

Chương 5

Các chất ô nhiễm không khí hữu cơ

❖ *Chương 5: Các chất ô nhiễm không khí hữu cơ*

5.1. Các hợp chất hữu cơ trong khí quyển

5.2. Các hợp chất hữu cơ từ nguồn gốc tự nhiên

5.3. Các hợp chất hydrocarbon

5.4. Các hợp chất chứa oxi

5.5. Các hợp chất hữu cơ chứa halogen, lưu huỳnh, Nito

❖ *Các hợp chất hữu cơ trong khí quyển*

- Giới thiệu
- Quá trình loại bỏ các hợp chất hữu cơ trong khí quyển
- Quá trình chung cất và phân đoạn các hợp chất hữu cơ trên toàn cầu

❖ *Giới thiệu*

- Các chất ô nhiễm hữu cơ có thể gây ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng khí quyển.
- Các ảnh hưởng có thể chia làm 2 loại:
 - Trực tiếp:
 - Ở phạm vi cục bộ: trong phân xưởng làm việc
 - VD: ung thư do tiếp xúc với vinyl chloride
 - Gián tiếp:
 - Do các chất ô nhiễm thứ cấp (khói quang hóa)
 - VD: hydrocarbon trong khí quyển

❖ *Quá trình loại bỏ các hợp chất hữu cơ trong khí quyển*

- Các hợp chất hữu cơ được loại bỏ khỏi không khí qua nhiều con đường khác nhau:
 - Sa lắng khô và ướt
 - Phản ứng quang hóa
 - Hình thành và tích hợp vào các hạt bụi
 - Hấp thu bởi cây xanh

❖ *Quá trình loại bỏ các hợp chất hữu cơ trong khí quyển*

- Cây xanh có vai trò quan trọng trong việc lọc các chất ô nhiễm hữu cơ khỏi không khí.
 - Do diện tích bề mặt lớn
 - Thông qua lớp cuticle (lớp màng polymer sinh học của lá cây)
 - Lớp cuticle này là lipophilic, có ái lực đặc biệt với các chất hữu cơ

❖ *Quá trình loại bỏ các hợp chất hữu cơ trong khí quyển*

- Các hợp chất hữu cơ (lindane, triadimenol, bitertanol, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, và pentachlorophenol) bị hấp thu qua 2 giai đoạn:
 - Hấp thu lên bề mặt lá
 - Xâm nhập vào lá thông qua lớp cuticle
- Khả năng hấp thu phụ thuộc vào diện tích bề mặt và tính lipophilicity của lá cây

❖ *Quá trình chung cất và phân đoạn các hợp chất hữu cơ trên toàn cầu*

- Trên phạm vi toàn cầu, các hợp chất hữu cơ bền tham gia vào chu kỳ chung cất và phân đoạn:
 - Bay hơi vào khí quyển ở các vùng ấm hơn của Trái Đất
 - Ngưng tụ và tích lũy ở các vùng lạnh hơn
- Phụ thuộc vào
 - Tính chất hóa lý của chất ô nhiễm
 - Nhiệt độ môi trường.

❖ *Quá trình chưng cất và phân đoạn các hợp chất hữu cơ trên toàn cầu*

- Phân đoạn các hợp chất hữu cơ bền dựa trên tính bay hơi:
 - Ít bay hơi: lắng gần nguồn thải
 - Dễ bay hơi: lắng ở vùng cực
 - Bay hơi trung bình: lắng ở vùng giữa
- Điều này dẫn đến sự tích tụ các chất ô nhiễm hữu cơ bền ở các vùng cực vốn dễ bị tổn thương môi trường từ các nguồn thải công nghiệp ở rất xa.

❖ *Các hợp chất hữu cơ từ nguồn gốc tự nhiên*

- Các hợp chất hữu cơ trong khí quyển
 - Chủ yếu là có nguồn gốc từ tự nhiên
 - Nguồn nhân tạo chỉ chiếm 1/7
- Một số chất quan trọng
 - Methane
 - Hydrocarbon sinh học
 - Terpene
 - Ester (nhiều loại nhưng ít lượng)

❖ *Methane*

- Chiếm phần lớn các chất hữu cơ trong khí quyển
- Nồng độ tự nhiên trong không khí: 1.4 ppm
- Là nguồn sinh ra CO và O₃ trong tầng đối lưu và hơi nước trong tầng bình lưu
- Nguồn gốc:
 - Từ quá trình phân hủy kỵ khí các chất hữu cơ trong nước, bùn, hoặc đất của vi sinh vật
$$2\{\text{CH}_2\text{O}\} \text{ (bacterial action)} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g})$$
 - Ở hơi và hoạt động của vi khuẩn trong hệ tiêu hóa ở động vật

❖ *Hydrocarbon sinh học*

- Do các sinh vật tạo ra
- Cây cối:
 - Là nguồn đóng góp hydrocarbon lớn nhất (trừ CH_4)
 - Khoảng 367 hợp chất khác nhau
- Các nguồn khác bao gồm từ vi sinh vật, cháy rừng, chất thải động vật, núi lửa.

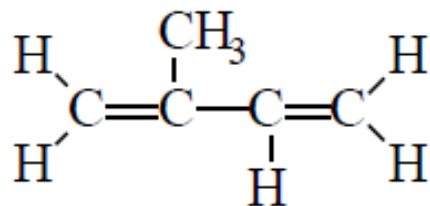
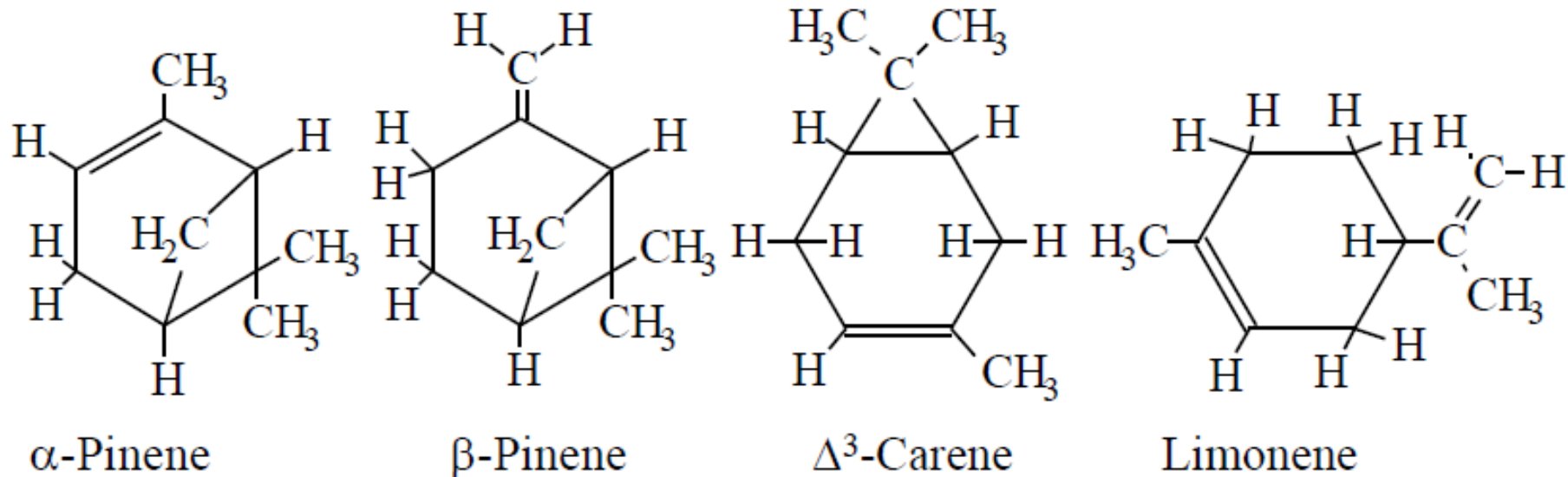
❖ *Hydrocarbon sinh học*

- Hydrocarbon đơn giản nhất do cây cối sinh ra là ethylene - C_2H_4 :
 - Được sinh ra bởi nhiều loại cây
 - Là thông điệp điều chỉnh sinh trưởng của cây.
- Do có liên kết đôi, C_2H_4 dễ phản ứng với $HO\cdot$ và các chất oxy hóa khác trong khí quyển
- Ethylene từ cây cối được coi là một chất có hoạt tính cao tham gia vào các quá trình hóa học trong khí quyển.

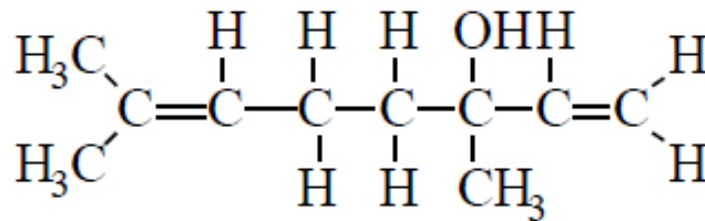
❖ *Terpene*

- Hầu hết hydrocarbon sinh ra do cây cối là terpene
 - Thành phần chính của tinh dầu
 - Tinh dầu được chiết xuất từ cây cối nhờ quá trình chưng cất bằng hơi nước.
- Một số loài cây sinh ra terpene gồm có
 - Cây lá kim (cây xanh lá quanh năm và cây bụi như thông và bách)
 - Cây họ sim,
 - Cây và cây bụi họ cam quýt.

❖ Terpene



isoprene



linalool

❖ *Terpene*

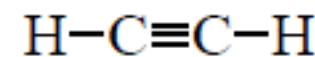
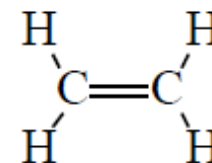
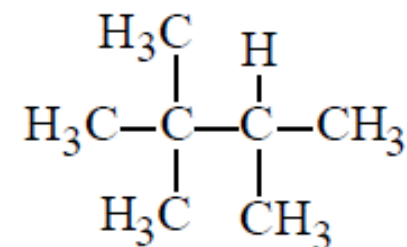
- Terpene là chất có hoạt tính cao trong khí quyển
 - Phản ứng của terpene và HO• diễn ra rất nhanh
 - Terpene cũng phản ứng với các chất oxy hóa khác trong khí quyển, đặc biệt là O₃.
- Một số terpene phản ứng với oxy trong khí quyển tạo ra bụi và mù màu xanh ở phía trên các cánh rừng rậm rạp.

❖ Giới thiệu

- Do việc sử dụng nhiên liệu rộng rãi, hydrocarbon là thành phần chính trong các chất ô nhiễm không khí hữu cơ

- Các hợp chất thường gặp là

- Alkane (paraffin) – liên kết đơn
- Alkene (olefin) – 1 liên kết đôi
- Alkyne – 1 liên kết ba
- Aryl (aromatic) – vòng benzene



❖ *Nguồn phát sinh*

- Trực tiếp: do rò rỉ, bay hơi,...
- Gián tiếp: là sản phẩm phụ của quá trình cháy không hoàn toàn các hydrocarbon khác

❖ *Đặc tính*

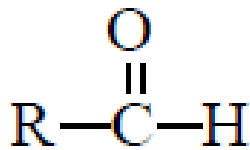
- Alkane là hợp chất tương đối ổn định trong không khí (ít tham gia phản ứng hóa học).
- Alkene là chất có hoạt tính cao, đặc biệt trong điều kiện có ánh sáng và NO_x.

❖ *Đặc tính*

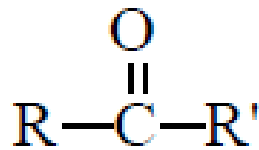
- Hydrocarbon bình thường chứa 15% hydrocarbon hoạt tính
- Hydrocarbon từ quá trình đốt chứa 45% hydrocarbon hoạt tính
 - 1/3 là alkane có tính ổn định,
 - phần còn lại là alkene (1/3) và aryl (1/3) có hoạt tính cao hơn.

❖ *Carbonyl*

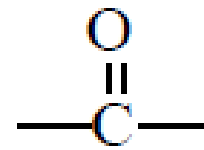
- Các hợp chất chứa oxy bao gồm aldehyde và ketone là những chất được hình thành đầu tiên trong quá trình oxy hóa quang hóa các hydrocarbon trong không khí
- Cấu tạo của các hợp chất carbonyl



Aldehyde



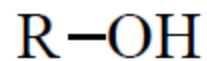
Ketone



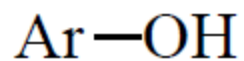
Carbonyl moiety

❖ *Một số hợp chất khác*

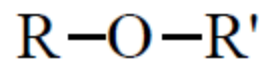
- Các hợp chất khác gồm có alcohol (rượu), phenol, ête (ether) và carboxylic acid
 - R và R': gốc hydrocarbon
 - Ar: gốc aryl (vòng benzene)



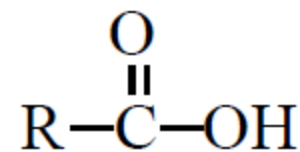
Aliphatic
alcohols



Phenols



Ethers



Carboxylic
acids

❖ *Các hợp chất hữu cơ chứa halogen, lưu huỳnh, nitơ*

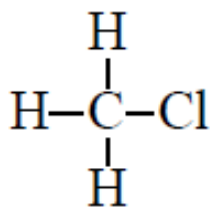
- Hợp chất chứa halogen
- Hợp chất chứa lưu huỳnh
- Hợp chất chứa nitơ

❖ *Hợp chất chứa halogen*

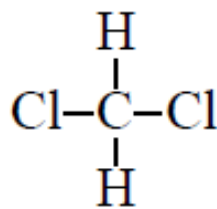
- Các hợp chất chứa halogen bao gồm các hydrocarbon có nguyên tử H được thay thế bằng nguyên tử halogen (F, Cl, Br, hoặc I).
- Gốc hydrocarbon có thể là mạch carbon no (alkyl), không no (alkenyl) hoặc vòng thơm (aryl).
- Các hợp chất này gây ra nhiều vấn đề về môi trường và độc học do các tính chất hóa học và vật lý của nó.
- Nguồn gốc các chất này chủ yếu là nhân tạo, nhưng cũng phát sinh tự nhiên do các sinh vật biển.

❖ Một số hợp chất chứa halogen

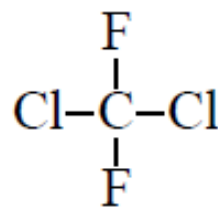
- Chloromethane: sản xuất silicone,
- Dichloromethane: dung môi hữu cơ không phân cực dùng trong tách cafein, rửa sơn, trong sản xuất nhựa PU, giảm áp suất hơn trong quá trình tạo aerosol
- Dichlorodifluoromethane: từng là tác nhân lạnh
- 1,1,1-trichloroethane: phổ biến trong dung môi clo hóa công nghiệp.



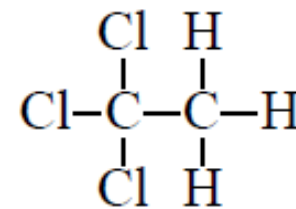
Chloromethane
(bp -24°C)



Dichloromethane
(methylene chloride,
fp -97°C, bp 40°C)



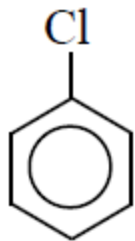
Dichlorodifluoro-
methane ("Freon-
12," bp -29°C)



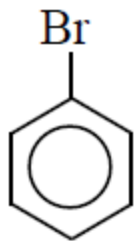
1,1,1-Trichloroeth-
ane (methyl chloro-
form, bp 74°C)

❖ Một số hợp chất chứa halogen

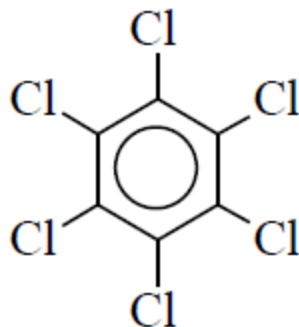
- Các hợp chất vòng thơm chứa halogen là những chất rất độc.



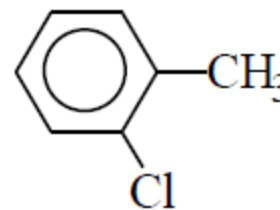
Chloro-
benzene



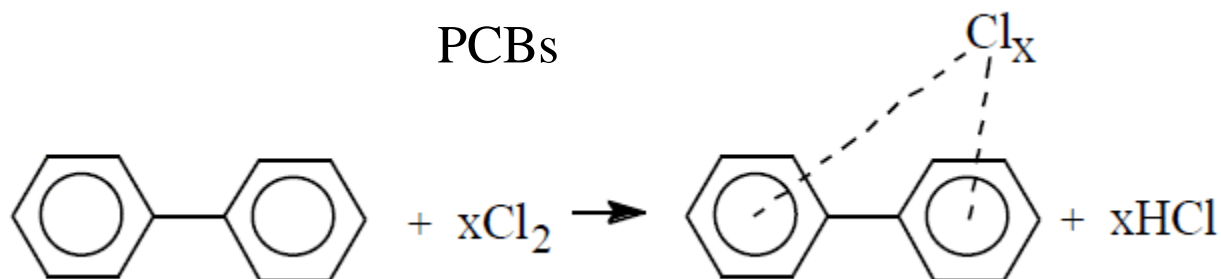
Bromo-
benzene



Hexachloro-
benzene

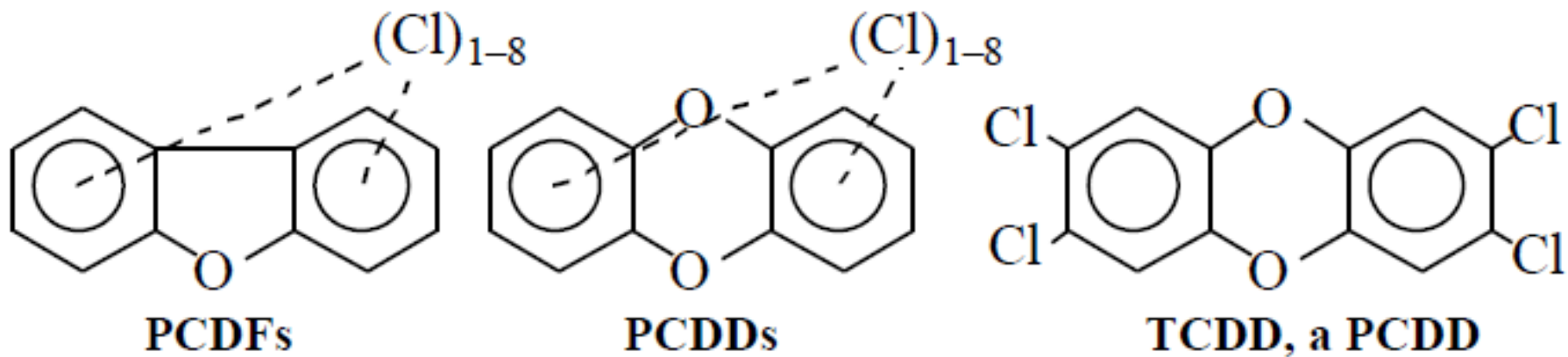


1-Chloro-2-
methylbenzene



❖ Một số hợp chất chứa halogen

- Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs)
- 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD)
 - Là nhóm độc nhất
 - Thường gọi là Dioxin.

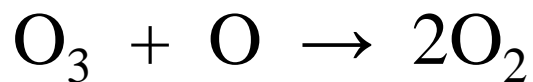
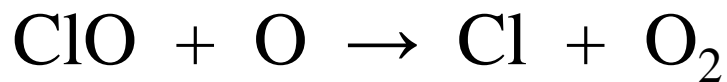
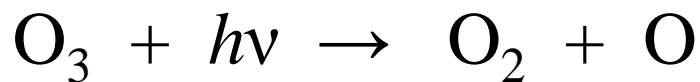
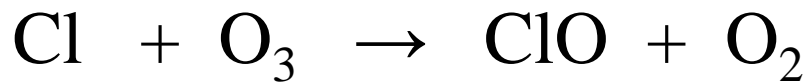
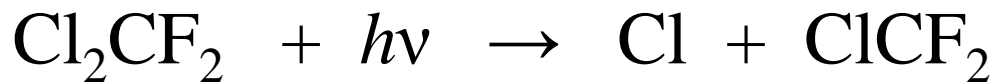


❖ *Một số hợp chất chứa halogen*

- Chlorofluorocarbons (CFCs):
 - Chứa 3 nguyên tố C, F, và Cl.
 - Bao gồm: CCl_3F (CFC-11, bp 24°C), CCl_2F_2 (CFC-12, bp -28°C), $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ (CFC-113), $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ (CFC-114), và C_2ClF_5 (CFC-115).
 - Sử dụng làm bọt dẻo và bọt cứng (foam), tác nhân lạnh
 - Bền vững và không độc hại
 - Gây phá hủy tầng ozone

❖ CFCs

- Các phản ứng phá hủy tầng ozone



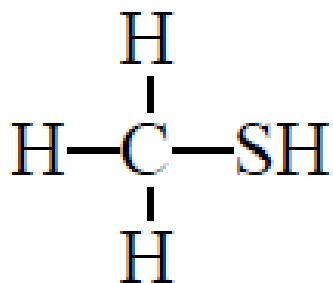
❖ *Hợp chất chứa halogen*

- Trên phạm vi toàn cầu, có 3 hợp chất chứa halogen phổ biến nhất là methyl chloride, methyl chloroform, và carbon tetrachloride
- Nồng độ khoảng từ 10 đến vài chục ppb
- Methyl chloroform khá bền vững trong không khí, tồn tại đến vài năm, và có khả năng gây hại cho tầng ozone.

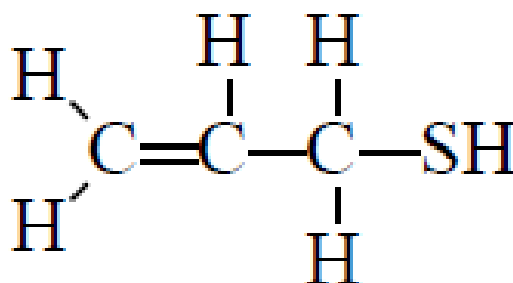
❖ *Hợp chất chứa lưu huỳnh*

- Là hợp chất thay gốc alkyl hoặc aryl cho nguyên tử H trong H_2S .
- Thường gọi là các hợp chất mercaptans (R-SH) thioethers (R-S-R).
- Hợp chất quan trọng nhất là dimethylsulfide, tạo ra bởi sinh vật biển và thải vào không khí một lượng lưu huỳnh tương đương với nguồn nhân tạo.
- Lượng SO_2 ở khí quyển đại dương chủ yếu là do chất này bị oxy hóa tạo ra.

❖ Một số hợp chất chứa lưu huỳnh



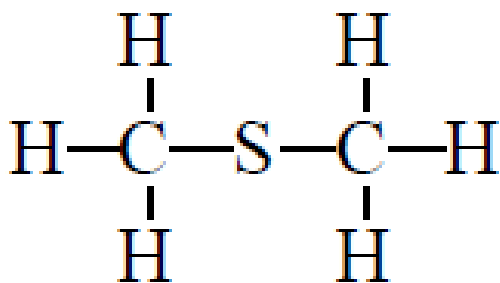
Methanethiol



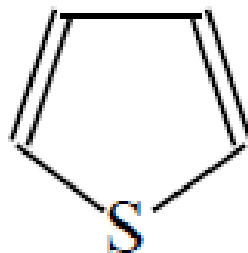
2-Propene-1-thiol



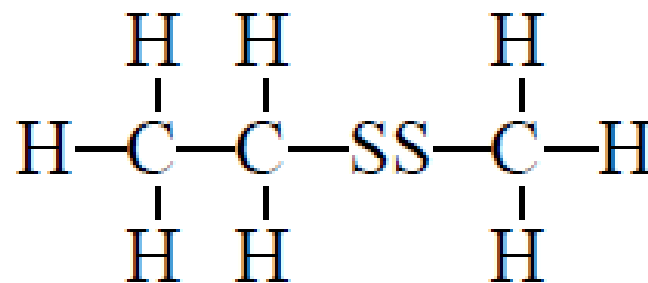
Benzenethiol



Dimethylsulfide



Thiophene



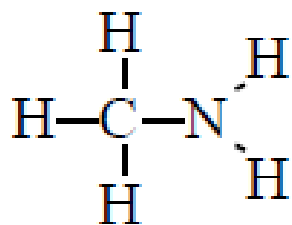
Ethylmethyldisulfide

❖ *Hợp chất chứa lưu huỳnh*

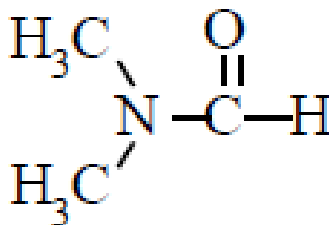
- Là những chất gây ô nhiễm cục bộ (mùi khó chịu).
- Nguồn phát sinh chủ yếu:
 - Phân hủy do vi sinh vật,
 - Sản xuất bột giấy,
 - Cây cối,
 - Chất thải động vật, chất thải nhà máy đóng gói và xử lý chất thải giết mổ,
 - Sản xuất tinh bột,
 - Xử lý nước thải,
 - Lọc dầu.

❖ *Hợp chất chứa nitơ*

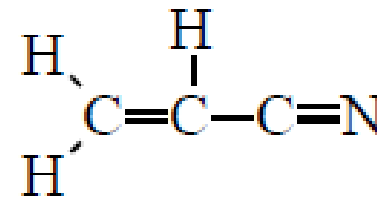
- Những hợp chất hữu cơ chứa nitơ trong không khí ô nhiễm gồm có: amine, amide, nitrile, các hợp chất nitro, hoặc các hợp chất đa vòng chứa nitơ.



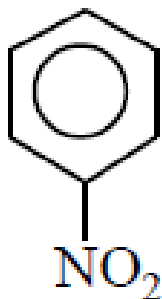
Methylamine



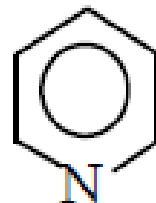
Dimethylformamide



Acrylonitrile



Nitrobenzen



Pyridin



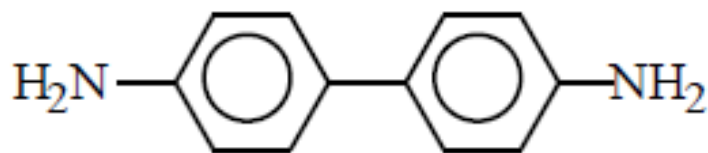
Aniline

❖ *Hợp chất chứa nitơ*

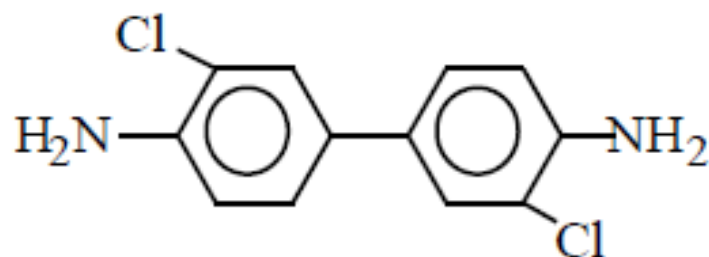
- Amine có mùi cá thối
 - Aniline: là dạng đơn giản và quan trọng nhất của aryl amine, sử dụng trong thuốc nhuộm, amides, hóa chất ngành ảnh, và thuốc uống
 - Amine làm dung môi cũng được dùng phổ biến trong công nghiệp
 - Các nguồn phát sinh khác bao gồm phân hủy chất hữu cơ chứa protein: nhà máy xử lý chất thải giết mổ, đóng gói, và hệ thống xử lý nước thải.

❖ *Hợp chất chứa nito*

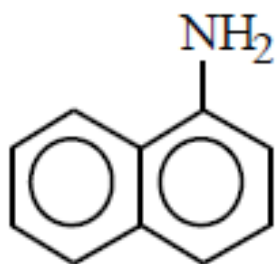
- Một số aryl amine có khả năng gây ung thư đường tiêu hóa



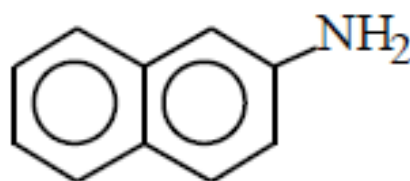
Benzidine



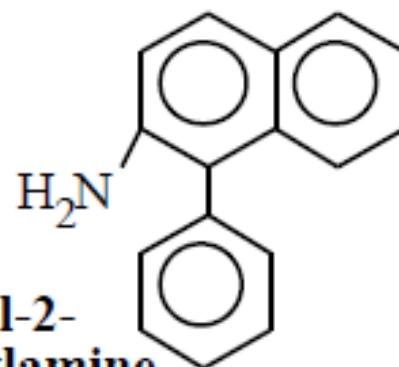
3,3'-Dichlorobenzidine



1-Naphthylamine



2-Naphthylamine



1-Phenyl-2-naphthylamine