do xả nước thải sinh hoạt, công nghiệp, giao thông vận tải, thuốc trừ sâu diệt cỏ và phân bón trong nông nghiệp.

Việc thải không hợp lý các nguồn nước thải có thể dẫn đến những vấn đề nghiêm trọng. Khi thải nước thải ra ngoài khơi sẽ dẫn đến việc hình thành lớp bùn thải dạng cặn ở các cửa sông và thềm lục địa. Ngày nay hầu hết nước thải ở các vùng đô thị đều được xử lý ở các nhà máy xử lý nước thải, tuy nhiên phải chú ý đến lượng bùn, sản phẩm của các quá trình xử lý nước thải tạo ra. Lượng bùn này có thể chứa các chất hữu cơ còn tiếp tục phân huỷ một cách chậm chạp, các chất hữu cơ khó phân huỷ sinh học cũng như các kim loại nặng. Ở các vùng đô thị lớn, lượng bùn sinh ra trong nước thải có thể rất lớn và cần phải có biện pháp xử lý thích hợp.

Kiểm soát các nguồn nước thải là công việc hết sức cần thiết nhằm giảm thiểu ô nhiễm nước. Đặc biệt, các kim loại nặng và các chất hữu cơ khó phân huỷ sinh học cần phải được kiểm soát chặt chẽ ở ngay tại nơi có khả năng sử dụng nguồn nước thải hay ở những dòng chảy nước thải đã xử lý dùng để tưới tiêu, tái sinh vào hệ thống nước hay đưa vào mạch nước ngầm.

3.4.2.2. Các chất hữu cơ tổng hợp

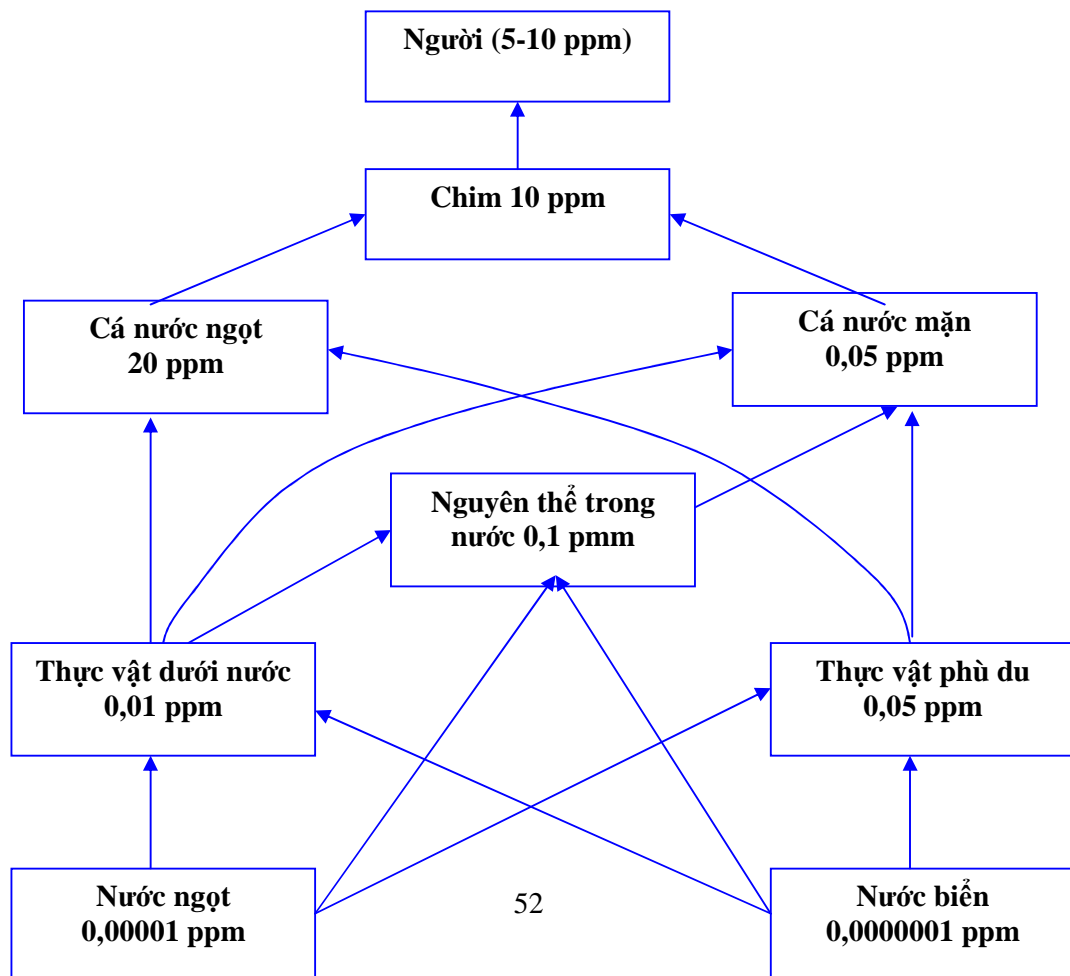
Hàng năm trên thế giới sản xuất vào khoảng 60 triệu tấn các chất hữu cơ tổng hợp, đó là các chất như nhiên liệu, chất dẻo, chất hoá dẻo, chất màu, thuốc trừ sâu, phụ gia thực phẩm và dược phẩm ... Nói chung các chất này thường rất độc và khá bền sinh học, đặc biệt là các loại cabuaHyđrô thơm, chúng gây ô nhiễm nặng nề cho các nguồn nước.

Các hoá chất bảo vệ thực vật (pesticides): Hiện nay có khoảng hơn 10.000 các hợp chất khác nhau được sử dụng để bảo vệ thực vật kể các loại chất kích thích sinh trưởng, chúng được phân loại như sau: thuốc trừ sâu (insecticides); thuốc diệt cỏ (herbicides); thuốc diệt nấm (fungicides); thuốc trừ côn trùng (nematocides) và nhóm kích thích sinh trưởng (regulator).

Khoảng 0,1% tổng các loại hóa chất bảo vệ thực vật có tác dụng độc hại đối với người và vật nuôi. Chúng có thể được phân thành loại rất độc, trung bình và ít độc hại đối với người và vật. Xét theo quan điểm hoá học, người ta có thể phân loại các chất bảo vệ thực vật thành các dạng như: Các hợp chất hữu cơ halogen; cơ phôtpho; cacbamat; polyclorophenoxyaxit...

Tác động của thuốc bảo vệ thực vật lên môi trường là do những tính chất của chúng như dễ bay hơi, dễ hoà tan trong nước và dung môi. Mặt khác chúng thường rất bền đối với quá trình biến đổi sinh học. Hóa chất bảo vệ thực vật thường được sử dụng bằng cách phun dưới dạng sương mù hay bụi nên chúng trực tiếp đi vào môi trường không khí, từ đó rất dễ xâm nhập vào cơ thể sinh vật, hoặc đi vào đất, từ đất chúng đi vào nước rồi phân huỷ tại đó. Ví dụ, đối với DDT người ta nghiên cứu và thấy rằng 25% tổng lượng DDT đã sử dụng được chuyển vào đại dương, và trong nước dưới tác dụng của một loại vi khuẩn, chúng lại chuyển thành DDD, có tính chất độc hại hơn DDT.

Sự lan truyền của các chất bảo vệ thực vật trong nước vào cơ thể người thông qua các sinh vật dưới nước được có thể được mô tả trong sơ đồ.



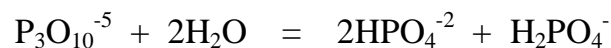
Quá trình phân huỷ sinh học của các hóa chất bảo vệ thực vật trong môi trường nước rất quan trọng. Tất nhiên các chất bảo vệ thực vật khác nhau khả năng phân huỷ sinh học cũng khác nhau.

Các chất tẩy rửa (detergents): Các chất tẩy rửa là những chất có hoạt tính bề mặt cao, hoà tan tốt trong nước và có sức căng bề mặt nhỏ. Chúng được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp hoặc trong sinh hoạt gia đình. Hàng năm trên thế giới sản xuất khoảng 25 triệu tấn chất tẩy rửa khác nhau. Thành phần của chất tẩy rửa gồm có các chất hoạt động bề mặt (10 ÷ 30%), các chất phụ gia (12%) và một số các chất độn khác.

Chất hoạt động bề mặt là những chất tham gia làm giảm sức căng bề mặt chất lỏng, tạo ra nhũ tương và huyền phù bền với các hạt cấu ghét, nhờ đó mà chất bẩn tách khỏi sợi vải. Có nhiều loại chất hoạt động bề mặt khác nhau, trong đó phổ biến nhất là alkyl benzen sunfonat ABS và linear alkyl sunfonat LAS, vì vậy chúng là nguồn tiềm tàng rất nhiều các hợp chất hữu cơ. Chất hoạt động bề mặt có trong thành phần nước thải sẽ gây trở ngại cho quá trình xử lý nước thải do những hạt huyền phù nhỏ bền vững dưới dạng keo và làm giảm hoạt tính của các tầng lớp sinh học, cũng như bùn hoạt tính.

Chất phụ gia là thành phần bổ sung vào chất tẩy rửa, chất phụ gia kết hợp với các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} và phản ứng với nước để tạo môi trường kiềm tối ưu cho chất hoạt động bề mặt. Các chất phụ gia hay sử dụng nhất là các polyphôphat.

Sự có mặt của các chất phụ gia và chất hoạt động bề mặt có trong nước đều ảnh hưởng mạnh tới môi trường nước. Pôlyphôphat bị phân huỷ nhanh nhờ quá trình thủy phân sau:



HO_4^{-2} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ không độc hại cho người và động vật nhưng là chất dinh dưỡng cho thực vật bậc thấp trong nước nên gây hiện tượng ô nhiễm nước tạo điều kiện phát triển nhanh các loài rong rêu trong nước. Người ta đã thử thay thế pentanatriphôphat bằng NTA (nitrilotriaxitacetic) có giá thành rẻ, dễ phân

huỷ sinh học, nhưng hiện nay lại đang bị nghi là chất độc nên đã bị đình chỉ sử dụng.

Các hợp chất hữu cơ tổng hợp khác: Tất cả các chất hữu cơ có trong nước, không phụ thuộc vào nguồn gốc và ảnh hưởng độc hại nào đều là những chất tiêu thụ oxy bởi vì chúng không bền và có xu hướng oxy hoá thành các dạng đơn giản hơn, vì vậy chúng sẽ lấy oxy hoà tan trong nước để thực hiện quá trình oxy hoá, do đó ảnh hưởng đến hàm lượng oxy hòa tan DO của nước, một chỉ số rất quan trọng để kiểm soát mức ô nhiễm nước do những chất tiêu thụ oxy này. Khi có mặt trong nước, tốc độ phân huỷ sinh học của các hợp chất hữu cơ mạch vòng và mạch thẳng phụ thuộc vào cấu trúc của vòng cacbon. Những hợp chất hydrôcacbon có độ dài của mạch vào loại ngắn và trung bình sẽ bị chuyển hoá bởi hàng loạt các vi sinh vật, giải phóng dioxyt cacbon và nước. Ngược lại quá trình chuyển hoá sẽ lâu dài và chậm đối với các chất hữu cơ mạch dài, phân tử lượng lớn. Các hợp chất hydrôcacbon thơm có phân tử lượng tương đối thấp ($C_6 \div C_{10}$) như benzen, toluen, xylen, etyl, naphthalen... chúng thường là sản phẩm trung gian của quá trình phân huỷ này.

3.4.2.3. Ô nhiễm dầu mỏ

Hiện nay, sản phẩm dầu mỏ chiếm khoảng 60% nhu cầu tiêu thụ năng lượng của thế giới. Hàng năm chúng ta khai thác và sử dụng hơn 25 tỉ thùng dầu thô. Lượng tiêu thụ càng lớn thì lượng chất thất thoát càng tăng do các sự cố, do quá trình vận chuyển kể cả việc vệ sinh định kỳ tàu chở dầu. Người ta ước tính hằng năm có khoảng 10 triệu tấn dầu trên thế giới bị thất thoát do sự cố hoặc rò rỉ gây ô nhiễm môi trường.

Dầu mỏ là hỗn hợp của hàng trăm hợp chất hữu cơ, những thành phần chủ yếu gồm: parafin 25%, parafin mạch vòng 20%, các hợp chất thơm 5%, các naphthen thơm, các hợp chất chứa lưu huỳnh 4%, các hợp chất của nitơ 1%, còn lại là các hợp chất chứa oxy và các tạp chất khác.

Dầu trong môi trường biển vận chuyển qua các vùng nhờ gió, dòng hải lưu và sóng thủy triều. Chúng còn chịu ảnh hưởng của nhiều quá trình trong tự nhiên như bay hơi, hoà tan, oxy hoá, nhũ tương hoá ... cũng như phân huỷ bởi

các vi sinh vật. Kết quả chung của các quá trình trên là sự thay đổi liên tục thành phần của dầu trong biển. Những thành phần nhẹ của dầu như một số hợp chất thơm, các parafin và cycloparafin có mạch cacbon nhỏ hơn 12 có nhiệt độ sôi thấp nên rất dễ bay hơi. Một số loại hydrôcacbon thơm dễ hoà tan thì được vận chuyển nhờ sự hoà tan. Các công trình nghiên cứu cho thấy, các parafin mạch thẳng rất dễ phân huỷ bởi các vi sinh vật còn các cycloparafin mạch vòng và hợp chất thơm thì bền và tốc độ phân huỷ chậm, phụ thuộc vào nhiệt độ và nồng độ O₂ hoà tan. Những thành phần nặng của dầu rất khó phân huỷ sẽ lắng xuống đáy, chúng thường tạo thành những khối nhựa và được sóng đánh vào bờ.

Nước đổ từ sông ra biển cũng mang theo dầu từ các bồn dầu hay hơi nhiên liệu cháy không hết vào khí quyển, gặp lạnh ngưng tụ theo mưa rơi xuống sông chảy ra biển. Dầu khí loang ra biển sẽ tạo thành một lớp màng ngăn cách biển và khí quyển, ngăn cản quá trình trao đổi ôxy giữa nước biển và khí quyển gây ảnh hưởng mạnh đối với sinh vật biển như: Huỷ hoại vi sinh vật do độc tố trong dầu; Gây rối loạn sinh lý làm sinh vật chết dần, tẩm ướt dầu lên da hay lông của các sinh vật biển, giảm khả năng chịu lạnh, hô hấp hay nhiễm bệnh do hydrôcacbon thâm nhập vào cơ thể; Thay đổi môi trường sống của vi sinh vật biển. Đặc biệt hàm lượng một số loại hydrôcacbon thơm có mạch cacbon nhỏ hơn 10 ảnh hưởng nghiêm trọng đến hệ vi sinh vật biển. Ví dụ, khi nồng độ hydrôcacbon thơm hoà tan bằng 1÷100 ppm, các vi sinh vật không tồn tại. Khi nồng độ các chất hydrôcacbon thơm hoà tan bằng 0,1ppm các ấu trùng không tồn tại. Khi nồng độ các chất thơm hoà tan 10 ~ 100 ppb sẽ phá hoại hệ thống thông tin và sự nhạy cảm của các sinh vật. Sự thấm ướt dầu gây nguy hiểm cho các loài chim, chúng bị chết rét do bộ lông không còn khả năng giữ nhiệt, hơn thế nữa, chim rìa lông nhiễm dầu sẽ bị ngộ độc do dầu thâm nhập vào cơ thể.

3.4.2.4. Các chất gây ô nhiễm nước dạng vô cơ

Có rất nhiều hợp chất vô cơ gây ô nhiễm nước. Nhìn chung có thể thấy một số các dạng nhóm điển hình sau:

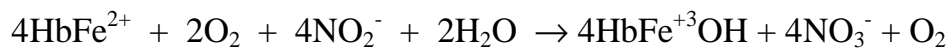
Các loại phân bón hoá chất vô cơ: Đây là các hoá chất được bổ xung vào đất, rất cần thiết cho sự phát triển của cây trồng. Bên cạnh các thành phần chủ yếu như nitơ, photpho, kali, còn có các chất hữu cơ cùng với các nguyên tố vi lượng khác. Cân bằng giữa các chất dinh dưỡng được cây trồng hấp thụ và các chất dinh dưỡng đưa vào dưới dạng phân bón rất phức tạp, do đó một phần phân bón đưa vào đất không được cây trồng hấp thụ hết sẽ bị rửa trôi vào môi trường nước, gây ô nhiễm môi trường nước.

Việc sử dụng dư thừa các chất dinh dưỡng vô cơ như muối photphat, muối amon, urê, nitrat, muối kali... trong quá trình bón phân cho cây trồng sẽ gây nên hiện tượng phú dưỡng trong nước bề mặt. Đây là hiện tượng dư thừa dinh dưỡng trong nước gây nên sự phát triển nhanh của một số loài thực vật bậc thấp như tảo, rong, rêu và các thực vật thân mềm trong và trên lớp bề mặt của nguồn nước, sẽ ảnh hưởng tới cân bằng sinh học của nước. Các thực vật phát triển do sự phú dưỡng sau khi chết đi sẽ phân hủy trong nước tạo ra một lượng lớn các hợp chất hữu cơ, những chất hữu cơ này trong quá trình ôxy hoá sẽ tiêu thụ một lượng lớn ôxy hoà tan, gây nên hiện tượng thiếu ôxy nghiêm trọng, thể hiện qua chỉ số BOD cao và chỉ số DO quá thấp. Khi nước thiếu ôxy sẽ xuất hiện các quá trình khử khiến cho nồng độ các chất có tính khử như H_2S , NH_3 sẽ tăng lên, các loại photphat kim loại và HPO_4^{-2} sẽ hoà tan vào nước do chuyển hoá từ các chất lắng cặn dưới đáy và như vậy nguồn nước bề mặt sẽ bị nhiễm độc. Thêm vào đó, xác các thực vật, động vật chết do thiếu ôxy, bị phân huỷ bởi các sinh vật sống dưới nước, tồn tại rất nhiều trong nước, gây nhiễm bẩn nghiêm trọng, các hồ nhỏ sẽ trở thành vùng đầm lầy. Đó là hiện tượng phú dưỡng sinh ra do các chất dinh dưỡng vô cơ đi vào nguồn nước bề mặt.

Một đặc tính cơ bản của các hợp chất sử dụng làm phân bón là độ hoà tan của chúng trong nước ngầm và nước bề mặt rất cao, nhất là các phân bón chứa nitơ. Lượng phân đạm trên đồng ruộng ngày càng lớn, chúng bị rửa trôi vào nước ngày càng nhiều. Các hợp chất amôn NH_4^+ sẽ bị ôxy hoá trong nước ngầm tạo thành sản phẩm trung gian là nitrit NO_2^- gọi là quá trình nitrit hóa hoặc đến tận nitrat NO_3^- , gọi là quá trình nitrat hóa. Ôxy cần thiết cho các quá trình này

được lấy từ nguồn ôxy hoà tan trong nước, nên cũng chính là nguyên nhân gây ô nhiễm.

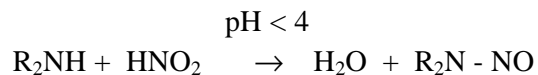
Do kết quả của quá trình ôxy hoá các hợp chất nitơ từ phân bón mà hàm lượng nitrat trong nước sinh hoạt tăng lên rất nhiều. Điều này không có lợi cho sức khoẻ con người. Khi hàm lượng nitrat NO_3^- trong nước uống cao sẽ có tác hại rất mạnh vì ảnh hưởng tới thành ruột; ngoài ra khi ở trong cơ thể, nitrat NO_3^- có thể chuyển thành nitrit NO_2^- , rồi kết hợp với hồng cầu trong máu, chuyển hoá thành mêthêmôglôbin, là chất ngăn cản việc liên kết và vận chuyển ôxy, gây bệnh thiếu ôxy trong máu và sinh ra bệnh máu trắng:



Hêmôglôbin

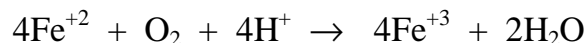
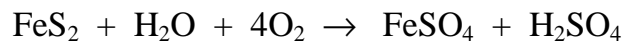
Mêthêmôglôbin

Ngoài ra nitrit có thể nitro hoá các amin và amit ở môi trường axit yếu thành các nitrosamin là nguyên nhân gây ung thư, sinh quái thai .v.v..



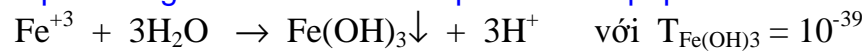
Nitrosamin

Các khoáng axit: Các khoáng axit là vấn đề lớn trong môi trường nước tương tự như vấn đề mưa axit. Ở các mỏ than, khi không còn khai thác, sẽ có một khối lượng lớn các chất thải đi vào nguồn nước ở địa phương, trong đó phải kể đến pyrit sắt FeS_2 . Đây là hợp chất bền trong môi trường thiếu ôxy, nhưng khi đã khai thác, tiếp xúc với không khí và có sự tham gia của vi sinh vật sẽ tham gia phản ứng:



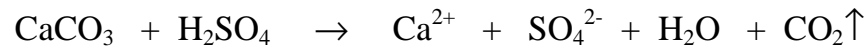
Phản ứng sau xảy ra chậm khi $\text{pH} < 3,5$ nhưng khi có mặt vi khuẩn sắt triobacillus ferroxidans và $\text{pH} = 3,5 \div 4,5$ thì phản ứng xảy ra nhanh hơn. Quá trình cũng xảy ra nhanh hơn nếu có mặt các loại vi khuẩn như metallogenium là loại vi khuẩn có khả năng hoà tan pyrit.

Ion Fe^{+3} (hay $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$) có tính axit, chỉ tồn tại ở môi trường axit rất mạnh, còn ở $\text{pH} > 3$ sẽ cho kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ như sau:



Đó chính là nguyên nhân lớp cặn vàng ở các dòng suối bị ô nhiễm bởi các khoáng axit, nước sẽ có màu vàng. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và H_2SO_4 phá huỷ cân bằng sinh thái trong nước suối làm cho cá, rong tảo chết.

Bảo vệ nước khỏi ô nhiễm bởi các khoáng axit là vấn đề rất khó khăn đối với hoá học môi trường. Những đá cacbonat có thể tham gia vào phản ứng sau đây để trung hoà axit trong nước làm tăng giá trị pH:



Nhưng với sự tăng pH, các $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ có mặt sẽ bao phủ các hạt đá cacbonat, tạo thành một lớp màng khó thâm nhập, làm cho quá trình bị chậm lại.

Các chất cặn lắng trong nước: Quá trình sỏi mòn đất tự nhiên sẽ tăng lượng cặn lắng trong nước. Đây là một dạng ô nhiễm chủ yếu trong các nguồn nước bề mặt. Người ta thấy rằng lượng chất rắn gây ô nhiễm nước do sỏi mòn tự nhiên lớn gấp 700 lần lượng chất rắn gây ô nhiễm do sinh hoạt. Nguyên nhân của hiện tượng sỏi mòn là các quá trình khai thác mỏ, quá trình xây dựng và phát triển nông nghiệp một cách bừa bãi, không có kế hoạch, các quá trình này là nguồn tạo nên các chất rắn lắng trong nước.

Các chất rắn này là nguồn quan trọng sinh ra chất vô cơ, hữu cơ có trong sông suối, trong nước bề mặt, ở cửa sông và biển. Các chất lắng ở đáy thường ở điều kiện yếm khí, tham gia các quá trình khử và tạo thành một số chất mới. Hàm lượng các chất hữu cơ trong cặn lắng lớn hơn trong đất, chúng có khả năng trao đổi cation với các chất trong môi trường nước. Các chất lắng và hạt huyền phù rất quan trọng, giống như kho chứa cho các kim loại như Cr, Cu, Mo, Ni, Co, Mn...

Các nguyên tố vết trong nước: Đó là những nguyên tố có rất ít trong nước, chỉ nhỏ hơn vài ppm, chúng thường là các kim loại như Pb, Cd, Hg, Se... hoặc các á kim như Se, Sb... Một số là chất dinh dưỡng cho cơ thể sống của động thực vật. Tất nhiên chỉ cần thiết ở mức độ rất thấp, còn khi ở nồng độ cao chúng lại là những chất gây nhiễm độc rất mạnh.

3.4.3. Hiện tượng nước bị ô nhiễm

Màu sắc: Màu sắc của nước là biểu hiện của sự ô nhiễm. Nước tự nhiên sạch không màu, nếu nhìn sâu vào bề dày nước cho ta cảm giác màu xanh nhẹ, đó là do sự hấp thụ chọn lọc các bức xạ nhất định của ánh sáng mặt trời. Ngoài ra màu xanh còn gây nên bởi sự hiện diện của tảo ở trạng thái lơ lửng. Màu xanh đậm, hoặc có váng trắng, đó là biểu hiện trạng thái thừa dinh dưỡng hoặc phát triển quá mức của thực vật nổi (Phytoplankton) và sản phẩm phân huỷ thực vật chết. Trong trường hợp này do nhu cầu sự phân huỷ hiếu khí cao sẽ dẫn đến hiện tượng thiếu oxi, biểu hiện ở chỉ số DO thấp.

Nước có màu vàng bản do sự xuất hiện quá nhiều các hợp chất humic (axit humic, axit fulvic ...). Nhiều loại nước thải của các nhà máy, công xưởng, lò mổ có nhiều màu sắc khác nhau. Các màu sắc có ảnh hưởng tới ánh sáng mặt trời chiếu xuống dẫn đến hậu quả khôn lường cho các hệ sinh thái nước.

Mùi và vị : Mùi của nước là một đặc trưng quan trọng về mức độ ô nhiễm nước bởi các chất gây mùi như : amoniac, phenol, clo tự do, các sunfua, các xianua v.v... Mùi của nước cũng gắn liền với sự có mặt của nhiều hợp chất hữu cơ như dầu mỡ, rong tảo và các chất hữu cơ đang phân rã. Một số vi sinh vật cũng làm cho nước có mùi như động vật đơn bào Dinobryon và tảo Volvox gây mùi tanh cá. Các sản phẩm phân huỷ protein trong nước thải có mùi hôi thối.

Nước thải công nghiệp chứa nhiều hợp chất hoá học làm cho nước có vị không tốt và đặc trưng, như các muối của sắt, mangan, clo tự do, sunfua hidro, các phenol và hidrocarbon không no. Nhiều chất chỉ với một lượng nhỏ đã làm cho vị xấu đi. Các quá trình phân giải các chất hữu cơ, rong, tảo đều tạo nên những sản phẩm làm cho nước có vị khác thường. nên khi nước bị ô nhiễm, vị của nó biến đổi làm cho giá trị sử dụng của nước giảm nhiều.

Độ đục: Một đặc trưng vật lý chủ yếu của nước thải sinh hoạt và các loại nước thải công nghiệp là độ đục lớn. Độ đục do các chất lơ lửng gây ra, những chất này có kích thước rất khác nhau, từ cỡ các hạt keo đến những thể phân tán thô, phụ thuộc vào trạng thái xáo trộn của nước. Những hạt này thường hấp

thụ các kim loại độc và các vi sinh vật gây bệnh lên bề mặt của chúng. Nếu lọc không kỹ vẫn dùng thì rất nguy hiểm cho người và động vật.

Mặt khác, độ đục lớn thì khả năng xuyên sâu của ánh sáng bị hạn chế nên quá trình quang hợp trong nước bị giảm, nồng độ oxi hòa tan trong nước bị giảm, nước trở nên yếm khí.

Nhiệt độ: Nguồn gốc gây ô nhiễm nhiệt là do nước thải từ các bộ phận làm nguội của các nhà máy nhiệt điện, do việc đốt các vật liệu bên bờ sông, hồ. Nước thải này thường có nhiệt độ cao hơn từ $10 \div 15^{\circ}\text{C}$ so với nước đưa vào làm nguội ban đầu. Nhiệt độ nước tăng dẫn đến giảm hàm lượng oxi và tăng nhu cầu oxi của cá; Nhiệt độ tăng cũng xúc tác sự phát triển các sinh vật phù du còn gọi là hiện tượng "nở hoa" làm thay đổi màu sắc, mùi vị của nước. Ô nhiễm nhiệt gây ảnh hưởng tới quá trình hô hấp của sinh vật trong nước và gây chết cá, vì nồng độ oxi trong nước giảm nghiêm trọng.

3.5. CÁC CHỈ TIÊU ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG NƯỚC

Yêu cầu về chất lượng nước được sử dụng vào sinh hoạt hoặc công nghiệp, nông nghiệp... được thể hiện trong tiêu chuẩn của mỗi quốc gia hay quốc tế, trong đó giá trị giới hạn của các chỉ tiêu chất lượng được qui định rõ ràng, cụ thể. Để đánh giá chất lượng của môi trường nước người ta thường sử dụng các chỉ tiêu sau đây.

3.5.1. Các chỉ tiêu vật lý

3.5.1.1. Nhiệt độ

Nhiệt độ là yếu tố quan trọng, nó quyết định loài sinh vật nào tồn tại và phát triển một cách ưu thế trong hệ sinh thái nước. Ví dụ các loại tảo lục lam phát triển mạnh khi nhiệt độ của nước tới 32°C .

Nhiệt độ được xác định bằng nhiệt kế hoặc là một bộ phận của các thiết bị đo nhanh tại hiện trường.

3.5.1.2. Màu sắc

Màu thực của nước là màu tạo ra do các chất hoà tan hoặc ở dạng hạt keo; màu bên ngoài còn gọi là màu biểu kiến của nước là màu do các chất lơ lửng trong nước tạo nên. Trong thực tế để xác định màu thực của nước, ta lọc bỏ

các chất lơ lửng rồi mới xác định độ màu. Có nhiều cách xác định màu, song phương pháp thường dùng trong kiểm soát môi trường là cách xác định bằng phương pháp so màu với các thang màu chuẩn.

3.5.1.3. Mùi

Nước có mùi là do các chất hữu cơ, vô cơ có mùi đặc trưng hoà tan trong nước. Việc xác định mùi theo qui trình, tiêu chuẩn tương đối phức tạp. Để đánh giá sơ bộ về mùi ta có thể dùng một phương pháp đơn giản. Chỉ tiêu cho phép mẫu thử để trong bình đặc biệt sau khi đậy kín đun $50 \div 60^{\circ}\text{C}$ đạt điểm 0 của thang mùi.

3.5.2. Các chỉ tiêu về hóa học

3.5.2.1. Độ pH

Đối với nước tinh khiết thì $\text{pH} = 7$, các dung dịch axit có $\text{pH} < 7$, các dung dịch bazơ có $\text{pH} > 7$. Đối với nước thiên nhiên, nồng độ cân bằng của ion H^+ thường được quyết định bởi tỉ lệ nồng độ của khí cacbonic tự do, của ion hidrocacbonat (HCO_3^-) và ion cacbonat CO_3^{2-} trong nước. Trong trường hợp này pH của nước dao động trong khoảng từ 4,5 đến 8,3. Sự tăng hàm lượng của các chất trong nước cũng là yếu tố ảnh hưởng đến pH của nước. Đây là chỉ số quan trọng của nước, không những thế pH còn là đại lượng phụ dùng để tính toán các kết quả phân tích khác nhau.

Để xác định pH của nước thường dùng pH met (máy đo pH) với điện cực thủy tinh. Ngoài ra, có thể sử dụng giấy đo pH nhưng độ chính xác thường không cao lắm.

3.5.2.2. Độ axit

Độ axit là hàm lượng của các chất có trong nước tham gia phản ứng với các kiềm mạnh NaOH, KOH.

Độ axit của nước được xác định bằng lượng kiềm được dùng để trung hòa mẫu nước đó.

Đối với các loại nước thiên nhiên thường gặp, trong đa số các trường hợp, độ axit phụ thuộc vào hàm lượng khí CO_2 trong nước. Các chất mùn và các axit

hữu cơ nếu có trong nước cũng tạo nên một phần của độ axit của nước thiên nhiên. Trong tất cả các trường hợp đó pH của nước thường không nhỏ hơn 4,5.

Đối với các loại nước thải, hàm lượng của các loại axit mạnh tự do thường khá lớn, không những vậy trong nước thải thường chứa các muối tạo thành bởi bazơ yếu và axit mạnh, nên độ axit của nước cũng cao. Trong những trường hợp này, pH của nước thường không lớn hơn 4,5 được gọi là độ axit tự do.

Để xác định độ axit của mẫu nước, người ta chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn NaOH. Lượng dung dịch chuẩn tiêu tốn để đạt được pH = 4,5 tương ứng với độ axit tự do của nước; Lượng dung dịch chuẩn tiêu tốn để đạt được pH = 8,3 ứng với độ axit chung của nước. Nếu mẫu nước có pH lớn hơn 8,3 thì độ axit của nó bằng không. Để nhận ra điểm tương đương của phép chuẩn độ có thể dùng các chất chỉ thị axit- bazơ hoặc khi mẫu nước có màu và bị đục có thì chuẩn độ điện thế dùng điện cực thủy tinh.

3.5.2.3. Độ kiềm

Độ kiềm của nước là hàm lượng của các chất trong nước phản ứng với axit mạnh HCl.

Đối với nước thiên nhiên, độ kiềm phụ thuộc vào hàm lượng các muối hydrocacbonat của kim loại kiềm và kiềm thổ. Trong trường hợp này pH của nước thường không vượt quá giá trị 8,3 và độ kiềm chung thực tế trùng với độ cứng cacbonat và tương ứng với hàm lượng của ion hydrocacbonat (HCO_3^-).

Nếu trong nước chứa lượng không quá nhỏ các muối cacbonat tan được, cũng như các hidroxit tan được thì pH của nước lớn hơn 8,3. Trong trường hợp này, độ kiềm ứng với lượng axit cần phải dùng để làm giảm pH của nước xuống còn 8,3 được gọi là độ kiềm tự do của nước.

Để xác định độ kiềm của mẫu nước, người ta chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn axit HCl. Lượng dung dịch tiêu tốn dùng để đạt tới pH = 8,3 tương đương với độ kiềm tự do, lượng axit cần thiết để chuẩn độ đến pH = 4,5 tương đương với độ kiềm chung. Nếu pH của nước nhỏ hơn 4,5 thì độ kiềm của nước bằng không. Để xác định điểm tương đương của phép chuẩn độ có thể dùng các chất

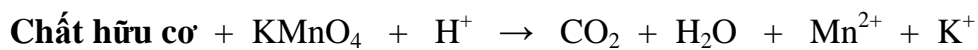
chỉ thị axit - bazơ hoặc chuẩn độ điện thế dùng điện cực thủy tinh hoặc chuẩn độ với máy đo pH.

3.5.2.4. Chỉ tiêu COD – Nhu cầu oxy hóa học (Chemical oxygen demand).

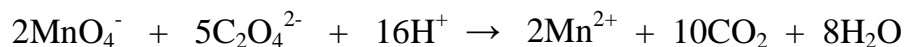
Trong các nguồn nước tự nhiên và nước thải luôn tồn tại một lượng các chất hữu cơ nhất định. Việc xác định riêng lẻ từng loại hợp chất hữu cơ là điều không thể, nên hàm lượng tổng số của chúng được xác định một cách một cách gián tiếp thông qua chỉ số COD. Chỉ số COD được định nghĩa như sau: *COD là hàm lượng oxy cần thiết để oxy hóa tất cả các hợp chất hữu cơ có trong nước bằng các chất oxy hóa mạnh ($KMnO_4$ hoặc K_2CrO_7).*

COD là một trong những thông số quan trọng nhất để đánh giá chất lượng nước, COD càng cao thì mức độ ô nhiễm chất hữu cơ càng nặng nề. Người ta xác định chỉ số COD của mẫu nước bằng 2 phương pháp chuẩn độ Kali permanganat hoặc Kali dicromat; Hiện nay còn có các máy đo trực tiếp giá trị COD.

Phương pháp Kali permanganat: Phương pháp này dựa trên khả năng oxyhóa mạnh của kali permanganat trong môi trường axit, sẽ oxyhóa các hợp chất hữu cơ trong nước, lượng kali permanganat tiêu tốn cho 1lit mẫu nước được quy ra lượng oxy (mg/l). Chỉ số COD xác định theo phương pháp này được kí hiệu là $COD_{(Mn)}$

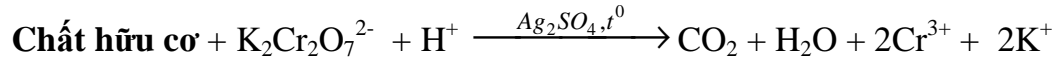


Lượng permanganat còn dư sau phản ứng được xác định bằng dung dịch axit oxalic $H_2C_2O_4$ theo phản ứng:

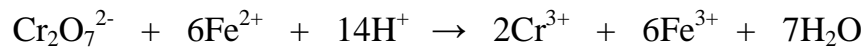


Đối với các mẫu nước có COD nhỏ 10 mg/l được xác định trực tiếp còn các mẫu nước có giá trị COD lớn hơn thì phải pha loãng trước khi xác định. Trong thực tế, nước cấp hoặc nước tự nhiên thường có hàm lượng COD nhỏ nên phương pháp $KMnO_4$ là phương pháp tiêu chuẩn. Nước thải thường chứa rất nhiều chất hữu cơ, khi xác định COD phải pha loãng nhiều lần, do đó nếu dùng phương pháp này thường dẫn đến sai số nên đòi hỏi phải dùng phương pháp $K_2Cr_2O_7$.

Phương pháp Dicromat: Phương pháp này dựa trên khả năng oxyhóa mạnh của kali dicromat trong môi trường axit, sẽ oxyhóa các hợp chất hữu cơ trong nước, lượng kali dicromat tiêu tốn cho 1lit mẫu nước được quy ra lượng oxy (mg/l). Chỉ số COD xác định theo phương pháp này được kí hiệu là COD_(Cr)



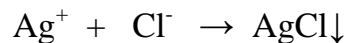
Lượng dicromat còn dư sau phản ứng được xác định bằng dung dịch chuẩn muối Fe²⁺ với chỉ thị ferroin theo phản ứng:



3.5.2.5. Hàm lượng clorua

Clorua là thành phần tự nhiên trong nước thiên nhiên, còn trong các nguồn nước thải thì hàm lượng của nó phụ thuộc vào quá trình sản xuất.

Khi hàm lượng clorua trong nước trên 2 mg/l thì có thể định lượng bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch chuẩn bạc nitrat theo phản ứng: :



3.5.2.6. Độ cứng của nước

Nước tự nhiên được chia ra cứng và nước mềm. Nước cứng không tạo bọt với xà phòng vì các cacbonat hoặc hidrocacbonat của Ca, Mg có trong nước kết tủa với xà phòng. Độ cứng của nước thường không được coi là ô nhiễm vì không gây hại đến sức khỏe con người. Nhưng độ cứng lại gây ảnh hưởng lớn đến công nghệ và hậu quả kinh tế. Độ cứng của nước có hai dạng chính là độ cứng cacbonat còn gọi là độ cứng tạm thời, do các muối HCO₃⁻ của Ca²⁺ và Mg²⁺ gây nên, độ cứng này mất đi khi đun sôi nước vì các muối này bị phân hủy tạo thành kết tủa, lắng cặn ở đáy. Loại thứ hai là độ cứng phicacbonat hay độ cứng vĩnh cửu, do các muối sunfat và clorua của Ca²⁺, Mg²⁺ gây nên.

Độ cứng của mẫu nước được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon, để xác định hàm lượng ion Ca²⁺ và Mg²⁺ rồi quy ra đơn vị mg CaCO₃/l theo TCVN.

3.5.2.7. Hàm lượng chất rắn

Chất rắn ảnh hưởng tới chất lượng nước khi sử dụng cho sinh hoạt, cho sản xuất, cản trở hoặc tiêu tốn thêm nhiều hóa chất trong quá trình xử lý. Hàm

lượng chất rắn trong nước được đánh giá thông qua các đại lượng là: Tổng lượng chất rắn; Chất rắn huyền phù; Chất rắn hòa tan và chất rắn dễ bay hơi.

Tổng lượng chất rắn (TS)

Tổng lượng chất rắn là trọng lượng khô tính bằng mg của phần còn lại sau khi làm bay hơi 1 lít mẫu nước trên nồi cách thủy rồi sấy khô ở $103^{\circ}\text{C} \div 105^{\circ}\text{C}$ cho tới khi trọng lượng không đổi, đơn vị tính bằng mg/l.

Lượng chất rắn huyền phù (SS)

Chất rắn huyền phù là những chất rắn ở dạng lơ lửng trong nước. Hàm lượng của chúng là trọng lượng khô của phần chất rắn còn lại trên giấy lọc sợi thủy tinh khi lọc 1 lít mẫu nước qua phễu lọc Gooch rồi sấy khô ở $103^{\circ}\text{C} \div 105^{\circ}\text{C}$ cho tới khi trọng lượng không đổi, đơn vị tính bằng mg/l.

Lượng chất rắn hòa tan (DS)

Hàm lượng chất rắn hòa tan chính là hiệu số của tổng lượng chất rắn và lượng chất rắn huyền phù của mẫu nước, đơn vị tính bằng mg/l.

$$DS = TS - SS$$

Lượng chất rắn bay hơi (VS)

Hàm lượng chất rắn bay hơi là trọng lượng mất đi khi nung lượng chất rắn huyền phù SS hoặc tổng lượng chất rắn TS ở 550°C trong một khoảng thời gian nhất định. Thời gian này phụ thuộc vào loại nước được xác định (nước thải, bùn, nước uống). Đơn vị có thể là mg/l, %SS, %TS. Hàm lượng chất rắn bay hơi trong nước thải thường biểu thị cho hàm lượng chất hữu cơ trong nước.

Ngoài ra người ta còn xác định hàm lượng một số ion trong nước như NO_3^- , và PO_4^{3-} ... hoặc các ion kim loại nặng trong nước bằng các phương pháp phân tích công cụ thích hợp.

3.5.3. Tiêu chuẩn vi sinh

Trong nước có nhiều loại vi trùng và siêu vi trùng, chúng xâm nhập từ môi trường xung quanh hoặc sống và phát triển trong nước. Thực tế không thể xác định tất cả các loại vi sinh vật gây bệnh (hay gây ô nhiễm nước) vì rất phức tạp và tốn nhiều thời gian. Chính vì vậy chúng ta chỉ xác định loại vi sinh vật gây bệnh có trong phân người và gia súc được đưa vào môi trường nước. Các

công trình nghiên cứu đã cho thấy rằng khoảng 80% các vi sinh vật gây bệnh thuộc nhóm Coliform, đặc trưng bởi vi khuẩn Escherichia coli (E.coli), chúng gây bệnh tiêu chảy cấp tính, viêm dạ dày, nhiễm khuẩn đường tiết niệu hay đường sinh dục... Mặt khác, E.coli là loại vi khuẩn sống dai, vì vậy sự có mặt của E.coli trong nước được dùng làm dấu hiệu về khả năng tồn tại của các vi sinh vật gây bệnh. Các xác định như sau: lấy 0,1ml mẫu nước đã pha loãng 100 đến 10.000 lần đem ủ trong môi trường Aga-eosin-methylen xanh ở 37°C trong 48 giờ. Sau đó dùng kính hiển vi điện tử để đếm và suy ra số vi khuẩn E.coli có trong 100ml mẫu nước. Tiêu chuẩn về giới hạn E.coli của WHO là 10/100ml còn theo TCVN là 20/100ml.

Chương 4. HÓA HỌC MÔI TRƯỜNG ĐẤT

4.1. THÀNH PHẦN CỦA MÔI TRƯỜNG ĐẤT

4.1.1. Thành phần cấu trúc

Môi trường đất còn gọi là Địa quyển hoặc Thạch quyển, là phần vỏ cứng và phần trên của Trái đất ở độ sâu khoảng $70 \div 100$ km trên lục địa và $2 \div 8$ km dưới đáy đại dương. Tuy vậy, chúng ta thường chỉ quan tâm tới lớp vỏ ngoài Trái đất ở độ sâu khoảng 16 km, đó là phần mà con người đã khai thác các tài nguyên thiên nhiên. Đặc trưng của lớp vỏ ngoài đối với thành phần Trái đất là hàm lượng cao của các nguyên tố thạch quyển O_2 , Si, Fe, Al, Ca, Na, K, Mg, Ti, chúng tạo thành các khoáng chất, chiếm tới 99% khối lượng vỏ Trái đất.

Vỏ ngoài Trái đất có thể chia làm hai phần:

Phần đất: từ bề mặt ngoài của Trái đất tới bề mặt đã bị phong hoá, phần này có ý nghĩa rất quan trọng đối với hoá học và sinh học của môi trường. Có thể nói đây là hệ dị thể, nơi tiếp xúc giữa địa quyển, khí quyển và thuỷ quyển, trong đó xảy ra các quá trình trao đổi chất và trao đổi năng lượng. Đồng thời, phần đất này chính là môi trường sống của các vi khuẩn, thực vật và động vật. Dưới tác động của thiên nhiên và con người thì phần này luôn luôn có những biến đổi.

Phần cứng: là phần bên dưới, bao gồm các khoáng silicat và alumino silicat. Liên kết của silic và oxy trong các khoáng silicat là những liên kết rất bền, quá trình thay thế dần từng bước các nguyên tử silic bằng các nguyên tố nhôm dẫn tới việc hình thành các alumino silicat của nhiều loại đá, khoáng khác nhau. Trong vỏ Trái đất, những feldspat, pyroxen, amphibol và ôlivin là những khoáng phổ biến, chúng chiếm khoảng 75% khối lượng vỏ Trái đất, chúng chính là các dạng tồn tại khác nhau của các hợp chất silicat, có thể kể một số loại chính là:

SiO_4^{4-} : Orthosilicat, là thành phần chính của đá Olivin $(Mg,Fe)_2SiO_4$ hay đá Zirkon Zr_2SiO_4 ...

$Si_2O_7^{2-}$: Disilicat, là thành phần chính của đá Thorvetit $Sc_2Si_2O_7$...

$\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$: Cyclosilicat, là thành phần chính của đá Benitoit $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$

$(\text{SiO}_2)_n$: là thành phần chính của thạch anh $\text{NaCa}_2(\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Nhiều khi người ta dùng khái niệm Thạch quyển, là lớp vỏ rắn của Trái Đất, cấu tạo bởi các đá kết tinh của các loại khoáng silicat và alumino silicat khác nhau, vì vậy thạch quyển là quyển đá, nó như là cái áo choàng của Trái Đất, hay nói cách khác thạch quyển là tất cả đất, đá che phủ cho Trái Đất ở khắp mọi nơi, thạch quyển đồng nghĩa với vỏ Trái đất.

Nhờ các nghiên cứu của địa chất học và địa vật lí, người ta đã xác định được cấu tạo của Trái Đất. Trái đất được cấu tạo bởi một số phần khác nhau về thành phần hay trạng thái vật chất, có hình khối cầu hơi bẹp ở hai đầu với bán kính khoảng 6.371km, được chia thành 3 phần: lớp vỏ Trái đất còn gọi là quyển Sial, tiếp đến là quyển Manti và trong cùng là nhân.

Vỏ Trái Đất chiếm khoảng 1% thể tích và 0,5% khối lượng của Trái Đất. Vỏ Trái Đất có bề dày và cấu tạo không giống nhau ở các vùng khác nhau: ở đồng bằng là 35 - 40 km, ở miền núi 50 - 80 km, dưới đáy đại dương 5 - 10 km.

Tiếp theo là quyển Manti đến độ sâu 2.900 km, chiếm khoảng 83% thể tích và 67% khối lượng Trái Đất. Quyển Manti lại được chia thành quyển Manti trên đến độ sâu 900km và quyển Manti dưới. Sự phát triển của vỏ trái đất phụ thuộc vào các quá trình xảy ra ở quyển Manti trên. Sự vận động vật chất của quyển này làm cho chỗ thì nhô lên thành lục địa hay đồi núi, chỗ thì trũng xuống thành đại dương hay thung lũng. Ở quyển Manti trên, vật chất nóng chảy xuất hiện, xâm nhập vào vỏ trái đất, khi nguội chúng kết tinh lại tạo ra các mỏ khoáng sản. Có thể nói, vỏ trái đất là là sản phẩm tiến hoá của vật chất ở quyển Manti trên trong suốt thời gian địa chất.

Nhân trái đất chiếm khoảng 16% thể tích trái đất và khoảng gần 33% khối lượng trái đất. Nhân trái đất bắt đầu ở độ sâu 2.900 km vào đến tâm trái đất, được chia làm 3 lớp: Lớp nhân ngoài ở độ sâu 2.900km đến 5.000km, người ta cho rằng vật chất lớp này đang nóng chảy ở thể lỏng; Lớp chuyển tiếp từ 5.000km đến 5.100km có tính chất chuyển tiếp; cuối cùng là nhân trong, từ độ sâu 5.100km đến 6.371 km được giả thiết là ở trạng thái rắn.

4.1.2. Thành phần hoá học của đất

Đất, đá là đối tượng chịu sự tác động của các quá trình vật lí, hoá học và sinh học. Đất là thành phần quan trọng của các chu trình hoá học của môi trường. Đất nói chung có kết cấu xốp, bao gồm các chất hữu cơ, các chất vô cơ, nước và một số khí. Đất là vật thể thiên nhiên có cấu tạo độc lập lâu đời, được hình thành do kết quả của các quá trình hoạt động tổng hợp của năm yếu tố là: đá mẹ; sinh vật; khí hậu; địa hình và thời gian. Dưới tác động của khí hậu, sinh vật và địa hình, các loại đá cấu tạo nên vỏ Trái đất dần dần bị vụn nát ra rồi sinh ra đất, được gọi là các quá trình phong hóa đất, trong đó có vai trò đặc biệt của con người. Con người tác động vào đất và đã làm thay đổi khá nhiều tính chất của đất. Phải nói rằng, ngày nay nhờ áp dụng các thành tựu khoa học kĩ thuật hiện đại, con người đã tác động vào thiên nhiên và đất đai một cách vô cùng mạnh mẽ, nhiều tác động phù hợp với qui luật tự nhiên, làm cho đất đai màu mỡ hơn, cho năng suất cây trồng cao hơn như xây dựng các hệ thống tưới tiêu nước, bón thêm phân cho đất bạc màu, trồng rừng, trồng cây ở những vùng đất trống đồi trọc. Tuy nhiên, cũng có nhiều hoạt động của con người đã hủy hoại môi trường đất, do các hoạt động của con người mà đất đai phải nhận rất nhiều chất gây ô nhiễm như các loại hóa chất bảo vệ thực vật, các chất thải của các nhà máy, rác thải của con người.

Đất có chứa không khí, nước và chất rắn. Thành phần chủ yếu của chất rắn là các chất vô cơ và các chất hữu cơ. Các chất vô cơ của đất được tạo thành từ những đá mẹ bởi các quá trình phong hoá, trong khi đó các chất hữu cơ được hình thành từ các sinh khối thực vật bị mục nát qua các thời kì cũng như sự tác động của nhiều vi khuẩn, nấm, các động vật và giun đất. Loại đất dùng để sản xuất bao gồm 5% là chất hữu cơ còn lại là chất vô cơ.

4.1.2.1. Thành phần vô cơ của đất

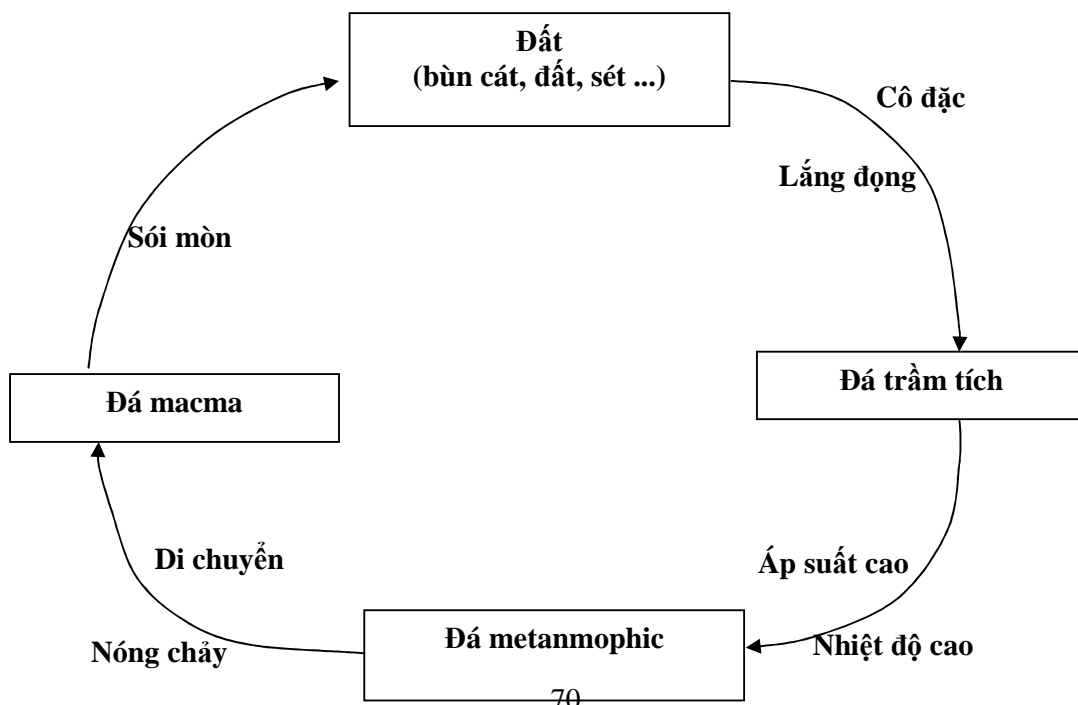
Hàm lượng chủ yếu của các hợp chất vô cơ trong đất là khoáng silicat và alumino silicat, chiếm 74,3%, một số các nguyên tố hoá học chính có hàm lượng phần trăm được liệt kê trong bảng 4.1 dưới đây.

Bảng 4.1. Một số nguyên tố chính trong vỏ Trái đất

Nguyên tố	Hàm lượng (% khối lượng)	Nguyên tố	Hàm lượng (% khối lượng)
O	46,6	Ti	0,44
Si	27,72	H	0,14
Al	9,13	P	0,120
Fe	5,00	Mn	0,10
Ca	3,63	F	0,07
Na	2,83	S	0,052
K	2,59	C	0,020
Mg	2,09	Cr	0,020

Tám nguyên tố đầu tiên đã chiếm 98,5% của khối lượng của vỏ Trái Đất. Tất cả các nguyên tố hóa học còn lại chiếm khoảng 1,5% của khối lượng của vỏ Trái Đất. Vỏ Trái Đất còn có tên là quyển Sial vì thành phần chủ yếu của nó là oxi, silic và nhôm chiếm 82,4% khối lượng vỏ Trái Đất.

Khoáng là những hợp chất vô cơ rắn, có cấu tạo hoá học xác định và có những tính chất đặc biệt. Tập hợp các khoáng được gọi là đá, bao gồm: đá macma 95% ; đá trầm tích 1%; đá biến chất metamorphic 4%. Người ta biểu diễn sự biến đổi giữa chúng như trong hình 4.1



Hình 4.1. Quan hệ giữa các loại đá trong địa quyển

Đá macma gồm hai loại: đá plutonic và đá vulkanic (có xuất xứ từ quá trình hoạt động của núi lửa). Đá plutonic được tạo thành trong quá trình lạnh dần của đá macma dưới áp suất cao bên trong vỏ Trái đất, do đó nó gồm những tinh thể lớn. Ngược lại, đá vulcanic xuất hiện do quá trình làm lạnh nhanh các đá macma nóng chảy sinh ra do hoạt động của núi lửa, nên chúng là những tinh thể nhỏ mịn, thường có dạng thủy tinh. Người ta có thể phân loại đá macma theo hàm lượng SiO_2 trong đá. Ví dụ đá axit, có chứa hơn 66% là SiO_2 ; đá trung tính có khoảng 52 đến 66% SiO_2 ; đá kiềm có khoảng 45 đến 52% SiO_2 và đá siêu kiềm khi hàm lượng SiO_2 nhỏ hơn 45%. Hai loại đá phổ biến ở nước ta là Bazan, là loại đá kiềm và Granit, là đá mang tính axit.

Đá trầm tích là kết quả tác động của những cấu tử (có thành phần trong khí quyển hoặc thủy quyển) lên bề mặt của vỏ Trái đất và là kết quả của quá trình lắng. Đá trầm tích tụ lại ở bề mặt Trái đất và che phủ một phần lớn diện tích đất liền. Thành phần khoáng chủ yếu của đá trầm tích là thạch anh SiO_2 , đất sét CaCO_3 , đolômit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, thạch cao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Đá métamorphic được tạo thành do ảnh hưởng tiếp theo của áp suất cao và nhiệt độ cao lên đá macma và đá trầm tích, trong đó các quá trình hoá học và vật lý là những quá trình dẫn tới những khoáng bền nhiệt và có tỷ trọng đặc biệt. Những khoáng đá metamorphic quan trọng là muskow $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, biotit $\text{K}(\text{MgFe})_3\text{Al}(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ và granat $\text{A}_2\text{B}_3(\text{SiO}_4)_3$ với A là Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} và B là Fe^{3+} , Cr^{3+} .

4.1.2.2. Thành phần hữu cơ của đất

Mặc dù các chất hữu cơ chỉ chiếm 2 ÷ 5% tổng khối lượng của đất nhưng rất quan trọng đối với thực vật và hệ sinh vật đất nói chung, chúng tham gia vào rất nhiều các quá trình hoá học và hóa sinh học trong môi trường đất. Các thành phần hữu cơ trong đất thường nằm ở những lớp trên cùng, gồm các khí sinh học, một phần các chất phân hủy của động thực vật và các chất mùn humin. Thành phần hữu cơ trong đất phụ thuộc vào các yếu tố khí hậu, địa hình và tình trạng cải tạo của đất.

Các thành phần hữu cơ trong đất có thể xếp loại theo các chất mùn và các chất không phải mùn như các cacbua hydro, protein, mỡ... Các axit hữu cơ bậc thấp có trong đất được khoáng hoá nhanh bởi các vi sinh vật, vì vậy tuổi thọ của chúng trong đất rất ngắn. Các chất mùn, ngược lại có cấu trúc phức tạp, có tính axit và thường có màu sẫm, chủ yếu là các chất thơm đa điện ly và một phần là các hợp chất chứa oxi với khối lượng phân tử từ 300 đến 100.000. Chúng là những bậc trung gian của quá trình khoáng hoá các chất hữu cơ trong mùn và ảnh hưởng tới khả năng hút nước, khả năng trao đổi ion của đất cũng như khả năng liên kết các ion kim loại. Đã có rất nhiều các công trình nghiên cứu về các hợp chất humin, tuy nhiên người ta vẫn chưa xác định được công thức cấu tạo mà chỉ xác định thành phần nguyên tố, khi bị rửa trôi vào môi trường nước thì chúng phân li thành các nhóm hữu cơ. Trên cơ sở độ hoà tan, có thể chia chất mùn thành ba dạng: axit humic; axit fulvic và các humin.

Các axit humic có khối lượng phân tử từ 20.000 - 100.000, màu nâu hoặc đen, không tan trong môi trường axit, chỉ tan trong môi trường kiềm. Thành phần nguyên tố bao gồm C: 50,9%; O: 44,8%; H: 3,3%; N: 0,7%; ngoài ra còn có S; P.

Các axit fulvic có khối lượng riêng nhỏ hơn, màu nâu nhạt hoặc vàng, chứa hàm lượng các nhóm chức axit nhiều hơn, tính axit mạnh hơn nên hoà tan trong kiềm và cả trong axit. Thành phần nguyên tố bao gồm C: 56,5%; O: 32,9%; H: 5,5%; N: 4,1%; ngoài ra còn có S; P.

Humin gồm các chất cao phân tử còn lại, không tan, có màu đen, là phức của axit humic và axit fulvic liên kết bền với nhau và với phần khoáng của đất.

Ngoài ra trong đất còn có các cacbua hydro chiếm từ 5 ÷ 20% tổng lượng chất hữu cơ trong đất. Cấu tạo và tính chất của chúng cho tới nay cũng chưa được sáng tỏ hoàn toàn mặc dù chúng đóng vai trò quan trọng trong việc liên kết các ion kim loại từ nguồn khí quyển vào đất và ảnh hưởng tới quá trình sinh học xảy ra trong đất.

Vì các chất hữu cơ trong đất tạo phức với các khoáng đất sét nên đặc tính của các hạt keo là rất quan trọng, chúng có thể là chất hấp phụ đối với các

khoáng cũng như có thể liên kết hàng loạt các chất với nhau qua quá trình hấp phụ. Hàm lượng các chất hữu cơ trong đất qui định hiệu quả sản xuất của một loại đất nào đó. Vì nó bảo đảm cho các vi sinh vật hoạt động trong lòng đất, xúc tiến cho quá trình hình thành những hợp chất mà cây cối có thể hấp thụ được.

Các hợp chất hữu cơ cung cấp thức ăn cho các vi sinh vật, động vật và thực vật trong đất; Tham gia vào các phản ứng hóa học như trao đổi ion, giữ các tính chất vật lí của đất, ngoài ra chúng còn góp phần vào quá trình khoáng hóa các chất vô cơ.

Dưới tác dụng của nhiệt độ, các vi sinh vật, không khí và nước, các chất hữu cơ trong đất bị biến đổi theo hai hướng là vô cơ hóa và mùn hóa. Vô cơ hóa là quá trình phân hủy các chất hữu cơ thành các hợp chất vô cơ như các loại muối khoáng; còn mùn hóa là quá trình biến đổi các chất hữu cơ cả chất vô cơ thành một chất mùn đen gọi là mùn đã nói ở trên. Mùn chứa nhiều chất dinh dưỡng rất cần thiết cho cây. Mùn làm cho đất xốp, giữ được độ ẩm và giữ màu mỡ cho đất. Những chất mùn tạo ra các lớp quan trọng nhất của các hệ phức chất trong đất, chính là các hạt keo đất.

4.1.2.3. Nước và khí trong đất

Phần rỗng xốp trong đất chứa đầy nước và khí. Độ lớn của các khoảng trống được xác định bởi mật độ hạt keo đất và độ xốp. Sự vận chuyển nước và khí vào các lỗ rỗng hay rãnh phụ thuộc chủ yếu và cấu tạo của đất. Đất cát có độ rỗng xốp của hạt lớn, chứa một lượng nước ít ỏi, cũng không giữ được các khoáng chất dùng cho cây trồng. Ngược lại, đất sét giữ một lượng lớn nước ở các lỗ rỗng nhỏ và rất khó tách.

Nước trong đất chỉ có thể lưu thông nhờ những rãnh nhỏ, đường kính d lớn hơn $10\mu\text{m}$. Nước giữ trong các lỗ xốp có d nhỏ hơn $2\mu\text{m}$ thường không sử dụng được cho cây trồng bởi tồn tại dưới dạng hơi nước trong đất. Phần pha lỏng xuất hiện khi tiếp xúc với những hạt đất rắn tạo thành dung dịch đất, sẽ hoà tan một phần các chất dinh dưỡng của đất, tạo điều kiện để rễ cây trồng có thể hấp thụ được các chất dinh dưỡng này.

Khí quan trọng trong đất là ôxy và cacbonic, đảm bảo cho sự sống của hệ sinh vật đất và các quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ; các quá trình vô cơ hóa; mùn hóa... ngoài ra trong đất còn có thể có nhiều loại khí khác sinh ra từ các quá trình hóa học, sinh học như: NO_2 , NO , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , H_2S ...

4.1.3. Những chất dinh dưỡng đa lượng và vi lượng trong đất

4.1.3.1. Những chất dinh dưỡng vi lượng

Những chất dinh dưỡng vi lượng là các chất mà cây cối chỉ cần một lượng rất nhỏ, nếu thiếu chúng thì cây cần cỗi, cho thu hoạch kém, nhưng nếu lượng lớn quá thì lại gây độc hại cho cây, đó là các nguyên tố cần ở dạng vết khoảng 10^{-3} ppm, thường là: bo, clo, natri, đồng, sắt, mangan, kẽm, vanadi và molipden. Hầu hết, chúng có mặt trong thành phần của các enzym, một số trong chúng như clo, mangan, sắt, kẽm và vanadi có thể còn tham gia vào trong quá trình quang hợp của cây xanh.

4.1.3.2. Những chất dinh dưỡng đa lượng

Những chất dinh dưỡng đa lượng là những chất cần thiết cho thực vật có chứa các nguyên tố cacbon, hidro, oxi, nitơ, lưu huỳnh, photpho, kali, canxi và magie. Không khí và nước là nguồn cung cấp cacbon, hidro và oxi. Các chất dinh dưỡng đa lượng khác được đất cung cấp. Nhờ loại vi khuẩn cố định đạm nên một số thực vật có thể hấp thụ nitơ một cách trực tiếp từ khí quyển. Bón phân cho đất để bổ sung thêm các chất dinh dưỡng chứa các nguyên tố nitơ, photpho và kali. Canxi bị thiếu hụt trong đất là do cây cối đã hấp thụ nó, hoặc nằm ở dạng không tan nên cây trồng không hấp thụ được. Chúng ta cần bón vôi để cung cấp canxi cần thiết cho cây và khử chua cho đất.

4.2. HOÁ HỌC CỦA QUÁ TRÌNH PHONG HOÁ ĐẤT

4.2.1. Khái niệm về các quá trình phong hóa

Sự biến đổi và phân hủy đá trong vỏ Trái đất do những ảnh hưởng qua lại giữa khí quyển, thủy quyển và sinh quyển được gọi là quá trình phong hoá. Phong hoá có thể là kết quả của quá trình vật lý, hoá học hay sinh học.

Quá trình phong hoá vật lý (phong hóa cơ học) là quá trình làm vụn đá do sự thay đổi đột ngột của nhiệt độ, do hệ số giãn nở nhiệt khác nhau của các

loại khoáng cũng như do sự tăng áp suất trong quá trình kết tinh của đá. Gió, xói mòn, băng hà có thể đồng thời là những yếu tố dẫn đến quá trình phong hoá vật lý đối với đá.

Quá trình phong hoá sinh học là quá trình làm thay đổi hệ thống sinh học của thực vật và động vật trong đất. Sản phẩm phân huỷ của những hệ thống này qua những thay đổi xác định sẽ dẫn tới sự thay đổi sinh học của môi trường xung quanh.

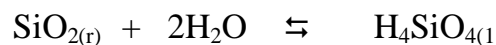
Quá trình phong hoá hóa học bao gồm hàng loạt những quá trình hoá học đơn giản như thủy phân, cacbonat hoá, oxyhóa-khử, hoà tan và kết tinh... Trong thực tế các quá trình nói trên thường xảy ra theo cơ chế tổng hợp, ảnh hưởng qua lại lẫn nhau, trong đó nước và những thành phần của khí quyển là những chất tham gia phản ứng. Các quá trình này cũng chịu ảnh hưởng mạnh mẽ của các điều kiện địa hình và khí hậu. Sau đây ta đề cập đến một số quá trình phong hoá hóa học.

4.2.2. Các quá trình phong hóa hóa học

4.2.2.1. Quá trình phong hóa hoà tan và kết tinh

Những liên kết tạo thành bởi các ion trên vỏ Trái đất có độ hoà tan tương đối lớn chủ yếu là các muối halogen kim loại kiềm hoặc kiềm thổ như NaCl, KCl, MgCl₂ ... trong một số khoáng hay thạch cao.

SiO₂ là thành phần chính của địa quyển có thể hoà tan theo phản ứng sau:

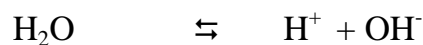


Ở điều kiện bình thường, các silicat tự hoà tan theo quá trình trên với một lượng rất nhỏ nhưng trong môi trường kiềm độ hoà tan của các silicat có thể tăng hơn do độ phân ly rất kém của axit yếu H₄SiO₄.

Quá trình hoà tan của các hydroxyt kim loại M(OH)_n trong nước được biểu thị bằng phương trình cân bằng hoà tan sau đây:

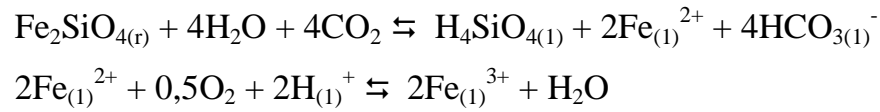


Khi kết hợp với phương trình cân bằng phân ly nước:



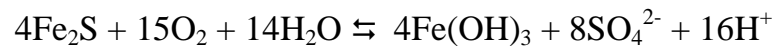
Đây là những quá trình phong hóa phong phú và phức tạp nhất trong môi trường đất, phụ thuộc rất nhiều vào thành phần hóa học và hệ vi sinh vật đất. Một số ví dụ cụ thể như sau:

- Quá trình phong hoá của oxyhóa-khử của các khoáng sắt fayalit Fe_2SiO_4 xảy ra dưới điều kiện có mặt của CO_2 như sau:



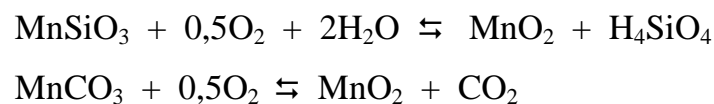
Trên cơ sở thủy phân chiếm ưu thế và sự kết tủa của ion Fe^{3+} dưới dạng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hoặc Fe_2O_3 thì quá trình xảy ra nhanh.

- Trong quá trình phong hoá oxyhóa-khử của các khoáng pyrit FeS_2 thì các thành phần Fe và S sẽ được ôxy hóa đồng thời. Phương trình tổng cộng của quá trình như sau:



Những biến đổi tương tự cũng xảy ra đối với việc axit hoá nước ngầm. Người ta ước đoán theo cơ chế của quá trình trên xảy ra trong các mỏ than ở Mỹ thì hàng năm có đến 8 triệu tấn H_2SO_4 được tạo thành và do đó cần phải có những phản ứng vi sinh hoặc phản ứng trung hoà tiếp theo đó để xử lý.

- Quá trình phong hoá oxyhoá-khử của khoáng mangan là các phản ứng của rhodonit MnSiO_3 và maganspat MnCO_3 :



Trong thực tế, tốc độ phong hoá đối với từng loại đá rất khác nhau và phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ, độ ẩm của không khí. Sự phong hoá xảy ra nhanh ở vùng nhiệt đới, trước hết là với các khoáng của kim loại kiềm và kiềm thổ. Mặt khác những chất độc ô nhiễm do hoạt động của con người thải vào đất cũng có thể làm thay đổi tốc độ các quá trình phong hoá và sản phẩm của chúng. Trong môi trường axit thì phản ứng thường nhanh hơn và do đó làm thay đổi chất lượng đất.

4.3. SỰ Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG ĐẤT

4.3.1. Khái quát chung

Đất là nơi tiếp nhận một số lượng lớn các sản phẩm phế thải từ sản xuất và sinh hoạt của con người và động vật, đó chính là nguyên nhân gây nên sự ô nhiễm môi trường đất. Căn cứ vào nguồn gốc phát sinh các chất gây ô nhiễm, người ta thường phân loại loại như sau :

- ô nhiễm môi trường đất do chất thải sinh hoạt
- ô nhiễm môi trường đất do chất thải nông nghiệp
- ô nhiễm môi trường đất do chất thải công nghiệp
- ô nhiễm môi trường đất do giao thông vận tải
- ô nhiễm môi trường đất do chất thải y tế

Cũng có thể phân chia sự ô nhiễm đất theo tác nhân gây ô nhiễm thành một số loại như sau : ô nhiễm do tác nhân hóa học, ô nhiễm do tác nhân sinh hóa và ô nhiễm do tác nhân vật lí.

4.3.2. Một số chất gây ô nhiễm môi trường đất

4.3.2.1. Ô nhiễm đất do phân hóa học và hóa chất bảo vệ thực vật

Trong nông nghiệp, loại ô nhiễm này gây ra do sử dụng phân hóa học, thuốc trừ vật hại, chất diệt cỏ và các chất kích thích tố thực vật.

Để tăng năng suất cây trồng, ở trên thế giới cũng như ở nước ta có xu hướng tăng cường sử dụng các chất hóa học, vì vậy nó tác động đến môi trường đất ngày càng mạnh mẽ hơn. Chúng làm thay đổi thành phần và tính chất của đất, có khi làm chua đất, làm cứng đất, làm thay đổi cân bằng các chất dinh dưỡng giữa cây trồng và đất.

Sử dụng phân hóa học quá liều cũng làm cho đất bị chua. Đất chua ảnh hưởng tới trạng thái sinh lí cây trồng và hiệu quả sử dụng phân hóa học.

Do hệ thống tưới tiêu không hợp lí hoặc do mưa nhiều nắng lắm, đất trồng trọt bị rửa trôi mất lớp hữu cơ, dưới tác dụng của ánh sáng một số hợp chất chứa lưu huỳnh bị oxi hóa thành axit H_2SO_4 , axit H_2SO_4 lại tác dụng với sắt, nhôm trong keo đất thành sunfat sắt hoặc sunfat nhôm, gây ra đất phèn, loại đất này có độ pH thấp và khó trồng trọt.

Phân bón hóa học được bón vào đất, một phần được thực vật hấp thụ, một phần được đất giữ lại, nhưng một phần tương đối lớn bị rửa trôi vào các nguồn

nước hoặc phóng thải vào khí quyển, gây ô nhiễm chung cả thạch quyển, khí quyển và cả thủy quyển.

Thuốc Bảo vệ thực vật cũng có nhiều loại, ở nước ta đã sử dụng thuốc bảo vệ thực vật từ lâu, ngày nay nó càng tăng lên đáng kể về khối lượng và chủng loại. Cũng giống như phân hóa học, các loại thuốc bảo vệ thực vật cũng bị rửa trôi theo nguồn nước rất nhiều, ước tính tác dụng trừ vật hại chỉ có 1-2% nên gây ảnh hưởng rất mạnh đến môi trường.

Ngoài ra, thuốc bảo vệ thực vật cũng để lại một số hậu quả xấu cho con người và môi trường. Con người tiếp xúc lâu dài với thuốc có thể bị rối loạn sinh lí, sinh hóa, gây bệnh ung thư, sinh con quái thai và ảnh hưởng đến tính chất di truyền của con người.

Số người bị ngộ độc thuốc trừ sâu do ăn rau, quả phun thuốc trừ sâu chưa bị phân hủy tăng lên khá nhiều. Cũng do thuốc bảo vệ thực vật đã làm giảm số lượng của nhiều loài sinh vật có ích như ong mắt đỏ, nấm có ích làm giảm tính đa dạng sinh học, làm xuất hiện các loài sâu bệnh kháng thuốc và là nguyên nhân bùng nổ nạn dịch của rầy nâu, bệnh đạo ôn ở một số vùng.

4.3.2.2. Ô nhiễm đất do chất thải công nghiệp và sinh hoạt

Hoạt động sản xuất công nghiệp đã để lại các chất thải gây ô nhiễm ở cả 3 dạng: rắn, lỏng, khí.

Khoảng 50% chất thải công nghiệp là chất thải rắn như than, bụi, chất hữu cơ, xỉ quặng..., trong đó có 15% có khả năng gây độc nguy hiểm.

Các chất thải rắn công nghiệp gây ô nhiễm rất lớn cho đất. Đặc biệt nghiêm trọng là các chất thải công nghiệp làm ô nhiễm đất bởi các hóa chất và kim loại nặng như Cu, Zn, Pb, As, Hg, Cr, Cd. Các nhà máy còn xả vào khí quyển rất nhiều khí độc như H₂S, CO₂, CO, NO_x..., chúng cũng sa lắng xuống môi trường đất. Đó cũng là nguyên nhân gây ra mưa axit, làm chua đất, phá hoại sự phát triển của thảm thực vật.

Hằng ngày con người và các động vật đã thải ra một khối lượng rất lớn các chất phế thải vào môi trường đất. Đó là rác, phân, xác động vật và các chất thải khác. Khu vực càng đông người thì các chất phế thải đó càng lớn. Đó cũng

là vấn đề cần được xã hội quan tâm giải quyết một cách thường xuyên và khoa học.

4.3.2.3. Ô nhiễm đất do tác nhân sinh học

Ô nhiễm đất do chất thải mất vệ sinh, hoặc sử dụng phân bắc tươi, hoặc bón trực tiếp bùn thải sinh hoạt đã gây cho người và động vật bị nhiễm các loại trực khuẩn lỵ, thương hàn amip, kí sinh trùng như giun sán.

Đất bị ô nhiễm trứng giun kí sinh, nhiễm vi sinh vật thường gặp ở một số vùng nông thôn hoặc vùng trồng rau. Đất là một con đường truyền dịch bệnh phổ biến: Người - đất - nước - côn trùng - ký sinh trùng; Người - hoặc vật nuôi - đất - người hoặc đất - người.

4.3.2.4. Ô nhiễm do chiến tranh

Miền Nam nước ta qua cuộc chiến tranh tàn khốc đã phải hứng chịu hơn 100.000 tấn chất độc hóa học, trong đó có các hợp chất dioxim.

4.3.2.5. Ô nhiễm đất do thảm họa địa hình

Miền núi, cao nguyên nước ta chiếm khoảng 67% diện tích cả nước với gần 20.883.000 ha, có địa hình cao và dốc, có các yếu tố chia cắt ngang, chia cắt sâu, với chiều dài sườn dốc lớn gây ra các trung tâm mưa lớn nhất nước, gây xói mòn đất, là nguyên nhân suy thoái môi trường đất.

Hiện tượng sạt lở đất, không những làm mất đất đang sản xuất mà còn làm cho sự định hình một số khu sản xuất ở miền núi trở nên thiếu ổn định. Ngoài ra, do hiện tượng phá rừng, đốt rừng, đời sống du canh, du cư cũng làm cho đất đồi núi tăng thêm hiện tượng xói mòn, lở đất.

4.3.2.6. Ô nhiễm đất do tác nhân vật lí

Nguồn gây ô nhiễm chủ yếu cho đất là quá trình đốt nhiên liệu như củi, xăng, than, dầu khí trong sản xuất công nghiệp, giao thông vận tải và sinh hoạt. Đặc biệt nhà máy điện, luyện kim, cháy rừng, phát rừng đốt rẫy làm tăng nhiệt độ của đất, làm hủy hoại môi trường đất, làm đất mất màu mỡ.

Khi nhiệt độ trong đất tăng lên sẽ gây ảnh hưởng xấu đến hệ sinh vật đất phân giải chất hữu cơ, làm chai cứng đất, làm mất chất dinh dưỡng. Nhiệt độ trong đất tăng lên sẽ làm giảm hàm lượng khí oxi trong đất, làm mất cân bằng

oxi trong đất và quá trình phân hủy các chất hữu cơ sẽ tạo ra sản phẩm trung gian không có lợi cho cây trồng như : NH_3 , H_2S , CH_4 , andehit ...

Nhiệt độ trung bình của Trái Đất tăng lên là một trong các nguyên nhân chính gây nên các hiện tượng Elnino, Lanina, làm mực nước biển sẽ dâng cao, gây ra thiên tai hạn hán, lũ lụt, bão tố...

4.3.2.7. Ô nhiễm đất bởi các chất phóng xạ

Nguồn ô nhiễm đất bởi các chất phóng xạ là những phế thải của các cơ sở khai thác các chất phóng xạ, trung tâm nghiên cứu nguyên tử, các vụ thử hạt nhân, các cơ sở sử dụng đồng vị phóng xạ trong nông nghiệp, công nghiệp và y tế (sử dụng các đồng vị phóng xạ để chữa bệnh và nghiên cứu khoa học).

Bên cạnh lợi ích rất to lớn thì phóng xạ đã gây cho con người nhiều hiểm họa.