

MỤC LỤC

MỤC LỤC	i
DANH SÁCH HÌNH	iii
DANH SÁCH BẢNG	iv
CÁC TỪ VIẾT TẮT	v
GIỚI THIỆU CHUNG	vi
CHƯƠNG 1	1
HÓA HỌC CỦA KHÍ QUYỂN (ATMOSPHERE CHEMISTRY)	1
1 Thành phần của khí quyển	1
2 Sự phân tầng của khí quyển	3
3 Hóa học khí quyển của Cacbon, các hợp chất Nitơ và lưu huỳnh	5
3.1 Metan (CH ₄) và cacbon monoxit (CO)	5
3.2 Các hợp chất Nitơ	7
4 Các hợp chất lưu huỳnh trong khí quyển	9
5 Các khí nhân tạo gây ô nhiễm không khí	11
6 Hiệu ứng nhà kính	13
7 Tầng Ozon	13
8 Mưa axit	15
9 Sương khói quang hóa (Photochemical Smog)	16
CHƯƠNG 2	18
HÓA HỌC CỦA ĐỊA QUYỂN (SOIL CHEMISTRY)	18
1 Các nguyên tố hóa học trong đất	18
2 Các nguyên tố đa lượng	19
2.1 Nitơ	19
2.2 Photpho	21
2.3 Kali	22
2.4 Canxi và Magie	22
2.5 Lưu huỳnh	22
3 Nguyên tố vi lượng trong đất	23
4 Tính chất hóa học của dung dịch đất	24
4.1 Tính đệm của dung dịch đất	24
4.2 Đệm do tác dụng trao đổi cation trong đất	24
4.3 Tác dụng đệm của các axit và muối của chúng trong đất	25
4.4 Đệm do tác dụng của Al ³⁺ linh động	25
4.5 Đệm do dung dịch đất chứa một số chất có khả năng trung hòa	26
5 Tính chất của đất	26
5.1 Khả năng trao đổi ion	26
5.2 Khả năng hấp thụ	27
5.3 Độ pH của đất	27
6 Sự trao đổi các khí nhà kính giữa đất và khí quyển	27
CHƯƠNG 3	32
HÓA HỌC CỦA THỦY QUYỂN (WATER CHEMISTRY)	32
1 Tính chất hóa học của nước tự nhiên và nước biển	32
1.1 Nước tự nhiên (Natural Water)	32
1.2 Nước biển (Sea Water)	34
2 Các thông số đánh giá mức độ ô nhiễm nước	36
2.1 Độ đục (Turbidity)	36

2.2 Độ màu (Color)	37
2.3 pH	38
2.4 Độ axit (Acidity)	40
2.5 Độ kiềm (Alkalidity)	42
2.6 Độ cứng (Hardness)	44
2.7 DO (Dissolved Oxygen)	47
2.8 BOD/COD (Biochemical Oxygen Demand/ Chemical Oxygen Demand)	49
2.9 Nitơ (Nitrogen)	51
2.10 Chất rắn (Solid)	52
2.11 Sắt (Iron)	53
2.12 Mangan (Manganese)	54
2.13 Sunfat và photpho	55
2.14 Các chỉ tiêu vi sinh	55
CHƯƠNG 4	57
CÁC CHU TRÌNH TRONG TỰ NHIÊN	57
1 Tổng quan	57
2 Vòng tuần hoàn nước	58
3 Chu trình Cacbon	61
4 Chu trình oxi	63
5 Chu trình Nitơ	66
6 Chu trình Photpho	68
7 Chu trình Sunfua	72
PHỤ LỤC TIÊU CHUẨN VIỆT NAM	76
TÀI LIỆU THAM KHẢO	79

DANH SÁCH HÌNH

Hình 1.1: Các chất khí ở tầng đối lưu	1
Hình 1.2: Sự phân tầng khí quyển của trái đất	5
Hình 1.3: Cây bị ảnh hưởng bởi mưa axit	16
Hình 1.4: Sương khói quang hóa	17
Hình 2.1: Vòng khoáng hóa và đồng hóa nitơ trong đất	20
Hình 2.2: Chu trình Nitơ trong đất và cây	21
Hình 3.1: Các khoảng pH làm đổi màu thuốc thử	40
Hình 3.2: Nguồn gốc của CO ₂ và sự hòa tan của các chất gây nên độ cứng	45
Hình 3.3: Sự thay đổi các dạng của Nitơ trong nước nhiễm	52
Hình 4.1: Sơ đồ vòng tuần hoàn nước trong tự nhiên	58
Hình 4.2: Nước trên trái đất	59
Hình 4.3: Chu trình cacbon	61
Hình 4.4: Quá trình phân hủy và tổng hợp của gluco	64
Hình 4.5: Chu trình oxi trong tự nhiên	65
Hình 4.6: Chu trình Ozon-oxi	65
Hình 4.7: Chu trình Nitơ	66
Hình 4.8: Nguồn cung cấp photphat trong môi trường	68
Hình 4.9: Chu trình photpho trong tự nhiên	68
Hình 4.10: Các hoạt động của con người ảnh hưởng đến chu trình photpho	70
Hình 4.11: Vòng tuần hoàn photpho trong nước và trên cạn	71
Hình 4.12: Sơ đồ chuyển hóa sunfua trong môi trường	72
Hình 4.13: Chu trình sunfua	73
Hình 4.14: Vòng tuần hoàn sinh học của lưu huỳnh	74

DANH SÁCH BẢNG

Bảng 1.1: Thành phần cấu tạo của không khí sạch	2
Bảng 1.2: Nồng độ của các chất khí ở tầng đối lưu và trong không khí bị ô nhiễm ở các khu đô thị (New York, Mexico City)	3
Bảng 1.3: Nguồn gốc và thành phần của bụi	12
Bảng 2.1: Hàm lượng trung bình của nguyên tố hóa học trong đá và đất (% khối lượng theo Vinogradov, 1950)	18
Bảng 3.1: Thành phần hóa học của nước sông hồ	32
Bảng 3.2: Sự phân tầng nhiệt độ trong hồ và các liên kết phản ứng lý hóa sinh	33
Bảng 3.3: Thành phần của nước biển	35
Bảng 3.4: Các nguồn nước được phân loại theo các mức độ của độ cứng	44
Bảng 3.5: Các cation gây nên độ cứng và các anion liên kết với chúng	45
Bảng 3.6: Hàm lượng oxi hòa tan DO bão hòa trong nước sạch ở áp suất 1atm	47
Bảng 4.1: Ước tính phân bố nước toàn cầu	60
Bảng 4.2: Các nguồn sinh và giảm oxi trong khí quyển	64

CÁC TỪ VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Chú thích	Từ viết tắt	Chú thích
Ar	Argon	Mo	Molipđen
Ne	Neon	B	Bo
Kr	Krypton	Co	Coban
Xe	Xenon	Zn	Kẽm
He	Heli	Cu	Đồng
N ₂	Nitơ	P	Photpho
O ₂	Oxi	Mn	Mangan
CH ₄	Metan	S	Lưu Huỳnh
CO ₂	Cacbon dioxit	C	Cacbon
CO	Cacbon monoxit	Ti	Titan
H ₂	Hydro	Mg	Magie
N ₂ O	Nitrous Oxit	Si	Silic
SO ₂	Sulfur Dioxit	Al	Nhôm
NH ₃	Amonia	Fe	Sắt
NO	Nitơ monoxit	Ca	Canxi
NO ₂	Nitơ Dioxit	Na	Natri
O ₃	Ozon	K	Kali
HNO ₃	Axit Nitric	BOD	Biochemical Oxygen Demand
HCHO	Formaldehyt	COD	Chemical Oxygen Demand
HCOOH	Axit Formic	C ₂ H ₃ O ₅ N	PAN (Peroxyacetyl nitrat)
HNO ₂	Axit Nitrous	CFC	Clorofluorocarbon
yrs	Năm	day	Ngày
ppb	phần tỷ	ppm	Phần triệu
hv	Năng lượng bức xạ	M	Năng lượng
Q	Nhiệt lượng	Me ²⁺	Kim loại hóa trị 2
KĐ	Keo đất	Atm	Đơn vị áp suất

GIỚI THIỆU CHUNG

Hóa học môi trường là một ngành khoa học nghiên cứu các hiện tượng hóa học xảy ra trong môi trường tự nhiên.

Hóa học môi trường nghiên cứu nguồn gốc, các chu trình biến đổi của các chất hóa học và ảnh hưởng của hoạt động con người đến môi trường không khí, đất và nước.

Hóa học môi trường là một khoa học liên ngành bao gồm hóa học khí quyển, nước, đất đồng thời, hóa phân tích và các chuyên ngành khoa học khác sẽ hỗ trợ cho Hóa môi trường nhằm giải thích sự hình thành và biến đổi hàm lượng các chất có mặt trong môi trường.

Hóa học môi trường còn giúp chúng ta biết cách nào để ngăn ngừa các hoạt động gây ô nhiễm. Giúp biết được với nồng độ và liều lượng của các chất hóa học hiện diện trong tự nhiên

CHƯƠNG 1

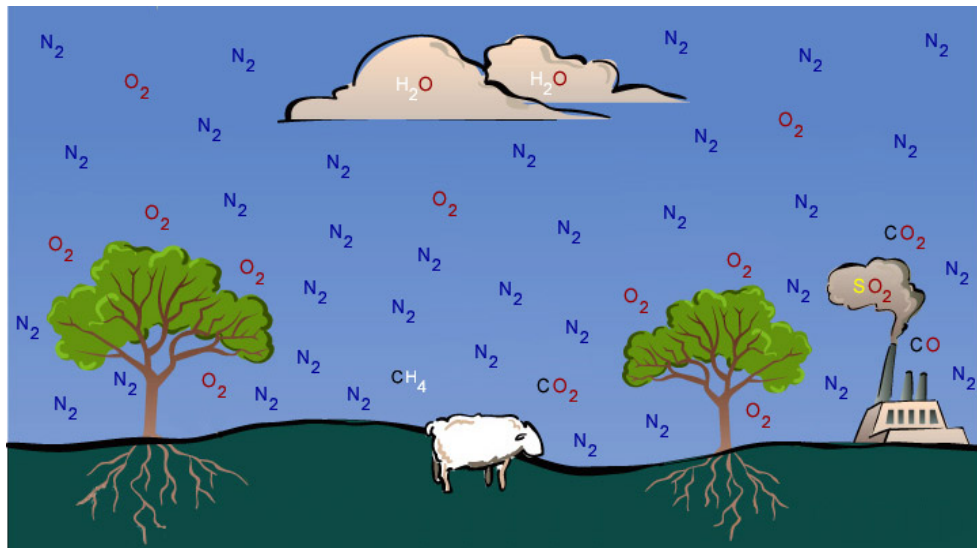
HÓA HỌC CỦA KHÍ QUYỂN (ATMOSPHERE CHEMISTRY)

Khí quyển Trái Đất là lớp các chất khí bao quanh hành tinh Trái Đất và được giữ lại bởi lực hấp dẫn của Trái Đất. Phạm vi của khí quyển trải rộng ra bắt đầu từ phía dưới mặt đất, nơi khí xâm nhập vào những chỗ rỗng như các hang động thiên nhiên trong Thạch quyển và các hang trú ngụ của động vật trong Thổ quyển, cho đến độ cao hơn 10,000km trên bề mặt của Trái đất, nơi mà khí cứ loãng dần đi và trở nên không thể phân biệt được với bầu khí quyển của mặt trời.

Khí quyển được cấu tạo từ nitơ (78,1% theo thể tích) và oxi (20,9%), với một lượng nhỏ argon (0,9%), cacbon dioxit (dao động, khoảng 0,035%), hơi nước và một số chất khí khác. Bầu khí quyển bảo vệ cuộc sống trên Trái Đất bằng cách hấp thụ các bức xạ tia cực tím của mặt trời và tạo ra sự thay đổi về nhiệt độ giữa ngày và đêm.

1 Thành phần của khí quyển

Thành phần khí quyển trái đất khá ổn định theo phương nằm ngang và thay đổi theo phương thẳng đứng. Phần lớn khối lượng 5.10^{15} tấn của toàn bộ khí quyển tập trung ở tầng đối lưu và bình lưu.



Hình 1.1: Các chất khí ở tầng đối lưu

Bảng 1.1: Thành phần cấu tạo của không khí sạch

Khí	Nồng độ (ppm)	Thời gian tồn tại
Ar	9.340	---
Ne	18	---
Kr	1,1	---
Xe	0,09	---
N ₂	780.840	10 ⁶ yrs
O ₂	209.460	10 yrs
CH ₄	1,65	7 yrs
CO ₂	332	15 yrs
CO	0,05-0,2	65 days
H ₂	0,58	10 yrs
N ₂ O	0,33	10 yrs
SO ₂	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁴	40 days
NH ₃	10 ⁻⁴ – 10 ⁻³	20 days
NO + NO ₂	10 ⁻⁶ – 10 ⁻²	1 day
O ₃	10 ⁻² - 10 ⁻¹	
HNO ₃	10 ⁻⁵ – 10 ⁻³	1 day
H ₂ O	Đa dạng	10 days
He	5,2	10 yr

(Nguồn: Đặng Kim Chi, 2006)

Bảng 1.2: Nồng độ của các chất khí ở tầng đối lưu và trong không khí bị ô nhiễm ở các khu đô thị (New York, Mexico City)

Loại	Tầng đối lưu (ppb)	Không khí bị ô nhiễm (ppb)
SO ₂	1 – 10	20 – 200
CO	120	1.000 – 10.000
NO	0,01 – 0,05	50 – 750
NO ₂	0,1 – 0,5	50 – 250
O ₃	20 – 80	100 – 500
HNO ₃	0,02 – 0,3	3 – 50
NH ₃	1	10 – 25
HCHO	0,4	20 – 50
HCOOH		1 – 10
HNO ₂	0,001	1 – 8
CH ₃ C(O)O ₂ NO ₂		5 – 35
Các Hydrocacbon không metan		500 - 1200

(Nguồn: *Air pollution - Mc Graw Hill*)

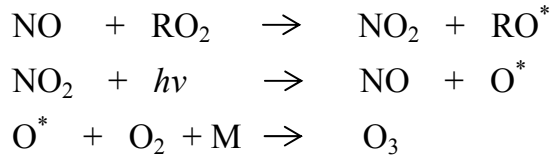
2 Sự phân tầng của khí quyển

Cấu trúc tầng của khí quyển được hình thành do kết quả của lực hấp dẫn và nguồn phát sinh khí từ bề mặt trái đất, có tác động to lớn trong việc bảo vệ và duy trì sự sống trái đất. Khí quyển trái đất có cấu trúc phân lớp với các tầng đặc trưng từ dưới lên trên như sau: tầng đối lưu, tầng bình lưu, tầng trung gian, tầng nhiệt và tầng điện ly.

- *Tầng đối lưu* là tầng thấp nhất của khí quyển, ở đó luôn có chuyển động đối lưu của khối không khí bị nung từ mặt đất, thành phần khí khá đồng nhất. Ranh giới trên của tầng đối lưu trong khoảng 7 - 8km ở hai cực và 16 - 18km ở vùng xích đạo. Tầng đối lưu là nơi tập trung nhiều nhất hơi nước, bụi và các hiện tượng thời tiết chính như mây, mưa, tuyết, mưa đá, bão...

Trong tầng đối lưu, thành phần các chất khí chủ yếu tương đối ổn định, nhưng nồng độ CO₂ và hơi nước dao động mạnh. Lượng hơi nước thay đổi theo thời tiết khí hậu, từ 4% thể tích vào mùa nóng ẩm tới 0,4% khi mùa khô lạnh. Trong không khí tầng đối lưu thường có một lượng nhất định khí SO₂ và bụi.

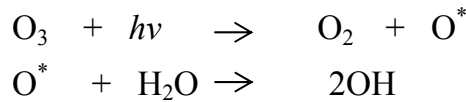
Chất oxi hóa cơ bản ở tầng thấp của khí quyển là ozon (O₃) và gốc hydroxyl. Ozon được sinh ra trong tầng đối lưu do sự oxi hóa gốc peroxy của NO



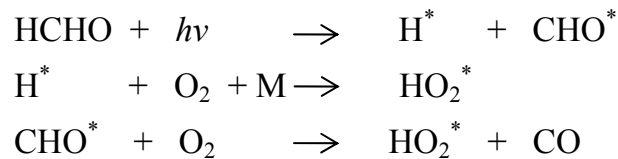
• *Tầng bình lưu* nằm trên tầng đối lưu với ranh giới trên dao động trong khoảng độ cao 50km. Không khí tầng bình lưu loãng hơn, ít chứa bụi và các hiện tượng thời tiết. Ở độ cao khoảng 25km trong tầng bình lưu tồn tại một lớp không khí giàu khí Ozon (O_3) thường được gọi là tầng Ozon.

Trong tầng bình lưu luôn tồn tại quá trình hình thành và phá hủy khí ozon, dẫn tới việc xuất hiện một lớp ozon mỏng với chiều dày trong điều kiện mật độ không khí bình thường khoảng vài chục centimet. Lớp khí này có tác dụng ngăn các tia tử ngoại chiếu xuống bề mặt trái đất. Hiện nay, do hoạt động của con người, lớp khí ozon có xu hướng mỏng dần, có thể đe dọa tới sự sống của con người và sinh vật trên trái đất.

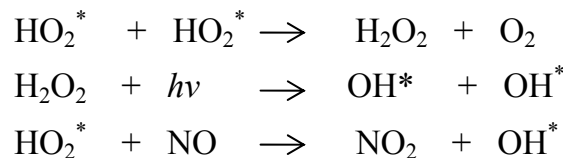
Ở tầng bình lưu, cấu trúc của ozon bị phá hủy và là nguồn vật liệu đầu tiên hình thành OH



Những nguồn cung cấp OH^* khác là do các chất hữu cơ bị phân hủy



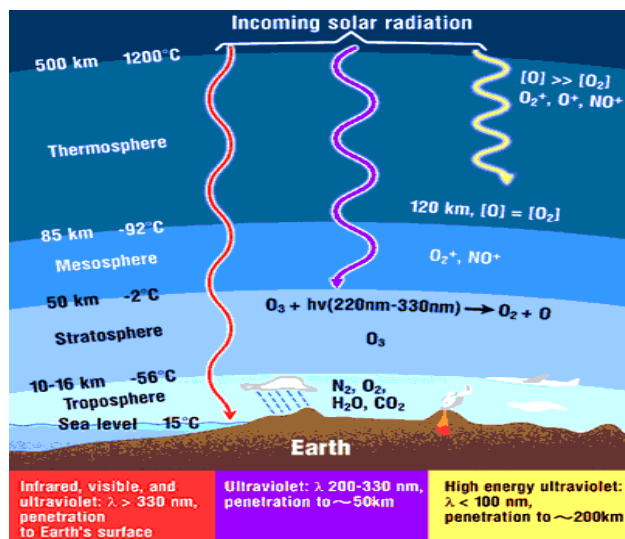
Các quá trình tiếp theo là



• Bên trên tầng bình lưu cho đến độ cao 80km được gọi là *tầng trung gian*. Nhiệt độ tầng này giảm dần theo độ cao.

• Từ độ cao 80km đến 500km gọi là *tầng nhiệt*, ở đây nhiệt độ ban ngày thường rất cao, nhưng ban đêm xuống thấp.

• Từ độ cao 500km trở lên được gọi là *tầng điện ly*. Do tác động của tia tử ngoại, các phân tử không khí loãng bị phân hủy thành các ion nhẹ như He^+ , H^+ , O^{++} . Tầng điện ly là nơi xuất hiện cực quang và phản xạ các sóng ngắn vô tuyến. Giới hạn bên ngoài của khí quyển rất khó xác định, thông thường người ta ước tính vào khoảng từ 1000 - 2000km.



Hình 1.2: Sự phân tầng khí quyển của trái đất

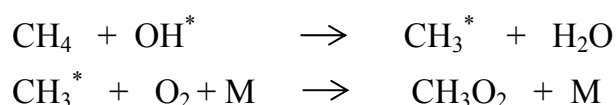
3 Hóa học khí quyển của Cacbon, các hợp chất Nitơ và lưu huỳnh

3.1 Metan (CH₄) và cacbon monoxit (CO)

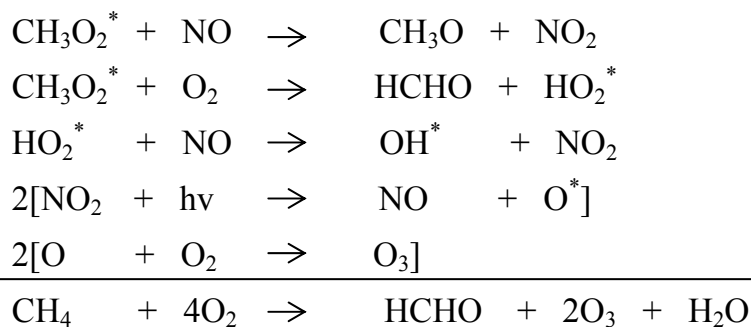
Các hợp chất cacbon ở vòng tuần hoàn cacbon trong khí quyển bao gồm CO, CH₄, CO₂ và các hợp chất hydrocacbon không phải metan - *NonMetanhydrocacbon* (NMHC)

Cacbon monoxit không có tác động qua lại với cân bằng bức xạ của khí quyển vì nó nhanh chóng bị oxi hóa thành CO₂. Do vậy CO chỉ có ý nghĩa lớn và làm tăng CO₂ trong khí quyển.

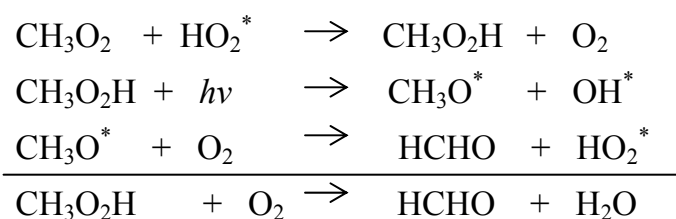
Hầu hết CH₄ có mặt trong tầng đối lưu sẽ bị oxi hóa thành CO. Tất cả các phản ứng đều hình thành chất trung gian là formaldehyt HCHO. Nhưng các phản ứng tiếp theo là khác nhau phụ thuộc vào nồng độ NO_x trong khí quyển. Theo Bouwman (1990), các quá trình này xảy ra như sau:



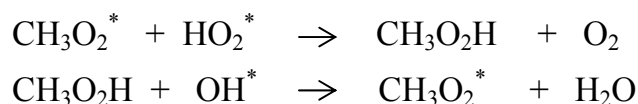
Khi $\text{NO} > 10\text{ppt}$ ($\text{ppt} = 10^{-12}\text{gram/m}^3$)



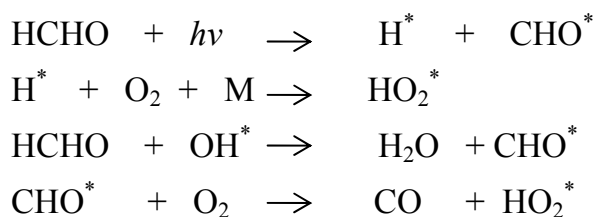
Khi $NO < 10ppm$



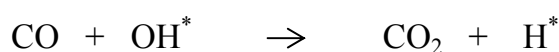
Methylhydroperoxyt (CH_3O_2H) bị oxi hóa chậm trong vòng 1 tuần. Nó có thể bị mất đi do nước mưa hoặc do bị hấp phụ bởi đất hay các phân tử rắn khác trong không khí (sol khí). Trong trường hợp này, CH_3O_2H có thể mất đi một nhóm OH hoặc HO_2 . Ở điều kiện môi trường nghèo NO, vòng tuần hoàn phụ sau đây cũng góp phần làm mất OH^* và HO_2^*



Phản ứng oxi hóa tiếp theo của HCHO là như nhau trong các điều kiện khác nhau của NO

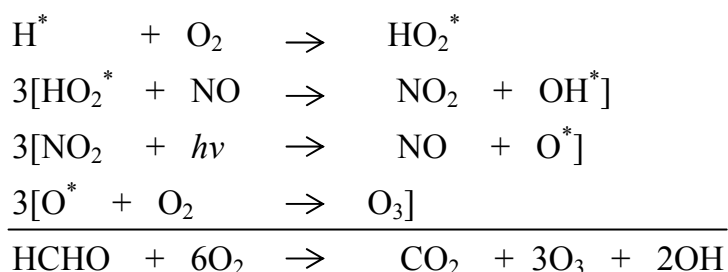


Chính vì vậy mà quá trình oxi hóa HCHO sẽ làm tăng thêm lượng CO trong khí quyển. CO trong khí quyển tiếp tục bị oxi hóa thành CO_2 .

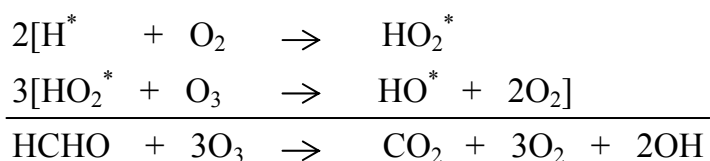


Phụ thuộc vào NO trong khí quyển mà có thể diễn ra các quá trình sau

Khi $NO > 10ppm$

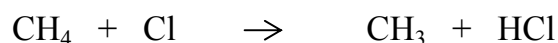


Khi $NO < 10ppt$

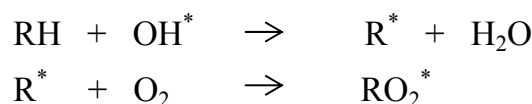


Trong điều kiện có đủ NO, mỗi phân tử CH₄ bị oxi hóa sẽ sinh ra 3,7 phân tử O₃ và 0,5 nhóm OH⁻. Khi thiếu NO quá trình oxi hóa một phân tử CH₄ sẽ tiêu thụ 1,7 phân tử O₃ và 3,5 nhóm OH⁻ (theo Crutzen và Graedel, 1986). Như vậy quá trình oxi hóa CH₄ sẽ làm ảnh hưởng đến nồng độ của CO và OH⁻ trong khí quyển. Lượng khí CH₄ và CO tăng sẽ dẫn đến làm giảm lượng OH⁻.

Phản ứng giữa CH₄ và Cl cũng có ý nghĩa rất quan trọng trong tầng đối lưu vì nó làm mất hoạt tính của Cl nguyên tử



Đối với hợp chất chứa hydrocarbon khác (RH), quá trình oxi hóa cũng diễn ra tương tự như CH₄



Phụ thuộc vào hàm lượng NO có trong khí quyển mà phản ứng tiếp theo sẽ xảy ra theo 2 con đường như sau:



3.2 Các hợp chất Nitơ

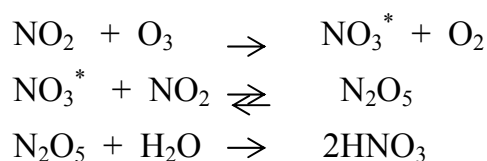
Các quá trình ở tầng đối lưu

NO_x có vai trò rất quan trọng trong quá trình oxi hóa CH₄ và CO. Các quá trình phản ứng của NO và NO₂ là rất khác nhau và chúng đóng vai trò như là các chất xúc tác quan trọng trong nhiều phản ứng quang hóa. Ở tầng đối lưu, NO_x làm tăng quá trình hình thành O₃, trong khi ở tầng bình lưu thì ngược lại. Theo Bouwman (1990) các phản ứng biến đổi của các hợp chất nitơ trong khí quyển xảy ra như sau:

Vào ban ngày HNO₃ được hình thành theo phản ứng:



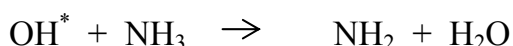
Còn vào ban đêm sẽ có các phản ứng:



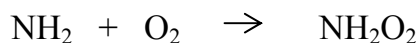
Trong phản ứng quang hóa nhiều hợp chất hydrocacbon (không phải CH₄) có khả năng hình thành các chất hữu cơ chứa nitơ. Trong đó peroxyacetylnitrat [CH₃C(O)O₂NO₂] là nguồn quan trọng giải phóng ra NO_x ở các vùng đô thị. Chúng tập trung nhiều ở tầng giữa và cao trong tầng đối lưu (Levine and et al, 1984).



NH₃ không có khả năng hấp thụ bức xạ nhiệt, nhưng nó có khả năng bị oxi hóa thành oxit nitơ có khả năng hấp thụ nhiệt. Trong khí quyển khoảng 10 – 20% NH₃ bị oxi hóa bởi OH.



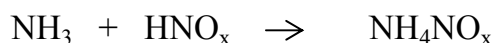
NH₂ có thể bị oxi hóa theo các con đường khác nhau



Hoặc

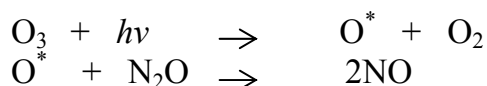


NH₃ cũng có khả năng phản ứng với khí HNO₃ để hình thành dạng sol khí nitrat

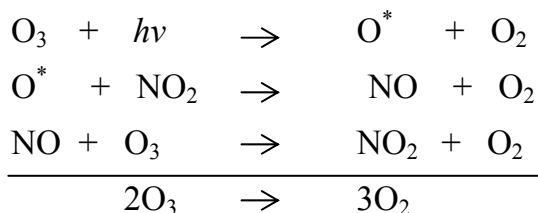


Các quá trình ở tầng bình lưu

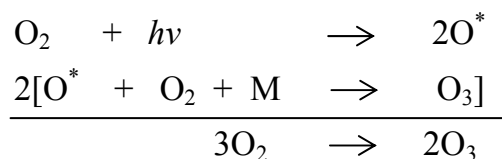
Nguồn cung cấp NO_x cho tầng bình lưu là do quá trình phân hóa N₂O



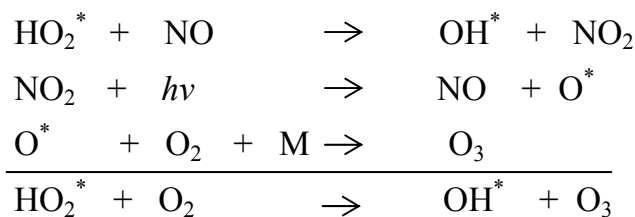
NO làm tăng quá trình phá hủy tầng Ozon theo các phản ứng sau:



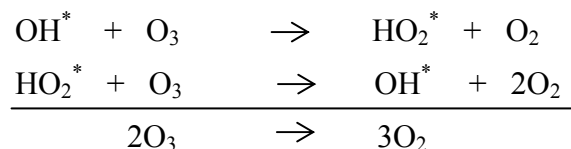
Ở độ cao dưới 40km, O₃ được hình thành từ quá trình liên kết phân tử O₂ với O nguyên tử



Lượng O₃ trong khí quyển tập trung chủ yếu ở độ cao 10 – 40km. Dưới 25km, NO_x có tác dụng tăng cường quá trình hình thành O₃ nhờ tác dụng của ánh sáng mặt trời.



Trong phạm vi độ cao 10 – 40km, OH* tham gia vào quá trình làm phân hủy O₃

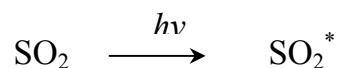


Thông thường, ở độ cao trên 25km thì NO_x làm giảm nồng độ O₃, còn ở độ cao dưới 25km, NO_x có tác dụng bảo vệ O₃ khỏi bị phá hủy.

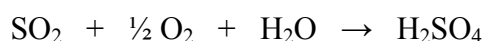
4 Các hợp chất lưu huỳnh trong khí quyển

Trong khí quyển, SO₂ có thể tham gia một số phản ứng sau

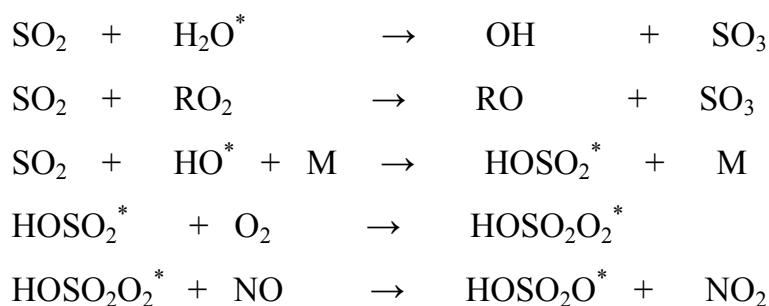
SO₂ tham gia phản ứng quang hóa khi hấp thụ tia bức xạ mặt trời trong khoảng bước sóng λ = 300 – 400nm, ở áp suất thấp và sinh ra SO₂ kích hoạt



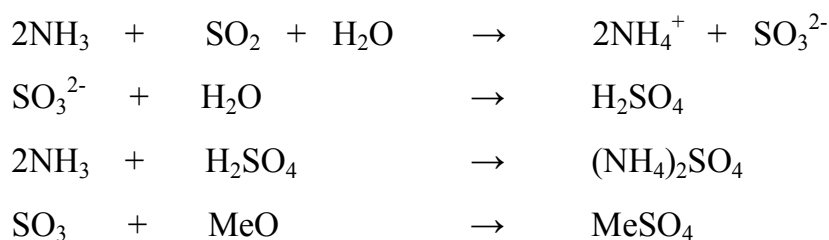
Trong điều kiện bình thường, với nồng độ 5 – 30ppm khi độ ẩm không khí là 32 – 90% và có mặt NO_x, C_xH_y cùng các thành phần quang hóa khác thì SO₂ tham gia phản ứng tạo thành H₂SO₄



SO₂ tham gia phản ứng hóa học với một số gốc sinh ra từ quá trình quang hóa

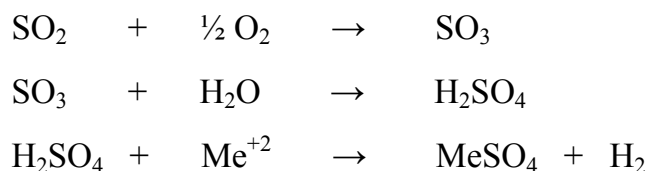


SO₂ phản ứng với nước chứa muối kim loại hoặc với NH₃ tạo nên sunfat

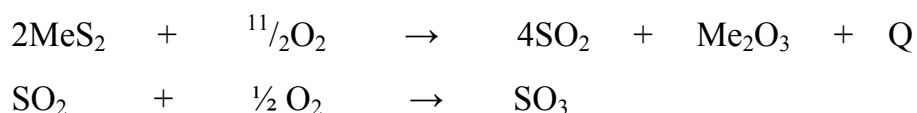


Trong đó Me là các ion kim loại như: Mn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺...

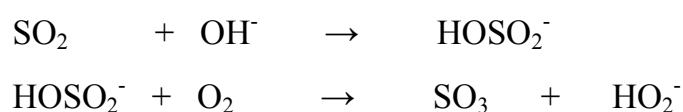
Trong khí quyển SO₂ có thể bị hấp thụ vào các hạt rắn như bồ hóng, bụi than và một số chất rắn khác. Các oxit kim loại là chất rắn đóng vai trò xúc tác phản ứng SO₂ với nước.



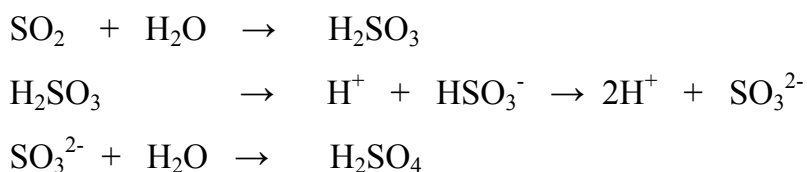
SO₂ là một trong những nguồn gây ô nhiễm không khí, gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người, độ bền vật liệu và là nguyên nhân gây mưa axit. Trong than đá và dầu mỏ lưu huỳnh chiếm khoảng 0,5 – 6% dưới dạng chất vô cơ hoặc hữu cơ. Khi nhiên liệu này bị đốt cháy, lưu huỳnh sẽ chuyển thành SO₂ và một lượng nhỏ SO₃



Ở những điều kiện thích hợp, SO₂ có thể biến đổi một phần thành SO₃ theo phản ứng sau:



SO₂ phản ứng với nước trong khí quyển tạo thành hơi axit H₂SO₄



Hơi axit gặp lạnh sẽ ngưng tụ thành sương mù axit, chúng tồn tại lơ lửng trong không khí hoặc hấp thụ thêm hơi nước tạo thành những giọt axit loãng H₂O – H₂SO₄ và đây chính là nguyên nhân gây mưa axit ở một số vùng công nghiệp.

Trong khí quyển còn tồn tại một số hợp chất lưu huỳnh khác như H₂S, COS (cacbonyl sunfit), CS₂ (carbua sunfua)... Khí quyển ở bề mặt các đại dương còn xuất hiện (CH₃)₂S và CH₃S₂.

5 Các khí nhân tạo gây ô nhiễm không khí

Các khí nhân tạo nguy hiểm nhất đối với sức khỏe con người và khí quyển trái đất đã được biết đến gồm: Cacbon dioxit (CO₂); Dioxit Sunfua (SO₂); Cacbon monoxit (CO); Nitơ oxit (N₂O); Clorofluorocarbon (CFC) và Metan (CH₄).

Cacbon dioxit (CO₂): CO₂ với hàm lượng 0,03% trong khí quyển là nguyên liệu cho quá trình quang hợp để sản xuất năng suất sinh học sơ cấp ở cây xanh. Thông thường, lượng CO₂ sản sinh một cách tự nhiên cân bằng với lượng CO₂ được sử dụng cho quang hợp. Hai hoạt động của con người là đốt nhiên liệu hóa thạch và phá rừng đã làm cho quá trình trên mất cân bằng, có tác động xấu tới khí hậu toàn cầu gây hiện tượng hiệu ứng nhà kính

Dioxit Sulfua (SO₂): Dioxit sulfua (SO₂) là chất gây ô nhiễm không khí có nồng độ thấp trong khí quyển, tập trung chủ yếu ở tầng đối lưu. Dioxit sunfua sinh ra do núi lửa phun, do đốt nhiên liệu than, dầu, khí đốt, sinh khối thực vật, quặng sunfua... SO₂ rất độc hại đối với sức khỏe của người và sinh vật, gây ra các bệnh về phổi khí, phế quản. SO₂ trong không khí khi gặp oxi và nước tạo thành axit, hòa tan vào nước mưa gây ra hiện tượng mưa axit.

Cacbon monoxit (CO): CO được hình thành do việc đốt cháy không hoàn toàn nhiên liệu hóa thạch như than, dầu và một số chất hữu cơ khác. Khí thải từ các động cơ xe máy là nguồn gây ô nhiễm CO chủ yếu ở các thành phố. Hàng năm trên toàn cầu sản sinh khoảng 600 triệu tấn CO. CO không độc với thực vật vì cây xanh có thể chuyển hóa CO thành CO₂ và sử dụng nó trong quá trình quang hợp. Vì vậy, thảm thực vật được xem là tác nhân tự nhiên có tác dụng làm giảm ô nhiễm CO. Khi con người tiếp xúc nguồn không khí có nồng độ CO khoảng 250ppm sẽ bị tử vong.

Nitơ oxit (N₂O): N₂O là loại khí gây hiệu ứng nhà kính, được sinh ra trong quá trình đốt các nhiên liệu hóa thạch. Hàm lượng của N₂O đang tăng dần trên phạm vi toàn cầu, hàng năm khoảng từ 0,2 -0,3%. Một lượng nhỏ N₂O khác xâm nhập vào khí quyển do kết quả của quá trình nitrat hóa các loại phân bón hữu cơ và vô cơ. N₂O xâm nhập vào không khí sẽ không thay đổi trong thời gian dài, chỉ khi đạt tới những tầng trên của khí quyển nó mới được chuyển hóa khi phản ứng với nguyên tử oxi.

Clorofluorocarbon (CFC): CFC là những hóa chất do con người tổng hợp để sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp và từ đó xâm nhập vào khí quyển. CFC 11 hoặc CFC₁₁ hoặc CFC₁₂ hoặc CF₂Cl₂ (còn gọi là freon 12 hoặc F12) là những chất thông dụng của

CFC. Một lượng nhỏ CFC khác là CHCl_2F_2 (hoặc F22), CCl_4 và CF_4 cũng xâm nhập vào khí quyển. Cả hai hợp chất CFC 11 và CFC 12 hoặc freon đều là những hợp chất có ý nghĩa kinh tế cao, việc sản xuất và sử dụng chúng đã tăng lên rất nhanh trong hai thập kỷ vừa qua.

Chúng tồn tại cả ở dạng sol khí và không khí. Dạng sol khí là nguyên nhân làm giảm nồng độ ozon, do nhu cầu sử dụng của con người ngày càng cao, những dạng không sol khí vẫn được tiếp tục sản xuất và ngày càng tăng về số lượng. CFC có tính ổn định cao và không bị phân hủy. Khi CFC đạt tới thượng tầng khí quyển chúng sẽ được các tia cực tím phân hủy. Tốc độ phân hủy CFC sẽ rất nhanh nếu tầng ozon bị suy giảm và các bức xạ tia cực tím tới được những tầng khí quyển thấp hơn.

Metan (CH_4): Metan là một loại khí gây hiệu ứng nhà kính. Nó được sinh ra từ các quá trình sinh học, như sự men hóa đường ruột của động vật có guốc, cừu và những động vật khác, sự phân giải kỵ khí ở đất ngập nước, ruộng lúa, cháy rừng và đốt nhiên liệu hóa thạch.

CH_4 thúc đẩy sự oxy hóa hơi nước ở tầng bình lưu. Sự gia tăng hơi nước gây hiệu ứng nhà kính mạnh hơn nhiều so với hiệu ứng trực tiếp của CH_4 . Hiện nay hàng năm khí quyển thu nhận khoảng từ 400 đến 765×10^{12} g CH_4 .

Bụi và sol khí

Bụi là những chất dạng rắn hay lỏng có kích thước nhỏ. Do sự chuyển của không khí, bụi có thể phân tán trong một diện rộng. Bụi sinh ra do hoạt động của con người từ quá trình sản xuất công nghiệp và sinh hoạt.

Bảng 1.3: Nguồn gốc và thành phần của bụi

Nguồn	Dạng bụi	Thành phần chính
Sản xuất năng lượng	Bụi tro, bồ hóng	SiO_2 , $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, CaO , CaSO_4 , CaCO_3 , C, $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$
Chế biến than	Bụi than	Carbon, bụi than cốc
Luyện kim	Bụi lò	Oxit kim loại, kim loại, bụi quặng
Công nghiệp hóa chất	Bụi công nghiệp	Sulfat, Clorit, photphat, Ca, Oxit kim loại, nhựa
Công nghiệp xây dựng	Bụi khoáng	Ximăng, thạch cao, xỉ
Công nghiệp thủy tinh	Bụi thủy tinh	Thạch anh, silicat, oxit kim loại, phi kim
Giao thông	Bụi đường phố	Dầu, mạt hóng, cặn cao su, hơi hữu cơ, hợp chất chì
Nông nghiệp	Bón bón, bụi lúa	Phân bón, thuốc trừ sâu
Công nghiệp dệt	Bụi sợi	Vải lông, vải sợi nhân tạo

Tác hại của bụi và sol khí

- Tạo hợp chất với một số kim loại hiếm (Cd, Pb, Zn, Cu,...)
- Ô nhiễm khí quyển, sương mù
- Gây độc với cây trồng, vật nuôi
- Ăn mòn da, gây hại mắt và cơ quan hô hấp, gây bệnh ung thư phổi

6 Hiệu ứng nhà kính

Nhiệt độ bề mặt trái đất được tạo nên do sự cân bằng giữa năng lượng mặt trời với bề mặt trái đất và năng lượng bức xạ của trái đất vào khoảng không gian giữa các hành tinh. Năng lượng mặt trời chủ yếu là các tia sóng ngắn dễ dàng xuyên qua cửa sổ khí quyển. Trong khi đó, bức xạ của trái đất với nhiệt độ bề mặt trung bình +16°C là sóng dài có năng lượng thấp, dễ dàng bị khí quyển giữ lại. Các tác nhân gây ra sự hấp thụ bức xạ sóng dài trong khí quyển là khí CO₂, bụi, hơi nước, khí metan, khí CFC...

"Kết quả của sự trao đổi không cân bằng về năng lượng giữa trái đất với không gian xung quanh, dẫn đến sự gia tăng nhiệt độ của khí quyển trái đất. Hiện tượng này diễn ra theo cơ chế tương tự như nhà kính trồng cây và được gọi là hiệu ứng nhà kính".

Sự gia tăng tiêu thụ nhiên liệu hóa thạch của loài người làm cho nồng độ khí CO₂ của khí quyển tăng lên. Sự gia tăng khí CO₂ và các khí nhà kính khác trong khí quyển trái đất làm nhiệt độ trái đất tăng lên. Theo tính toán của các nhà khoa học, khi nồng độ CO₂ trong khí quyển tăng gấp đôi, thì nhiệt độ bề mặt trái đất tăng lên khoảng 3°C. Các số liệu nghiên cứu cho thấy nhiệt độ trái đất đã tăng 0,5°C trong khoảng thời gian từ 1885 đến 1940 do thay đổi của nồng độ CO₂ trong khí quyển từ 0,027% đến 0,035%. Dự báo, nếu không có biện pháp khắc phục hiệu ứng nhà kính, nhiệt độ trái đất sẽ tăng lên 1,5 – 4,5°C vào năm 2050.

Vai trò gây nên hiệu ứng nhà kính của các chất khí được xếp theo thứ tự như sau: CO₂, CFC, CH₄, O₃, NO₂. Sự gia tăng nhiệt độ trái đất do hiệu ứng nhà kính có tác động mạnh mẽ tới nhiều mặt của môi trường trái đất.

- Nhiệt độ trái đất tăng sẽ làm tan băng và dâng cao mực nước biển. Như vậy, nhiều vùng sản xuất lương thực trù phú, các khu đông dân cư, các đồng bằng lớn, nhiều đảo thấp sẽ bị chìm dưới nước biển.
- Sự nóng lên của trái đất làm thay đổi điều kiện sống bình thường của các sinh vật trên trái đất. Một số loài sinh vật thích nghi với điều kiện mới sẽ thuận lợi phát triển. Trong khi đó nhiều loài bị thu hẹp về diện tích hoặc bị tiêu diệt.
- Khí hậu trái đất sẽ bị biến đổi sâu sắc, các đới khí hậu có xu hướng thay đổi. Toàn bộ điều kiện sống của tất cả các quốc gia bị xáo trộn. Hoạt động sản xuất nông nghiệp, lâm nghiệp, thủy hải sản bị ảnh hưởng nghiêm trọng.
- Nhiều loại bệnh tật mới đối với con người xuất hiện, các loại dịch bệnh lan tràn, sức khỏe của con người bị suy giảm.

7 Tầng Ozon

Tầng Ozon là gì?

Khí ozon gồm 3 nguyên tử oxi (O₃). Tầng bình lưu nằm trên tầng đối lưu với ranh giới trên dao động trong khoảng độ cao 50km. Ở độ cao khoảng 25km trong tầng bình lưu

tồn tại một lớp không khí giàu khí ozon (O₃) thường được gọi là tầng ozon. Hàm lượng khí ozon trong không khí rất thấp, chiếm một phần triệu, chỉ ở độ cao 25 - 30km, khí ozon mới đậm đặc hơn (chiếm tỉ lệ 1/100.000 trong khí quyển).

Nếu tầng ozon bị thủng, một lượng lớn tia tử ngoại sẽ chiếu thẳng xuống Trái đất. Tia tử ngoại khi đến Trái đất gây ra các ảnh hưởng như sau:

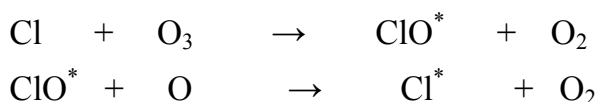
- Gây ung thư da, hủy hoại mắt.
- Mất dần khả năng miễn dịch của thực vật
- Các sinh vật dưới biển bị tổn thương và chết dần (khi O₃ giảm 10%, bức xạ cực tím gây hủy hoại 20%)

Nguyên nhân nào dẫn đến thủng tầng Ozon

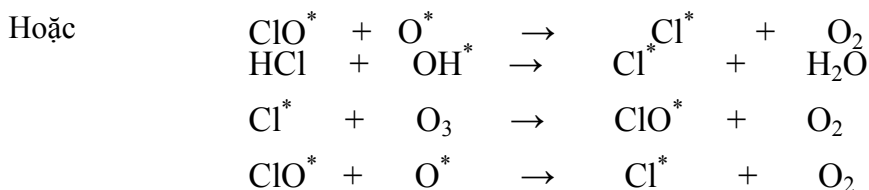
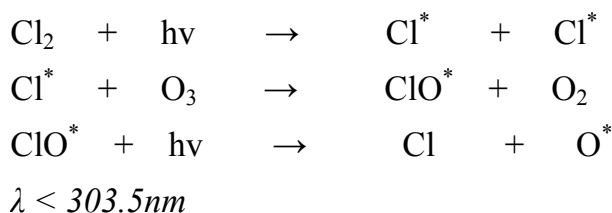
Tháng 10 năm 1985, các nhà khoa học Anh phát hiện thấy tầng khí ozon ở Nam cực xuất hiện một "lỗ thủng" rất lớn, bằng diện tích nước Mỹ. Năm 1987, các nhà khoa học Đức lại phát hiện tầng khí ozon ở vùng trời Bắc cực có hiện tượng mỏng dần.

Các nhà khoa học đều cho rằng, nguyên nhân này có liên quan tới việc sản xuất và sử dụng tủ lạnh trên thế giới. Sở dĩ tủ lạnh có thể làm lạnh và bảo quản thực phẩm được lâu là vì trong hệ thống ống dẫn khép kín phía sau tủ lạnh có chứa loại dung dịch freon thể lỏng (thường gọi là "gas"). Nhờ có dung dịch hóa học này tủ lạnh mới làm lạnh được. Dung dịch freon có thể bay hơi thành thể khí. Khi chuyển sang thể khí, freon phá vỡ kết và làm giảm nồng độ khí ozon.

Không những tủ lạnh, máy lạnh cần dùng đến freon mà trong dung dịch giặt tẩy, sơn, bình cứu hỏa cũng sử dụng freon và các chất thuộc dạng freon. Trong quá trình sản xuất và sử dụng các hóa chất đó không tránh khỏi thất thoát một lượng lớn freon vào khí quyển. Freon là chất khí trơ đối với phản ứng hóa học, lý học thông thường. Khi thải vào tầng đối lưu, chúng khuếch tán chậm chạp sang tầng bình lưu. Dưới tác dụng của tia tử ngoại, freon bị phân hủy thành tạo ra các nguyên tử clo tự do, mỗi nguyên tử clo lại phản ứng dây chuyền với phân tử ozon biến chúng thành oxí.



Nguyên nhân thứ hai có thể là do Cl₂ hoặc HCl sinh ra từ quá trình tự nhiên (núi lửa) và nhân tạo trực tiếp đi vào tầng bình lưu. Cl₂ tác dụng với tia tử ngoại và HCl phản ứng với OH tạo thành Clo nguyên tử làm phân hủy ozon.



Nếu trong khí quyển có tồn tại CH_4 và NO_2 thì sẽ xảy ra phản ứng giữa Cl và ClO với chúng



Clorinitrat là hợp chất tương đối bền, nó có ý nghĩa trong việc làm giảm chu trình phân hủy ozon do giảm việc tạo thành Cl^* qua phản ứng với NO_2 .

Sớm ngừng sản xuất và sử dụng các hóa chất dạng freon là biện pháp hữu hiệu nhất để cứu tầng ozon. Nhiều hội thảo quốc tế đã bàn tính các biện pháp khắc phục nguy cơ thủng rộng tầng ozon. 112 nước thuộc khối Cộng đồng Châu Âu (EEC) đã nhất trí đến cuối thế kỷ 20 sẽ chấm dứt sản xuất và sử dụng các hóa chất thuộc dạng freon. Vì vậy các nhà khoa học đang nghiên cứu sản xuất loại hóa chất khác thay thế các hóa chất ở dạng freon, đồng thời sẽ chuyển giao công nghệ sản xuất cho các nước đang phát triển.

Nguyên nhân thứ 3 là do các khí sinh ra bởi các hoạt động nhân tạo như CO , CH_4 , NO_x , và các chất hữu cơ (khói quang hóa). Các chất này tham gia phản ứng với các gốc tồn tại ở tầng bình lưu trở thành các chất hoạt hóa và tham gia quá trình phân hủy ozon.

8 Mưa axit

Mưa axit là mưa bị axit hóa bởi các oxit của sunfua và nitơ. Mưa axit được hình thành khi các oxit của sunfua và nitơ được sản sinh ra từ khói thải của nhà máy, động cơ đốt trong của xe ô tô phản ứng với độ ẩm cao trong không khí. Quá trình lắng đọng khô ở dạng bồ hóng, tro, bụi, mưa tuyết, mưa đá, sương khói và ozon ở tầng thấp là những dạng dẫn đến hình thành mưa axit

Mưa axit được phát hiện ra đầu tiên năm 1948 tại Thụy Điển. Nguyên nhân do con người đốt nhiều than đá, dầu mỏ phục vụ cho các hoạt động của con người như:

- Nhà máy công nghiệp và nhiệt điện
- Phương tiện giao thông
- Các hoạt động trong nhà (nấu nướng, lò sưởi...)
- Núi lửa, đầm lầy, thực vật bị phân hủy (thiên nhiên chiếm 10% nguồn ô nhiễm gây mưa axit)

Trong than đá và dầu mỏ thường chứa một lượng lưu huỳnh, còn trong không khí lại rất nhiều khí nitơ. Trong quá trình đốt cháy sản sinh ra các khí Sunfua dioxit (SO_2), Nitơ dioxit (NO_2). Các khí này hòa tan với hơi nước trong không khí tạo thành các hạt axit sulfuric (H_2SO_4), axit nitric (HNO_3). Khi trời mưa, các hạt axit này tan lẫn vào nước mưa, làm độ pH của nước mưa giảm. Nếu nước mưa có độ pH dưới 5,6 được gọi là mưa axit. Do có độ chua khá lớn, nước mưa có thể hòa tan được một số bụi kim loại và oxit kim loại có trong không khí như oxit chì... làm cho nước mưa trở nên độc hơn đối với cây trồng, vật nuôi và con người.

Mưa axit nhiều khi xuất hiện rất xa nguồn thải có hàm lượng cao của các chất khí axit, vì quá trình oxi hóa và hình thành axit kéo dài, có khi kéo dài đến vài ngày và trong thời gian đó các khí đã di chuyển rất xa nguồn thải hàng trăm ngàn km. Trong các khí oxit tạo nên mưa axit gây ô nhiễm thì các hợp chất lưu huỳnh chiếm trên 80%, còn lại là các oxit nitơ 12% và axit HCl 5%.

Mưa axit ảnh hưởng xấu tới các thủy vực (ao, hồ). Các dòng chảy do mưa axit đổ vào ao, hồ sẽ làm độ pH giảm đi nhanh chóng, các sinh vật trong hồ, ao suy yếu hoặc chết hoàn toàn. Hồ, ao trở thành các thủy vực chết.

Mưa axit ảnh hưởng xấu tới đất do nước mưa ngấm xuống đất làm tăng độ chua của đất, hòa tan các nguyên tố trong đất cần thiết cho cây như canxi (Ca), magie (Mg)... làm suy thoái đất, thực vật kém phát triển. Lá cây gặp mưa axit sẽ bị "cháy" lấm chấm, mầm sẽ chết khô, khả năng quang hợp của cây giảm, cho năng suất thấp, hủy diệt mùa màng. Khi đất bị axit hóa sẽ làm tăng khả năng hòa tan của một số kim loại nặng vào trong nước, gây ô nhiễm hóa học. Cây cối hấp thụ kim loại nặng như Cd, Zn...đi vào nguồn thực phẩm, gây nhiễm độc cho người và gia súc. Mưa axit còn phá hủy các vật liệu làm bằng kim loại như sắt, đồng, kẽm... làm giảm tuổi thọ các công trình xây dựng, đền đài...



Hình 1.3: Cây bị ảnh hưởng bởi mưa axit

9 Sương khói quang hóa (Photochemical Smog)

Sương khói (smog) là một hiện tượng ô nhiễm không khí. Hỗn hợp của khói và SO₂ sản sinh ra từ hoạt động đốt than là nguyên nhân của hiện tượng sương khói được định nghĩa đầu tiên. Từ những năm 1950, hiện tượng sương khói và quang hóa (photochemical smog) được biết đến là kết quả của sự hòa trộn của các chất khí ô nhiễm độc hại dưới ánh nắng mặt trời bao gồm:

- NO_x (nitơ oxit)
- Ozon ở tầng đối lưu (tropospheric ozone)
- Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (volatile organic compounds - VOCs)
- Các hợp chất Peroxyacyl nitrat (PAN)
- Bụi và sol khí

Tất cả các hợp chất trên đều có hoạt tính oxi hóa rất cao do đó hiện tượng sương khói và quang hóa được xem là một trong những vấn đề của công nghiệp hóa thời kỳ hiện đại. Sương khói quang hóa thường xảy ra ở các khu trung tâm đô thị lớn, tuy nhiên, chất ô nhiễm cũng phát tán ra các khu vực xung quanh do ảnh hưởng của gió.

Hai chất ô nhiễm gây nên hiện tượng sương khói là ozon ở tầng thấp và các hạt bụi - particulate matter (PM). Mức độ cao của sương khói thường xảy ra vào mùa hè khi không khí bị đốt nóng dưới ánh sáng mặt trời. Tuy nhiên hiện tượng này cũng xảy ra trong mùa đông khi nhu cầu đốt nguyên liệu sưởi ấm tăng lên. Các hạt bụi là nguyên nhân chính gây ra hiện tượng sương khói trong những tháng mùa đông.

Hiện tượng ô nhiễm môi trường này ảnh hưởng rất lớn đến sức khỏe của con người; nhất là các bệnh về đường hô hấp.



Hình 1.4: Sương khói quang hóa

CHƯƠNG 2

HÓA HỌC CỦA ĐỊA QUYỀN (SOIL CHEMISTRY)

Địa quyền là lớp vỏ cứng ngoài cùng nhất của Trái đất, bao gồm cả Thạch quyền và Thổ quyền, tại đây con người có thể khai thác thức ăn, nguyên liệu, nhiên liệu, vật liệu, năng lượng và các dạng tài nguyên khác phục vụ sự tồn tại và phát triển của mình. Trên Trái Đất, địa quyền bao gồm lớp vỏ và tầng trên cùng nhất của lớp phủ (lớp phủ trên hoặc thạch quyền dưới), được kết nối với lớp vỏ. Độ dày của địa quyền dao động từ khoảng 1,6km ở các sống lưng giữa đại dương tới khoảng 130km gần lớp vỏ đại dương cũ. Độ dày của mảng thạch quyền lục địa là khoảng 150km.

1 Các nguyên tố hóa học trong đất

Các nguyên tố hóa học trong đất là các nguyên tố chứa trong phần khoáng, hữu cơ của đất. Nguồn gốc của chúng có từ đất đá và khoáng tạo thành đất. Hàm lượng trung bình của thành phần nguyên tố hóa học ở trong đất và đá được trình bày trong bảng sau:

Bảng 2.1: Hàm lượng trung bình của nguyên tố hóa học trong đá và đất (% khối lượng theo Vinogradov, 1950)

Nguyên tố	Trong đá	Trong đất
O	47,2	49
Si	27,6	33
Al	8,8	7,13
Fe	5,1	3,8
Ca	3,6	1,37
Na	2,64	0,63
K	2,6	1,36
Mg	2,1	0,6
Ti	0,6	0,64
H	1,5	
C	0,01	2
S	0,09	0,085
Mn	0,09	0,085
P	0,08	0,08
N	0,01	0,01
Cu	0,01	0,002
Zn	0,005	0,005
Co	0,003	0,0008
B	0,0003	0,001
Mo	0,0003	0,0003

Trong đá gần một nửa là oxi (47,2%), tiếp theo là silic (27,6%), tổng sắt và nhôm là 13% và các nguyên tố Ca, Na, K, Mg, mỗi loại chiếm từ 2 – 3%. Các nguyên tố còn lại ở trong đá chiếm gần 1%.

Thành phần trung bình của các nguyên tố hóa học trong đất khác với đá. Oxi và Hydro (thành phần của nước) chiếm tỉ trọng lớn nhất. Cacbon trong đất gấp 20 lần trong đá, nitơ gấp 10 lần và chủ yếu chứa trong các chất hữu cơ. Thành phần hóa học của các

nguyên tố trong đất và đá có liên quan chặt chẽ với nhau nhất là ở giai đoạn đầu của quá trình hình thành đất. Các giai đoạn sau của quá trình phát triển lại chịu sự chi phối của các quá trình lý hóa sinh học và hoạt động sản xuất của con người tác động lên.

Ví dụ như silic giữa đá và đất gần giống nhau, chúng tỏ tính bền vững và sự tái trầm tích của nó trong quá trình hình thành đất. Sắt và nhôm cũng được tích lũy trong quá trình phong hóa nhiệt đới. Trong khi đó các nguyên tố khác như Ca, Na, K, Mg... lại bị giải phóng và rửa trôi nên hàm lượng của chúng ít hơn nhiều so với trong đá. Các nguyên tố có ý nghĩa sinh học như C, S, N, P được tích lũy trong đất nhờ vào các quá trình sinh học (cố định và hấp thu chọn lọc). Tỷ lệ C/N trong chất hữu cơ trong đất thay đổi trong khoảng từ 8 – 15, lượng photpho hữu cơ nhỏ hơn lượng nitơ 4 – 5 lần, tỷ lệ C/S là 100/1.

Phụ thuộc vào hàm lượng, tính chất và đặc biệt là nhu cầu dinh dưỡng của thực vật, các nguyên tố hóa học trong đất được chia thành nhóm nguyên tố đa lượng, vi lượng và nhóm nguyên tố phóng xạ.

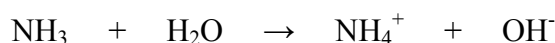
2 Các nguyên tố đa lượng

Các nguyên tố đa lượng cần thiết cho đời sống cây trồng là H, C, O, N, Ca, Mg, P, S và Na.

2.1 Nitơ

Nguyên tố đa lượng rất cần cho mọi sinh vật, không có nitơ thì không có bất cứ một tế bào thực vật, động vật nào phát triển được. Trong protein có 16 – 18% nitơ.

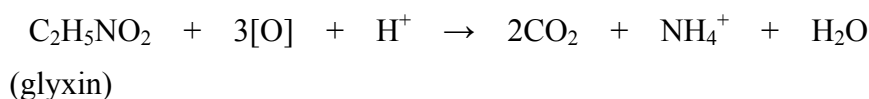
Trong đất, hợp chất chứa nitơ có hóa trị -3 và +5. Hợp chất có mức độ hóa khác nhau của nitơ được gặp với số lượng nhỏ. Amoniac ở dạng tự do thực tế không gặp, nó là sản phẩm khi phân giải chất hữu cơ, được hòa tan nhanh vào nước (50 – 60gNH₃/100g nước ở 10 – 20°C)

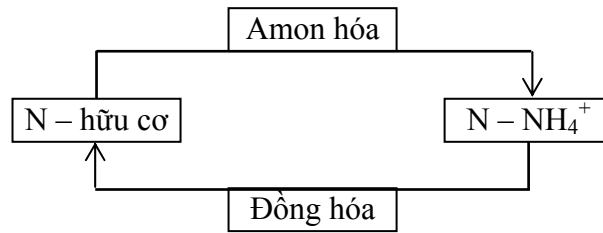


Dạng nitơ khoáng hóa trong đất ngoài NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻ còn gặp các oxit nitơ. Hàm lượng dễ tiêu của chúng nhỏ, chỉ chiếm khoảng 1 - 3% so với nitơ tổng. Nitơ dự trữ trong đất dưới dạng chất hữu cơ thích hợp cho cây trồng, có khoảng 93 – 99% tổng nitơ tồn tại dạng hữu cơ trong tầng mùn của đất. Sự chuyển hóa hóa học hay sinh học của các hợp chất hữu cơ này để tạo thành nitơ dễ tiêu gọi là quá trình khoáng hóa. Ví dụ trong một loại đất nhiệt đới có 1,5% mùn chứa trung bình 6%N. Với hệ số khoáng hóa hàng năm trung bình 2% thì số lượng nitơ khoáng giải phóng sẽ là:

$$N_{\text{khoáng}} = 4 \times 10^6 \times \frac{1.5}{100} \times \frac{2}{100} \times \frac{6}{100} = 72 \text{kgN} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{năm}^{-1}$$

Trong đó 4x10⁶ là số kg đất/ha ở độ sâu 0 – 25cm. Quá trình khoáng hóa hợp chất Nitơ hữu cơ thành NH₄⁺ gọi là quá trình amon hóa do nhóm sinh vật dị dưỡng (vi khuẩn và nấm) thực hiện. Đây là bước đầu tiên trong quá trình khoáng hóa.

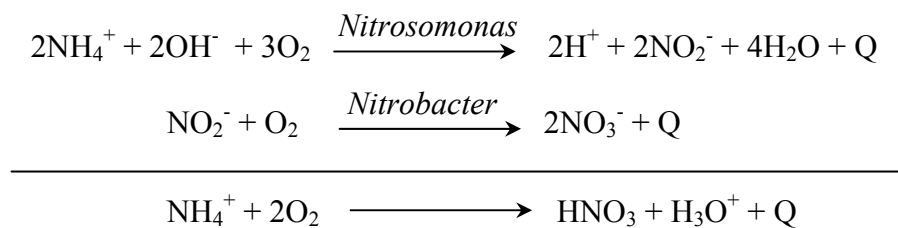




Hình 2.1: Vòng khoáng hóa và đồng hóa nitơ trong đất

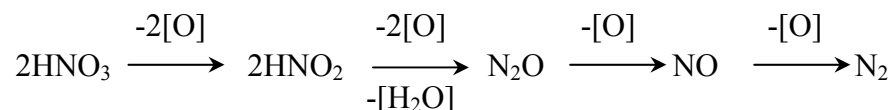
NH_4^+ được tạo thành có thể bị hấp phụ do keo đất và một phần trong dung dịch ở thể cân bằng. Đồng thời NH_4^+ cũng có nhu cầu cho các cơ thể dị dưỡng khác để sinh trưởng. Quá trình này gọi là tái sử dụng hay quá trình đồng hóa NH_4^+ (Hình 2.1)

NH_4^+ được hình thành cũng có thể được sử dụng bởi các vi sinh vật tự dưỡng. Vi sinh vật này chuyển hóa NH_4^+ thành NO_2^- và NO_3^- . Quá trình này gọi là quá trình nitrat hóa

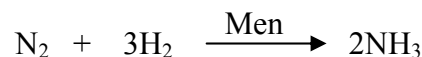


NO_3^- không bị giữ bởi các hạt keo đất và tồn tại rất linh động, chúng bị mất đi do rửa trôi. Quá trình amon hóa và nitrat hóa phụ thuộc vào cường độ phân hủy của các quần thể sinh vật, nhiệt độ, độ ẩm, pH và tỉ lệ C/N.

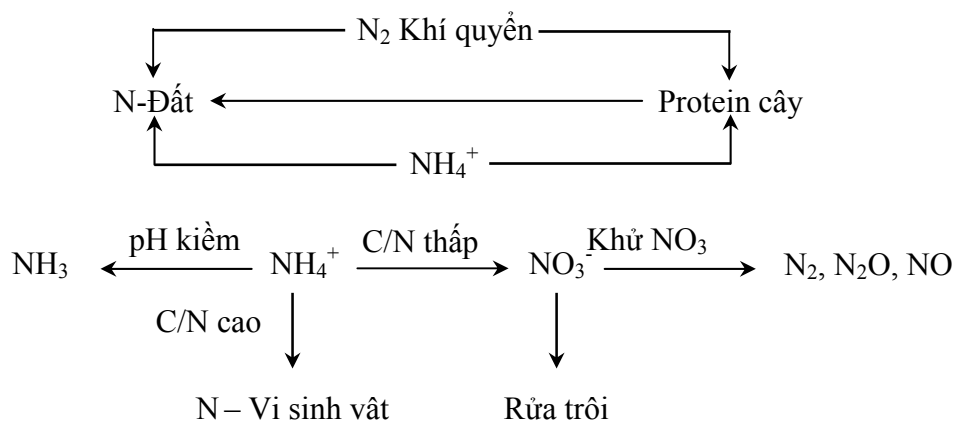
Nitơ hữu cơ trong đất luôn biến đổi, một phần nitơ có thể mất đi do sự bay hơi của NH_3 ở pH cao (pH > 9,4). Sự mất nitơ do phản ứng nitrat hóa được thực hiện do vi khuẩn kỵ khí khử nitrat thành NO_2 , NO , N_2O và N_2 .



Trong đất cũng thường xuyên xảy ra quá trình cố định nitơ sinh học. Đây là quá trình vi sinh vật (hiếu khí, kỵ khí và một số vi khuẩn ưa sáng) sử dụng năng lượng dự trữ của sản phẩm quang hợp để đồng hóa N_2 thành NH_3



Chu trình chuyển hóa nitơ trong đất và cây được thể hiện theo sơ đồ sau:



Hình 2.2: Chu trình Nitơ trong đất và cây

2.2 Photpho

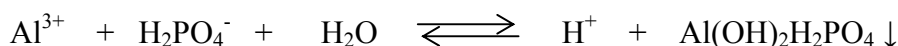
Photpho là nguyên tố đa lượng quan trọng thứ hai đối với đời sống sinh vật sau Nitơ. Các hoạt động sống như phân chia tế bào, quá trình phân giải, tổng hợp các chất và sự hình thành đất đều có sự tham gia của photpho.

Hai dạng photphat chủ yếu trong đất là photphat hữu cơ và vô cơ. Tỷ lệ giữa photphat hữu cơ và vô cơ phụ thuộc vào thành phần cấu tạo của các loại đất khác nhau.

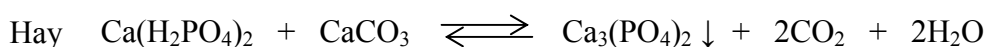
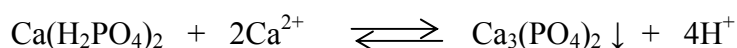
Dạng photphat vô cơ chủ yếu là apatit chiếm 95% photpho của vỏ trái đất. Các dạng bao gồm: strengit ($\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$), vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), varaxyt ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$) và các dạng photphat canxi, sắt, nhôm. Các photphat thứ sinh của Fe, Al chứa chủ yếu trong đất chua và chua mạnh ($\text{pH} = 3,5 - 4,5$). Độ bền của những photphat này sẽ bị giảm nếu giảm độ chua của đất. Bón vôi cho đất chua có ý nghĩa tăng photphat cho cây trồng.

Photphat hữu cơ chủ yếu là phytin, photphatit, axit nucleic. Dưới tác dụng phân giải của vi sinh vật, photphat vô cơ sẽ được giải phóng cung cấp cho cây trồng.

Sự chuyển hóa photphat khó hòa tan thành photphat hòa tan phụ thuộc vào pH, sự có mặt của Fe, Al, Mn, Ca và vi sinh vật. Trong đất chua, Fe^{3+} và Al^{3+} sẽ phản ứng với H_2PO_4^- tạo thành photphat kiềm không hòa tan.

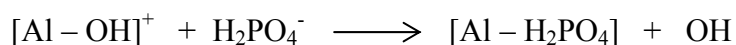
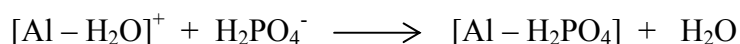


Trong đất có pH cao và có sự hiện diện của Ca ở trạng thái hấp thụ trao đổi thì Ca^{2+} sẽ phản ứng với H_2PO_4^- tạo thành kết tủa $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



Quá trình hấp phụ hóa học tạo thành các dạng photphat kết tủa gọi là sự cố định photphat. Khi bón phân superphotphat thì sự cố định này làm giảm hiệu quả sử dụng

phân bón. Ngoài ra, photpho trong đất còn bị lôi kéo vào quá trình hấp phụ và phản hấp phụ do các hạt keo tích điện dương.



2.3 Kali

Kali là một nguyên tố dinh dưỡng rất cần thiết cho cây và có nhiều chức năng sinh lý đặc biệt. Kali không có mặt trong cấu trúc của bất kỳ một hợp chất hữu cơ nào của cơ thể nhưng nó giúp hoạt hóa các phản ứng của enzym, điều hòa áp suất thẩm thấu, tăng khả năng chống chịu của cơ thể.

Kali trong đất được cung cấp chủ yếu do quá trình phong hóa đá và khoáng, trao đổi hòa tan. Kali tồn tại trong đất có thể ở dạng muối đơn giản hòa tan (nitrat, photphat hoặc sulphat), trong mạng lưới khoáng nguyên sinh, thứ sinh (kali khoáng) và trong xác hữu cơ và cơ thể sống của vi sinh vật. Kali được hấp thụ bởi các hạt keo đất ở trạng thái trao đổi hay không trao đổi. Khi bón phân kali vào đất, kali hòa tan rất nhanh và chuyển thành trạng thái hấp phụ. Nhờ khả năng giữ kali mà cây trồng có thể sử dụng được 60 – 70% trong năm đầu tiên sau khi bón phân.

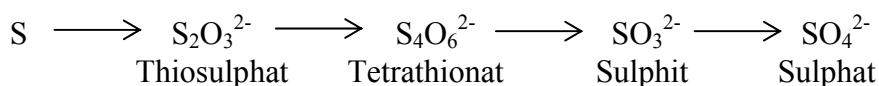
2.4 Canxi và Magie

Ca và Mg là hai nguyên tố dinh dưỡng trung lượng. Canxi tham gia cấu trúc màng tế bào, trong cofecmen của một số enzym và là nguyên tố giảm độc kim loại nặng. Mg là thành phần cấu tạo của diệp lục, enzym và đặc biệt tham gia vào phản ứng tạo adenozin triphotphat (ATP). Sự thoái hóa đất, chua hóa là do mất và thiếu các kim loại mà quan trọng nhất là Ca và Mg.

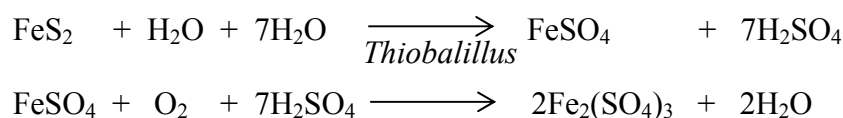
Trong đất Ca, Mg tồn tại ở các dạng: phức hệ hấp phụ trao đổi (Ca^{2+} , Mg^{2+}) trong các hợp chất hữu cơ (mùn, xác động thực vật và vi sinh vật) và trong dung dịch đất. Việc bón vôi để giảm độ chua của đất là một giải pháp quan trọng nhất để cải thiện độ phì nhiêu của đất.

2.5 Lưu huỳnh

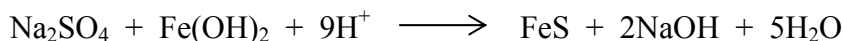
S chứa trong thành phần một số axit amin, coenzym A và vitamin. Nguồn lưu huỳnh trong đất chủ yếu được cung cấp từ khoáng vật, các hợp chất khí chứa S trong khí quyển và các hợp chất hữu cơ. Hợp chất lưu huỳnh ở các dạng muối sulphat (SO_4^{2-}), sulphit (SO_3^{2-}) và các chất hữu cơ. Các hợp chất lưu huỳnh trong đất luôn luôn bị biến đổi từ lưu huỳnh vô cơ thành hữu cơ và ngược lại bởi hoạt động chuyển hóa của các vi sinh vật. Phản ứng oxi hóa hợp chất S khử xảy ra nhanh trong điều kiện hiếu khí.



Phản ứng oxi hóa pyrit là phổ biến xảy ra ở đất phèn dẫn đến sự hình thành H₂SO₄



Trong điều kiện yếm khí, lưu huỳnh sulphat không bền vững bị khử bởi vi khuẩn desulfovibrio theo phản ứng sau:



3 Nguyên tố vi lượng trong đất

Các nguyên tố vi lượng trong đất bao gồm Mn, Zn, Cu, Co, B, Bo... là những cation có đường kính rất nhỏ từ 0,8 – 1A^o phần lớn chứa trong mạng lưới tinh thể khoáng. Các nguyên tố vi lượng được giải phóng do quá phong hóa phụ thuộc vào các phản ứng của môi trường và điện thế oxi hóa khử (Eh). Ở trong đất, các nguyên tố vi lượng tồn tại ở dạng vô cơ và hữu cơ. Chúng có ý nghĩa quan trọng khác nhau đối với cây trồng. Tầng bề mặt giàu mùn cũng thường giàu các nguyên tố vi lượng hơn tầng sâu vì liên quan đến hệ thống rễ thực vật. Độ chua của đất cũng ảnh hưởng đến sự tồn tại của các nguyên tố vi lượng.

Mangan (Mn) trong vỏ trái đất có thể gặp ở 3 dạng hóa trị là Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺. Các khoáng thứ sinh chứa Mn như pyrolusit (MnO₂), manganit (MnO₂H), braunit (Mn₂O₃), hausmanit (Mn₃O₄) và oxit manganazit (MnO)... Trong quá trình phong hóa Mn chuyển thành Mn²⁺ ở dạng muối cacbonat (MnCO₃) và bicacbonat (Mn(HCO₃)₂), hoặc trạng thái hấp phụ trao đổi trên keo đất, hoặc bị kết tủa dạng mangan hydroxit (Mn(OH)₂).

Có nhiều nhân tố ảnh hưởng đến tính dễ tiêu của Mn, pH càng cao thì tính linh động của Mn càng kém dẫn đến thiếu Mn cho cây trồng. Ngược lại đất giàu axit thì có nguy cơ thừa Mn và gây độc với môi trường. Hàm lượng chất hữu cơ, thành phần cơ giới, độ ẩm, sự có mặt của các chất dinh dưỡng khác cũng ảnh hưởng đến Mn dễ tiêu (Mn²⁺).

Đồng (Cu): Trong đất Cu cùng với S tập trung trong hợp chất sunfit – phổ biến nhất là chalcopyrit (CuFeS₂). Đồng chứa trong mạng lưới tinh thể khoáng nguyên sinh và thứ sinh, trong trạng thái hấp phụ trao đổi của keo đất.

Mức độ dễ tiêu của đồng phụ thuộc vào pH, hàm lượng chất hữu cơ, thành phần cơ giới và các ion đối khác. Đất có pH > 7 thường thiếu Cu và ngược lại, thừa Cu khi pH < 4,5 (tính hòa tan của Cu tăng ở pH thấp). Cu cũng như Zn, Mn, Fe liên kết rất bền với chất mùn, vì vậy đất nhiều mùn (đất than bùn) thường thiếu Cu đối cây. Hàm lượng N và P cao trong đất góp phần cải thiện tình trạng thiếu Cu.

Molipđen (Mo): Mo là nguyên tố vi lượng tham gia vào quá trình oxi hóa khử trong cơ thể thực vật. Mo rất cần cho sự chuyển hóa từ NO₃⁻ thành axit amin và cần cho sự cố định nitơ bằng con đường sinh học. Do kết quả của quá trình phong hóa, Mo tồn tại trong đất chủ yếu ở dạng anion molipđat (MoO₄²⁻). Trong điều kiện axit, anion MoO₄²⁻ có thể bị hấp thụ bởi các hạt keo dương của đất.

Sắt (Fe): Fe chứa trong hệ thống enzym xúc tác cho quá trình oxi hóa khử, quang hợp, khử NO₃⁻, SO₄²⁻, đồng hóa N₂ và sinh tổng hợp clorophin.

Trong đất, dạng Fe tồn tại chủ yếu là hematit (Fe_2O_3) và siderit (FeCO_3), trong liên kết với các chất hữu cơ và một phần nhỏ ở dạng hấp thụ trao đổi (Fe^{2+}). Độ hòa tan của Fe phụ thuộc rất lớn vào pH. Thiếu Fe thường gặp ở đất chứa cacbonat. Đất ít chất hữu cơ thì Fe dễ tiêu cũng thấp, đất giàu photpho làm giảm sự hấp thụ của Fe vào cây. Trong đất, Fe rất nhạy cảm với sự thay đổi độ ẩm và điều kiện oxi hóa khử. Fe bị khử về Fe^{2+} và ngược lại bị oxi hóa về Fe^{3+} khi đất thừa độ ẩm và tăng quá trình khử.

4 Tính chất hóa học của dung dịch đất

Nước mưa xâm nhập vào đất và mang theo một số chất hòa tan: O_2 , CO_2 , N_2 , NH_3 ... cũng như một số muối ở dạng bụi. Khi xâm nhập vào đất nước mưa hòa tan thêm một số chất ở thể rắn và thể khí. Vì vậy nước ở trong đất được gọi là dung dịch đất.

4.1 Tính đệm của dung dịch đất

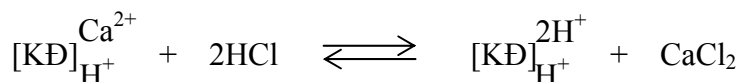
Phản ứng của dung dịch đất hầu như không thay đổi dưới tác dụng của dung dịch bên ngoài gọi là tính đệm của dung dịch đất

Tính đệm của dung dịch là khả năng giữ cho pH ít thay đổi khi tác động của các yếu tố hóa và sinh học làm tăng cường độ H^+ và OH^- trong đất.

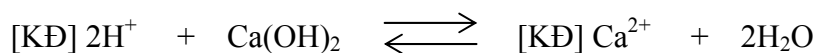
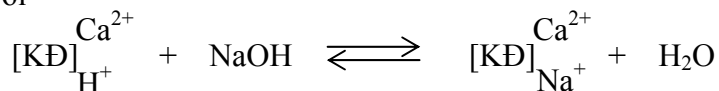
Tính đệm trong đất liên quan đến quá trình trao đổi ion và có khả năng chống lại axit hoặc kiềm hóa dung dịch.

4.2 Đệm do tác dụng trao đổi cation trong đất

Trong đất có chứa các hạt keo vô cơ và hữu cơ, trên bề mặt nó hấp thụ các cation kiềm như Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ . Do keo đất (KĐ) đồng thời chứa các cation kiềm và cation axit nên khi có một lượng ion H^+ hoặc OH^- thêm vào dung dịch đất sẽ làm mất cân bằng, khi đó xảy ra sự trao đổi cation. Kết quả làm phản ứng dung dịch đất không thay đổi.



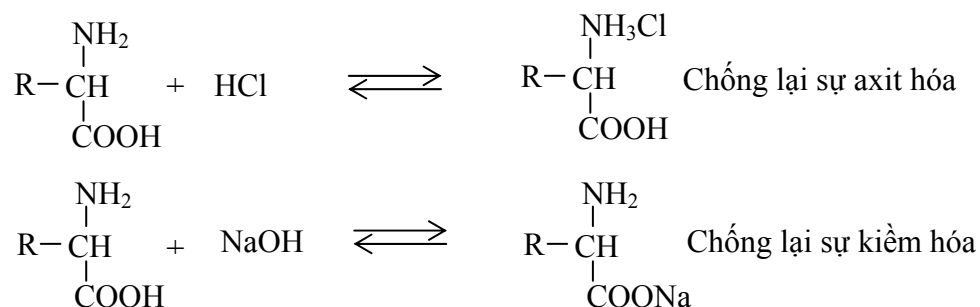
Hay khi bón vôi



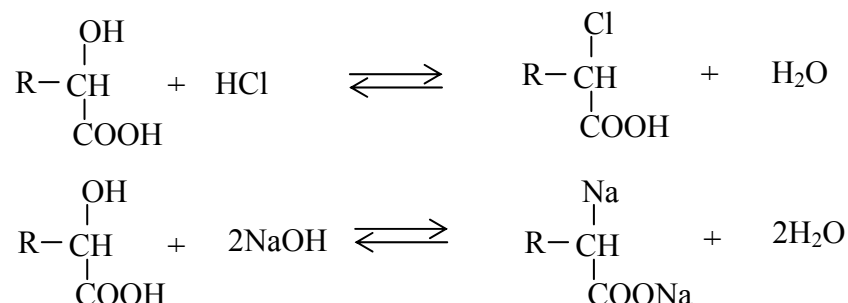
Khả năng đệm này là do keo sét gây ra, nếu đất có nhiều sét, nhiều mùn thì khả năng đệm càng lớn. Đất có khả năng đệm càng lớn thì dung dịch đất có tính hấp phụ càng cao.

4.3 Tác dụng đệm của các axit và muối của chúng trong đất

Các axit amin có thể đệm với axit và bazo

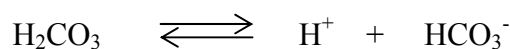


Axit humic cũng có tác dụng đệm hai chiều



Trong đất luôn có mặt hỗn hợp đệm $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

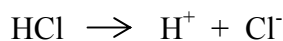
Tác dụng của hỗn hợp đệm này như sau:



Khi có mặt của một kiềm NaOH thì

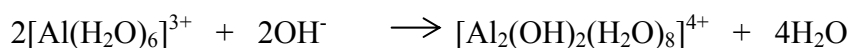


Khi có mặt của một axit HCl



4.4 Đệm do tác dụng của Al^{3+} linh động

Khi đất có $\text{pH} < 4$ thì Al^{3+} xung quanh có 6 phân tử H_2O bao bọc gọi là ion nhôm hydrat hóa ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$). Khi tăng lượng kiềm trong dung dịch thì một số phân tử nước này phân ly ra H^+ và OH^- trung hòa chất kiềm, còn OH^- được Al^{3+} giữ lại trên bề mặt của nó.



Lúc này, 2OH^- chiếm chỗ những phân tử nước trước đây liên kết với Al^{3+} còn 2 ion Al^{3+} hợp lại thành ion kép có hóa trị 4. Khi môi trường tiếp tục bị kiềm hóa (gia tăng OH^-) thì các phân tử nước xung quanh Al^{3+} tiếp tục phân ly để tạo ra H^+ trung hòa OH^- làm cho pH của đất không thay đổi.

4.5 Độ đo dung dịch đất chứa một số chất có khả năng trung hòa

Trong đất luôn chứa một số chất có khả năng trung hòa axit xâm nhập vào đất. Các hợp chất như CaCO_3 , Na_2CO_3 có tác dụng đệm khi có axit xuất hiện trong đất



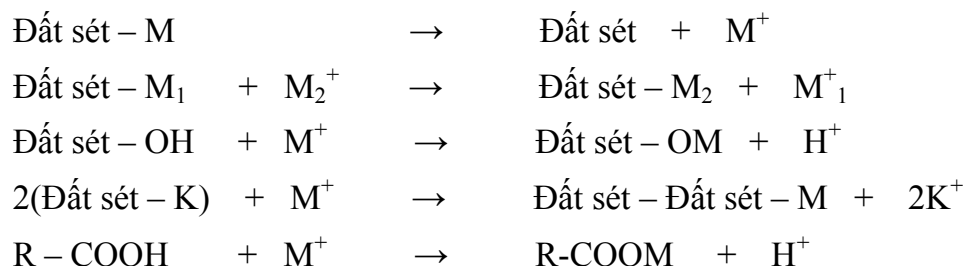
5 Tính chất của đất

5.1 Khả năng trao đổi ion

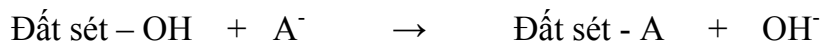
Các thành phần vô cơ và hữu cơ trong đất có khả năng trao đổi ion và tạo thành các hợp chất hóa học dưới dạng các hạt keo đất. Các alumino silicat là những anion đa điện tích, điện tích âm của chúng được tích tụ lại nhờ những cation có khả năng trao đổi ion trong các mạng lưới không gian của đất.

Nhóm OH^- là nhóm có thể nhận proton hoặc khử proton trong những điều kiện pH thích hợp. OH^- có thể làm cho các kim loại tích điện hoặc liên kết với nhau nhờ quá trình hấp thụ đặc biệt. Nhóm hydroxyl của các axit hữu cơ trong đất cũng có khả năng tương tự.

Phản ứng trao đổi cation trong đất có thể được diễn tả như sau:



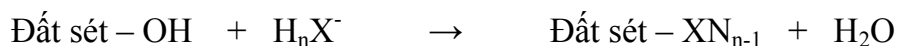
Khả năng trao đổi anion của các khoáng phù hợp theo phương trình sau:



Liên kết anion do các hạt keo trong đất sẽ ảnh hưởng mạnh bởi khả năng trao đổi anion bất kể là liên kết do hấp phụ điển hình hay không điển hình. Liên kết điển hình do tác dụng tĩnh điện của các nhóm anion trong axit mạnh với bề mặt khoáng bên trong các lớp và khuếch tán kép theo sơ đồ sau:



Liên kết hấp phụ điển hình do tác dụng trao đổi anion với bề mặt khoáng dưới sự tạo thành liên kết bề mặt



Nitrat có liên kết yếu hơn photphat và là chất có khả năng hấp thụ cao nhất với các khoáng chứa nhôm và sắt. Vì thế đối với đất có khả năng hấp thụ mạnh, chỉ cần một phần nhỏ nitrat là có giá trị cho cây trồng.

Các axit humic có khả năng trao đổi cation rất cao. Các cation trong đất sẽ trao đổi với ion H^+ nhờ CO_2 và nước



Nhờ quá trình trao đổi theo cơ chế trên mà các nguyên tố vi lượng Bo, Cl, Na, Cu, Fe, Mn, Zn, ... trở nên có giá trị dinh dưỡng đối với thực vật.

5.2 Khả năng hấp thụ

Đất có khả năng giữ lại các phân tử vật chất trong đất thông qua các cơ chế hấp thụ khác nhau:

- Hấp thụ sinh học giữ lại các phân tử vật chất nhỏ nhờ các vi sinh vật trong đất tham gia tiêu thụ hoặc liên kết.
- Hấp thụ lý học giữ lại các phân tử vật chất nhờ năng lượng tự do trên bề mặt.
- Hấp thụ hóa học là quá trình hóa học biến đổi các chất không tan thành chất tan có trong đất.
- Hấp thụ do trao đổi ion như các cation, anion nằm trên bề mặt hạt keo.

Nhờ khả năng hấp thụ, thành phần vật chất được giữ lại và làm thay đổi thành phần cấu trúc của đất.

5.3 Độ pH của đất

Độ pH quyết định hàm lượng các chất trong đất (dạng tan hoặc không tan của các kim loại nặng).

Khi pH trong đất thấp, làm tăng khả năng hấp thụ các cation, giảm khả năng hấp thụ anion, kìm hãm sự phân giải của các chất, tăng độ linh động của các kim loại (Al^{+3} , Cd^{+2} , Cr^{+3} ...).

Độ pH còn ảnh hưởng đến sự phát triển của các vi sinh vật khác nhau trong đất. Khi pH nằm trong khoảng 3 – 6, các nấm mốc, nấm men có thể phát triển; khi pH nằm trong khoảng 6,5 – 7,5, vi khuẩn xạ khuẩn phát triển tốt; khi pH nằm trong khoảng 7,4 – 7,6, vi khuẩn cố định đạm, nitrat và vi khuẩn gây thối phát triển rất mạnh.

6 Sự trao đổi các khí nhà kính giữa đất và khí quyển

Khí Cacbonic (CO_2)

Quá trình khoáng hóa các hợp chất hữu cơ và giải phóng CO_2 trong đất phụ thuộc vào các điều kiện khác nhau: vi sinh vật, độ ẩm, cấu trúc, thành phần cơ giới, khoáng hóa, không khí trong đất... Các hoạt động trong sản xuất nông nghiệp, sử dụng đất cũng có tác động rất mạnh đến quá trình phân giải hữu cơ và giải phóng CO_2 từ đất.

Các quá trình cải tạo đầm lầy, các đất giàu hữu cơ, chặt cây rừng cũng góp phần đáng kể vào việc tăng lượng CO₂ trong khí quyển. Ước tính khoảng 0,3 – 1,7GtC/năm, hầu hết từ vùng nhiệt đới phát thải vào khí quyển (Detwiler and Hall, 1988). Ngược lại, quá trình trồng rừng lại có tác dụng hấp thụ CO₂. (6.240kg C/ha/năm, Sedjo, 1989).

Trao đổi Cacbon Monoxit (CO)

Hầu hết các loại đất đều có khả năng hấp thụ khí CO, trong khi đất khô mới có khả năng sinh CO. Vì vậy quá trình tạo CO trong đất chủ yếu xảy ra ở vùng khô hạn và bán khô hạn. Quá trình sản sinh CO là quá trình hóa học trong khi đó quá trình oxi hóa CO trong đất lại là kết quả của các hoạt động của vi sinh vật.

Ở vùng khí hậu ôn đới ẩm, quá trình sản sinh CO rất hạn chế, ngược lại quá trình tiêu thụ CO xảy ra mạnh mẽ hơn. Quá trình sản sinh CO từ đất trên phạm vi toàn cầu được ước tính khoảng 17 triệu tấn/năm, lượng CO được tiêu thụ khoảng 300 – 500 triệu tấn/năm trong đó 70 – 140 triệu tấn được oxi hóa từ vùng nhiệt đới ẩm.

Trao đổi khí Metan (CH₄)

Các quá trình phân giải chất hữu cơ trong điều kiện kỵ khí đều dẫn đến hình thành CO₂ và CH₄. Tỷ lệ giữa CO₂ và CH₄ phụ thuộc vào mức độ oxi hóa các chất hữu cơ ban đầu.

- Quá trình giải phóng CH₄ từ đất lúa

Trong phần diện đất ngập nước thường được chia thành các tầng khác nhau với mức độ khử khác nhau. Tầng mặt được xem là tầng oxi hóa, tiếp đến là tầng khử chứa nhiều Fe²⁺, Mn²⁺, NO₃⁻, tiếp theo là tầng khử SO₄²⁻ và cuối cùng là tầng sản sinh khí CH₄, đây là tầng có điện thế oxi hóa khử thấp nhất. Một phần CH₄ được hình thành ở tầng sản sinh có thể bị phân hủy ngay ở tầng đất oxi hóa. Khoảng 67% khí CH₄ sinh ra ở ruộng lúa bị oxi hóa, 23% thoát vào khí quyển. Trong trường hợp không có cây lúa, khoảng 35% lượng khí này sẽ thoát vào khí quyển. CH₄ được giải phóng vào khí quyển theo 3 con đường sau:

- Sủi bọt: hiện tượng hình thành các bọt khí (sủi tăm) từ các trầm tích chiếm khoảng 49 – 70% lượng CH₄ phát thải từ đất. Có ý nghĩa rất lớn ở đất không trồng lúa.
- Khuếch tán: CH₄ khuếch tán vào nước đến bề mặt nước và thoát vào khí quyển.
- Được vận chuyển thông qua cây trồng, đặc biệt là các cây sống trong nước như lúa. Có đến 95% tổng số CH₄ được giải phóng từ đất vào khí quyển thông qua các mô khí của cây lúa. Khi cây lúa chín có khả năng giải phóng lượng CH₄ nhiều gấp 20 lần khi cây lúa 2 tuần tuổi.

- Quá trình giải phóng CH₄ từ đất ướt không trồng lúa

Đất than bùn nước ngọt trong điều kiện ngập nước sẽ giải phóng khoảng 0,001 – 0,02gCH₄/m²/ngày. Ngược lại đất đầm lầy khô hạn sẽ hấp thụ khoảng 0,001 – 0,005gCH₄/m²/ngày. Lượng CH₄ tích lũy trong đất sẽ giảm khi có hàm lượng SO₄²⁻ cao, Nguyên nhân là do:

- Sự cạnh tranh chất nền giữa vi khuẩn SO₄²⁻ và vi khuẩn sinh metan.
- Ảnh hưởng kìm hãm của sunfat và sunfit đối với quá trình sinh metan.
- Khả năng phụ thuộc giữa quá trình sinh metan và các sản phẩm của vi khuẩn khử sunfat.

- Metan có thể bị oxi hóa bởi vi khuẩn dinh dưỡng metan hiếu khí và kỵ khí.
- Quá trình giải phóng CH₄ trong môi trường nước ngọt mạnh hơn nước mặn. Nguyên nhân là do nước ngọt chứa hàm lượng SO₄²⁻ ít hơn nước mặn.

Quá trình giải phóng CH₄ thay đổi khác nhau tùy thuộc vào lượng nước, nhiệt độ, các yếu tố khí hậu khác và mùa...

- *Sự sản sinh metan do các động vật ăn cỏ*

Động vật nhai lại như trâu bò là nguồn phát thải CH₄ quan trọng. Ước tính trên toàn thế giới, lượng CH₄ thải ra từ các loại động vật nhai lại khoảng 2 – 6 triệu tấn CH₄/năm. Từ con người sản sinh khoảng 1 triệu tấn CH₄/năm. Ngoài ra CH₄ cũng được sinh ra từ ruột của mối và các loài côn trùng khác như gián, cánh cứng...

Ngoài các nguyên nhân trên, CH₄ còn được sản sinh việc đốt cháy sinh khối và bãi rác và quá trình oxi hóa khí metan ở đất khô.

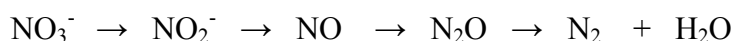
Trao đổi Dinitro oxit (N₂O)

Quá trình giải phóng và oxi hóa các oxit nitơ trong đất (N₂O, NO, NO₂) có sự tham gia tích cực của các vi sinh vật phản nitrat hóa (Denitrification)

- *Quá trình phản nitrat sinh học (Biological Denitrification)*

Quá trình phản nitrat là quá trình khử NO₃⁻ hoặc NO₂⁻ thành các dạng khí N₂ hoặc các nitơ oxit chủ yếu do các vi khuẩn kỵ khí như *Pseudomonas*, *Bacillus* và *Parococus*. Các loài *Thiobacillus denitrificans*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Hyphomicrobium* *Serratia* có khả năng xúc tiến quá trình khử. Các vi khuẩn phản nitrat sử dụng nitrat như chất nhận electron trong điều kiện thiếu oxi.

Quá trình khử nitrat xảy ra trong điều kiện thiếu oxi, đặc biệt ở vùng đất ngập nước. Ước tính có khoảng 10 – 30% lượng nitơ trong phân bón bị mất đi do quá trình này gây nên, một phần nitơ bị mất dưới dạng NH₃ bay hơi. Quá trình khử nitrat được diễn tả theo phản ứng sau:



Năng lượng từ quá trình này được cung cấp từ sự phân hủy các hydrate cacbon. Khí NO và N₂O có thể được giải phóng vào khí quyển trước khi bị khử tiếp tục thành N₂. Tỷ lệ N₂: N₂O trong khí sản sinh ra phụ thuộc vào các yếu tố môi trường như pH, độ ẩm đất, điện thế oxi hóa khử, nhiệt độ, nồng độ của NO₃⁻ và hàm lượng C hữu cơ.

Các vi khuẩn cố định nitơ ở đất sần của cây họ đậu có khả năng thực hiện 2 chức năng sinh lý khác nhau: cố định N₂ và khử nitrat. Quá trình khử nitrat có khả năng làm giảm lượng NO₃⁻, NO₂⁻ và N₂O. Chúng là những chất kìm hãm quá trình cố định nitơ từ khí quyển. Trong điều kiện kỵ khí, sự hô hấp của các vi sinh vật khử NO₂⁻ có thể cung cấp ATP (*Adenozinriphotphat*) cho hoạt động của các *nitrogenaza* của vi khuẩn nốt sần.

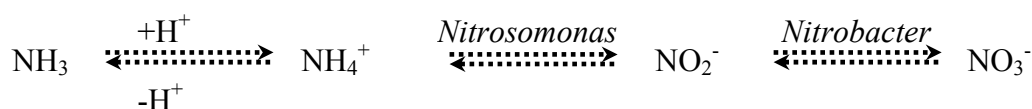
- *Quá trình phản nitrat hóa*

Trong trường hợp hàm lượng NO₂⁻ trong đất cao có thể kìm hãm khả năng oxi hóa chúng bằng con đường sinh học hay gặp trong đất ở trạng thái khử và có nhiều NH₄⁺/NH₃ do sử dụng phân bón. NO₂⁻ sẽ tham gia phản ứng với các phân tử chất hữu cơ hình thành các nhóm nitroso (-N=O) kém bền vững. Từ các hợp chất này có thể sinh ra các khí N₂O, N₂. Trong điều kiện có mặt HNO₂ thì NO và NO₂ cũng có thể được hình thành.

- *Quá trình nitrat hóa*

Là quá trình oxi hóa sinh học NH_4^+ thành NO_2^- và NO_3^- . Các vi sinh vật *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus* thực hiện quá trình oxi hóa NH_4^+ đến NO_2^- , còn *Nitrobacter* oxi hóa NO_2^- thành NO_3^- . Đây là những sinh vật tự dưỡng hóa năng nitơ.

Trừ đất ngập nước, NH_3 được hình thành sẽ biến đổi thành NO_3^- theo sơ đồ sau:



Những phản ứng phụ xảy ra như sau:



Trong trường hợp hiếu khí, NH_2OH có thể tham gia phản ứng với NO_2^- hình thành N_2O . Quá trình này xảy ra với sự tham gia của các vi sinh vật hoặc quá trình hóa học. Năng lượng được giải phóng trong quá trình hình thành NO_2^- được sử dụng bởi *Nitrosomonas* và *Nitrobacter*.

Nhiệt độ có ảnh hưởng rất lớn đến hoạt động của các vi sinh vật chuyển hóa nitơ. *Nitrobacter* nhạy cảm với nhiệt độ hơn so với *Nitrosomonas*. Trong điều kiện khí hậu lạnh sẽ dẫn đến sự tích lũy nhiều NO_2^- trong đất.

N_2O cũng được hình thành ngay cả ở đất có điều kiện hiếu khí, đặc biệt khi bón nhiều phân urê và phân nitơ dạng NH_4^+ . N_2O cũng là sản phẩm phụ của quá trình oxi hóa NH_4^+ và khử NO_3^- bởi các vi sinh vật dị dưỡng. Quá trình tưới nước cho đất khô làm tăng cường sự hình thành cả NO_3^- và N_2O .

Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ giải phóng N_2O

- Hàm lượng oxi và độ ẩm trong đất có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hình thành N_2O . Quá trình này sẽ bị hạn chế khi độ ẩm trong đất nhỏ hơn 2/3 độ trữ ẩm toàn phần và xảy ra mạnh ở các vùng đất ngập nước.
- Nhiệt độ cũng ảnh hưởng đến quá trình giải phóng N_2O . Nhiệt độ thích hợp cho quá trình khử nitrat từ 25°C – 65°C. Ở 2°C quá trình này xảy ra rất chậm. Đối với quá trình nitrat hóa thì nhiệt độ thích hợp khoảng 30 – 35°C. Dưới 5°C và trên 40°C quá trình này xảy ra rất chậm. Quá trình hình thành N_2O thay đổi theo các yếu tố khí hậu, phụ thuộc vào lượng mưa, ban ngày và ban đêm.
- Độ pH, thành phần các nguyên tố hóa học cũng ảnh hưởng đến quá trình giải phóng N_2O . Khi pH < 6 quá trình này bị giảm và pH < 5 sẽ bị kìm hãm.
- Việc sử dụng phân bón photphat và vôi làm tăng khả năng hoạt động của các vi khuẩn chuyển hóa nitơ và làm tăng quá trình giải phóng N_2O . Phân bón nitơ dạng NO_3^- làm tăng nhanh quá trình hình thành N_2O so với dạng NH_4^+

Tốc độ giải phóng N_2O từ đất rất khác nhau tùy thuộc vào loại đất, điều kiện khí hậu, cây trồng. N_2O được giải phóng từ rừng nhiệt đới ẩm lớn hơn so với vùng ôn đới, đồng cỏ

Trao đổi amoniac (NH_3)

Trong đất NH_3 có ý nghĩa quan trọng trong quá trình axit hóa đất và gây ô nhiễm không khí. Nguồn phát thải NH_3 vào khí quyển bao gồm các quá trình trong đất, chất thải từ động vật, sử dụng phân bón, đốt cháy nhiên liệu và sinh khối và từ quá trình sản xuất phân bón nitơ.

CHƯƠNG 3

HÓA HỌC CỦA THỦY QUYỂN (WATER CHEMISTRY)

Thủy quyển là một vùng có chiều dày khoảng 10 đến 20km bắt đầu từ độ sâu khoảng dăm bảy kilômét trong vỏ trái đất tiến lên phía trên khoảng 12km trong khí quyển. Hầu hết lượng nước này (97%) là nước ở các đại dương và là nước mặn. Trong số 3% còn lại thì 2,7% là ở trạng thái rắn - khối băng, 0,3% là nước ngọt ở các lục địa (nước mặt và nước ngầm) và hơi nước trong khí quyển.

1 Tính chất hóa học của nước tự nhiên và nước biển

1.1 Nước tự nhiên (Natural Water)

1. Thành phần nước tự nhiên

Nước tự nhiên chiếm 1% tổng lượng nước trên trái đất gồm nước sông hồ, nước bề mặt và nước ngầm. Thành phần hóa học của nước sông hồ được trình bày trong bảng sau:

Bảng 3.1: Thành phần hóa học của nước sông hồ

Thành phần	% Trọng lượng	Thành phần	% Trọng lượng
CO_3^{2-}	32,5	Ca^{2+}	20,4
SO_4^{2-}	12,4	Mg^{2+}	3,4
Cl^-	5,7	Na^+	5,8
SiO_2	11,7	K^+	2,1
NO_3^-	0,9	$(\text{FeAl}_2)\text{O}_3$	2,7

2. Sự phân lớp của nước bề mặt

Đặc trưng chất lượng nước phụ thuộc nhiều vào các tương tác vật lý, hóa học và sinh học. Chúng có thể biến động do các quá trình biến đổi địa chất, địa hóa thể hiện thông qua sự lưu thông, vận chuyển, chuyển hóa, tích tụ vật chất và năng lượng thông qua các hoạt động của cơ thể sống và môi trường. Nước bề mặt được phân bố thành các lớp như sau:

- *Lớp bề mặt:* có bề dày từ 50 đến 500 μm . Ở lớp này xảy ra sự cân bằng động giữa không khí và nước.
- *Lớp chính:* tùy theo độ sâu có thể phân chia lớp này theo sự phân bố nhiệt độ. Lớp trên: chịu ảnh hưởng của tia sáng mặt trời, ở đây xảy ra phần lớn các hoạt động sinh học. Lớp dưới: ít chịu ảnh hưởng của tia sáng mặt trời nên có nhiệt độ thấp hơn.

- *Lớp đáy*: nơi xảy ra các phản ứng trao đổi giữa trầm tích và nước, quá trình sinh học phân hủy các hợp chất hữu cơ tiêu thụ oxy hòa tan, kết quả là hàm lượng oxy giảm, quá trình yếm khí tăng và xảy ra các quá trình khử



Sự phân tầng nhiệt độ trong hồ và các liên kết phản ứng lý hóa sinh được trình bày trong bảng 3.2

Bảng 3.2: Sự phân tầng nhiệt độ trong hồ và các liên kết phản ứng lý hóa sinh

Nhiệt độ	Vùng	Độ sâu, m	Trạng thái
20°C	Vùng nóng ẩm	0	Hiếu khí, quang hợp, tồn tại các động thực vật phù du
17°C	Vùng gián đoạn	12	Nhiệt độ giảm, tạo vùng gián đoạn vật lý
7°C	Vùng lạnh	21	Trạng thái yếm khí, kết tủa sulfite kim loại, phát triển vi sinh vật yếm khí
4°C	Vùng lắng	36	Thành phần hữu cơ bậc cao, sulfite kim loại, vi sinh vật yếm khí, nước tù

3. Phức chất trong nước

Các hợp chất humic là các hợp chất không bị phân hủy được tạo nên từ sự phân hủy xác của thực vật. Chúng xuất hiện như một chất lắng đọng trong đầm lầy hoặc lớp trầm tích của nước hay bất cứ nơi nào có nhiều thực vật bị phân hủy.

Các hợp chất humic được phân loại theo độ tan bao gồm: humin là những sản phẩm gốc thực vật không chiết suất được, axit humic là sản phẩm kết tủa trong quá trình axit hóa, axit fulvic là chất hữu cơ còn lại trong dung dịch axit. Các hợp chất humic ảnh hưởng rất lớn đến tính chất của nước như: tính bazơ, tính hấp phụ và đặc tính tạo phức.

Các hợp chất humic là những chất có phân tử lượng cao từ vài trăm (axit fulvic) đến vài chục ngàn (axit humic và humin). Ví dụ phân tử $\text{C}_{20}\text{H}_{15}(\text{COOH})_6(\text{OH})_3(\text{CO})_2$ có phân tử lượng là 666. Các hợp chất humic liên kết với nhau hình thành một bộ khung cacbon có chứa các gốc thiom, một nhóm oxi hoạt động và có thể có cả những nhóm giống protein và cacbohydrat. Các thành phần này có thể dễ dàng bị hydro hóa từ các hạt nhân thiom nhưng lại rất bền với các phản ứng sinh học

Các hợp chất humic khi tạo phức với ion kim loại sẽ tạo nên các nhóm cacboxyl và phenol hydroxyl. Các hợp chất humic không tan, humin và axit humic trao đổi cation với nước và có khả năng tích lũy (tạo phức) với một số lượng lớn.

1.2 Nước biển (Sea Water)

1. Thành phần của nước biển

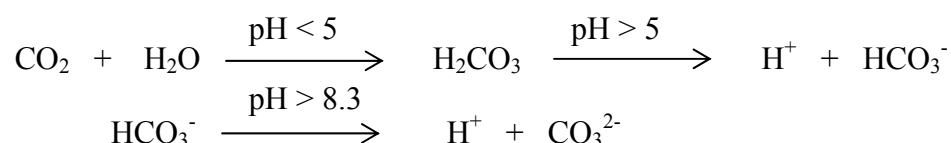
Nước biển là sản phẩm của sự kết hợp những khối lượng khổng lồ các axit và bazơ từ những giai đoạn đầu hình thành Trái đất. Các axit HCl, H₂SO₄ và CO₂ sinh ra do hoạt động của núi lửa kết hợp với bazơ sinh ra do quá trình phong hóa đá thời nguyên thủy tạo nên muối và nước.

Thành phần chủ yếu của nước biển là các anion Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, SiO₃²⁻... và các cation như Na⁺, Ca²⁺... Nồng độ muối trong nước biển lớn hơn trong nước ngọt 2000 lần. Trong nước biển ngoài H₂ và O₂ thì Na, Cl₂, Mg chiếm 90%; K, Ca, S (SO₄²⁻) chiếm 3%; các chất còn lại chiếm 7% tổng lượng các chất. Thành phần của nước biển với các dạng cơ bản được trình bày trong bảng 3.3.

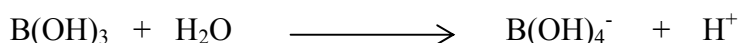
2. Cân bằng trong nước biển

Cân bằng nước biển rất phức tạp vì nó là hỗn hợp của hệ thống phức tạp vì nó là hỗn hợp của một hệ thống các nguyên tố với các thông số: nhiệt độ trung bình 5°C (0°C – 30°C), áp suất trung bình 200atm, (1atm ở bề mặt và 1000 atm ở đáy). Độ pH của nước biển dao động ổn định trong khoảng 8,1 ± 0,2 được giải thích bởi sự tồn tại các hệ đệm như sau:

(1) Do có sự tồn tại của hệ H₂CO₃ - HCO₃⁻ - CO₃²⁻



(2) Do có sự tồn tại của hệ B(OH)₃ - B(OH)₄⁻



(3) Do có sự tồn tại của hệ trầm tích đáy biển, các cation hòa tan tác dụng với silicat trong đất và lắng xuống đáy biển hình thành các khoáng chất trong tự nhiên.



Bảng 3.3: Thành phần của nước biển

Nguyên tố	Hàm lượng, g/m ³	Dạng phổ biến	Nguyên tố	Hàm lượng, g/m ³	Dạng phổ biến
Li	0,17	Li ⁺	S	2460	SO ₄ ²⁻ , MgSO ₄ , NaSO ₄ ⁻
Na	10,5x10 ³	Na ⁺	P	0,07	HPO ₄ ³⁻ , H ₂ PO ₄ ²⁻ , MgPO ₄ ⁻
K	380	K ⁺	F	1,3	F ⁻ , MgF ⁺
Rb	0,12	Rb ⁺	Cl	18980	Cl ⁻
Cs	0,0005	Cs ⁺	Br	65	Br ⁻
Mg	1270	Mg ²⁺ (MgSO ₄)	I	0,06	I ⁻ , IO ₃ ⁻
Ca	400	Ca ²⁺ , CaSO ₄	Fe	0,01	Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe(OH) ₄ ⁻
Sr	8	Sr ²⁺ , SrSO ₄	Zn	0,01	Zn ²⁺ , ZnOH ⁺ , ZnSO ₄
Ba	0,03	Ba ²⁺ , BaSO ₄	Mo	0,01	MoO ₄ ²⁻
B	20	B(OH) ₃ , [B(OH) ₄] ⁻	Cu	0,003	Cu ²⁺ , CuOH ⁺ , CuSO ₄
Al	0,01	[Al(OH) ₄] ⁻	Mn	0,002	Mn ²⁺ , MnSO ₄
Pb	0,003	Pb ²⁺ , [PbSO ₄], [Pb(CO ₃) ₂] ²⁻	Cd	0,0001	Cd ²⁺ , CdCl ⁺
N	0,6	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁻ , N ₂	Hg	0,00003	HgCl ₃ ⁻ , HgCl ₄ ²⁻

(Nguồn: Đặng Kim Chi, 2006)

2 Các thông số đánh giá mức độ ô nhiễm nước

2.1 Độ đục (Turbidity)

1. Giới thiệu chung

Thuật ngữ độ đục trong nước được nói đến khi trong nước chứa các chất lơ lửng, các chất hữu cơ phân rã hoặc do các động thực vật. Độ đục ngăn cản sự truyền thẳng ánh sáng vào trong nước. Độ đục được gây ra bởi các chất lơ lửng với kích thước đa dạng từ dạng huyền phù (colloidal) đến các hạt thô (coarse) phụ thuộc vào mức độ khuấy trộn trong nước.

Ở hồ và các thủy vực nước tĩnh, độ đục được gây ra bởi các hạt có kích thước rất nhỏ ở dạng huyền phù. Còn các con sông nhất là trong mùa lũ, hầu hết độ đục được gây ra bởi các hạt phù sa có kích thước rất lớn. Ngoài ra trong quá trình chảy ra biển các con sông còn nhận các chất ô nhiễm từ các khu đô thị, công nghiệp, nông nghiệp mà chúng chảy qua. Quá trình này làm tăng thêm độ đục của sông bởi các nguồn ô nhiễm trên.

Các chất lơ lửng gây nên độ đục còn được chia làm hai loại: các chất vô cơ và hữu cơ. Các chất vô cơ bao gồm các khoáng, sét, phù sa. Các chất hữu cơ bao gồm các vi khuẩn, tảo vi sinh vật trong nước...

Nguồn gốc của độ đục

(1) Nguồn tự nhiên: chủ yếu là các chất vô cơ bao gồm các hạt keo, các vật chất lơ lửng mịn và thô (vi khuẩn, sét, đất, cát trong nước...)

(2) Nguồn nhân tạo: độ đục sơ cấp được gây ra bởi nước rửa từ mặt đường, các vật chất hữu cơ từ nước thải sinh hoạt và công nghiệp. Các vi sinh vật lơ lửng lấy thức ăn từ các vật chất hữu cơ trên gây ra độ đục thứ cấp

2. Tầm quan trọng của độ đục trong môi trường

Độ đục ngăn cản sự truyền thẳng ánh sáng vào trong nước, ảnh hưởng đến quá trình quang hợp, gây mất thẩm mỹ khi sử dụng nước, ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm. Các vi khuẩn gây bệnh có thể xâm nhập vào các hạt rắn, sẽ không được khử trùng có thể trở thành vi khuẩn gây bệnh trong nước.

Độ đục là một nhân tố quan trọng được xem xét trong cấp nước sinh hoạt bởi 3 nguyên nhân sau:

(1) Tính thẩm mỹ: bất kỳ độ đục nào trong nước cấp cũng không được chấp nhận. Người dân ý thức được rằng nguồn nước với độ đục cao đồng nghĩa với nước bị ô nhiễm và chứa nhiều chất độc nguy hại cho sức khỏe.

(2) Khả năng lọc: quá trình lọc nước sẽ gặp nhiều khó khăn và gia tăng chi phí khi độ đục gia tăng. Trong trường hợp bể lọc chậm được sử dụng thì thời gian lọc sẽ ngắn và gia tăng chi phí làm sạch vật liệu lọc.

(3) Khả năng diệt trùng: quá trình khử trùng trong nước cấp thường được thực hiện bằng các hóa chất bao gồm chlorine (Cl_2), ozon (O_3), chlorine dioxit (ClO_2) hoặc tia cực tím. Để quá trình khử trùng đạt kết quả cao cần phải có sự tiếp xúc hoàn toàn của hóa chất và bề mặt của tế bào vi sinh vật. Khi độ đục trong nước cao sẽ ngăn cản sự tiếp xúc của hóa chất đến vi sinh vật làm quá trình khử trùng không đạt kết quả cao.

Đơn vị đo độ đục và 1 đơn vị độ đục = 1mg SiO₂/lít nước. Đơn vị chuẩn của độ đục là sự cản trở quang học do 1mg SiO₂ hòa tan trong một lít nước cất gây ra.

Theo hướng dẫn của tổ chức y tế thế giới (WHO), độ đục trong nước uống không được vượt quá từ 1 – 5NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

2.2 Độ màu (Color)

Độ màu biểu thị độ lệch quang phổ từ dung dịch chuẩn

1. Giới thiệu chung

Nhiều nguồn nước mặt, đặc biệt là các nguồn nước từ vùng đầm lầy thường có độ màu rất cao không thích hợp dùng để cấp nước cho sinh hoạt cũng như công nghiệp nếu không được xử lý để loại bỏ màu. Nguồn gây màu chủ yếu trong nước là các chất mùn, chúng được tạo thành từ bởi quá trình hòa trộn giữa nước và các chất hữu cơ phân hủy từ lá, cành cây trong tất cả các giai đoạn phân hủy của chúng trong nước. Ngoài ra các hợp chất mùn chứa sắt cũng tạo ra độ màu rất cao trong nước.

Màu tự nhiên tồn tại trong nước là các hạt keo mang điện tích âm. Việc loại bỏ màu có thể được thực hiện bằng phương pháp keo tụ. Quá trình này dùng các muối có chứa ion kim loại mang hóa trị ba như sắt hoặc nhôm cho vào trong nước.

Nguồn gốc của màu trong nước được chia làm hai loại

Nguồn tự nhiên: nước mặt có độ màu rất cao do chứa hàm lượng rất lớn của các chất lơ lửng. Đặc biệt, các sông chảy qua khu vực đất sét màu đỏ thì độ màu tăng rất cao nhất là trong mùa lũ. Màu trong nước được gây ra bởi các vật chất lơ lửng được gọi là màu biểu kiến (apparent color). Màu gây ra bởi các loại thực vật, các chất hữu cơ (axit mùn, các hạt keo...) được gọi là màu thật (true color). Cường độ màu thật gia tăng cùng với sự gia tăng của pH trong nước.

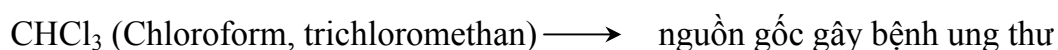
Nguồn nhân tạo: Màu trong nước còn được gây ra các chất ô nhiễm có độ màu cao như nước thải của công nghiệp dệt nhuộm, chế tạo giấy. Quá trình nghiền gỗ đã tạo ra một lượng lớn nước thải chứa dẫn xuất của lignin và các vật liệu khác. Chúng hòa tan hoàn toàn trong nước, không bị phân hủy sinh học và có độ màu rất cao. Khi nước thải này được thải vào nguồn nước tự nhiên sẽ làm tăng rất lớn độ màu trong nước.

2. Tác động đến sức khỏe cộng đồng của độ màu trong nước

Màu được gây ra bởi các chất hữu cơ tự nhiên trong nước sẽ ảnh hưởng đến tính thẩm mỹ của nguồn nước. Ngoài ra nó còn ảnh hưởng đến sức khỏe của cộng đồng thông qua việc hình thành các hợp chất chứa chlorine qua quá trình khử trùng.

Khi nguồn nước chứa các chất hữu cơ tự nhiên (gây ra độ màu) được khử trùng bằng chlorine. Kết quả dẫn đến sự hình thành của chloroform gồm các dạng của trihalometan và các hợp chất hữu cơ chlor hóa khác. Đây là những chất gây ung thư cho con người và rất bền trong tự nhiên.

Quá trình chlor hóa



Tổ chức y tế thế giới khuyến cáo độ màu cho phép trong nước uống không vượt quá 15 đơn vị màu [màu của 1mg/1Pt (Platine) trong dung dịch chuẩn K_2PtCl_6 (Kali chloroplatinate)].

2.3 pH

1. Giới thiệu chung

pH được dùng để đo nồng độ của dung dịch axit hoặc bazơ. pH được đo bằng nồng độ của ion H^+ trong dung dịch.

Trong lĩnh vực cấp nước, pH được xem là nhân tố quan trọng được xem xét tính toán lượng hóa chất dùng trong quá trình keo tụ, khử trùng, làm mềm nước và kiểm soát sự ăn mòn.

Trong quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học, giá trị pH được kiểm soát ở giá trị thích hợp cho hoạt động của vi sinh vật. Các quá trình hóa học như keo tụ, tách nước trong bùn thải, các quá trình oxi hóa... đòi hỏi giá trị pH phải được kiểm soát trong một giới hạn nghiêm ngặt. Vì vậy tìm hiểu quan hệ của pH, độ axit, độ kiềm có ý nghĩa rất quan trọng trong cấp nước cũng như quá trình xử lý nước thải.

2. Ý nghĩa của sự hiểu biết giá trị pH

Giá trị của pH luôn được biểu hiện qua nồng độ của ion H^+ trong dung dịch. Ví dụ như ở giá trị $pH = 2 \rightarrow [H^+] = 10^{-2}$, $pH = 10 \rightarrow [H^+] = 10^{-10}$.

pH không đo tổng độ axit hay độ kiềm của dung dịch. Điều này có thể chứng minh bằng việc so sánh giá trị pH của dung dịch axit sulfuric và axit acetic 0,01N. Giá trị pH của axit sulfuric bằng 1 bởi vì mức độ ion hóa cao còn pH của axit acetic bằng 3 bởi mức độ ion hóa thấp hơn. Trong một số trường hợp giá trị pOH, hoạt tính của ion OH^- , cũng được quan tâm. Nó được tính từ giá trị pH bởi sử dụng mối quan hệ $pH + pOH = 14$ hoặc $pOH = 14 - pH$. Nồng độ của H^+ và OH^- trong dung dịch không bao giờ giảm đến 0. Tuy nhiên giá trị pH có thể đạt đến 0 hoặc giá trị âm trong điều kiện dung dịch có tính axit cao ($[H^+] \geq 1,0$).

3. Dung dịch đệm

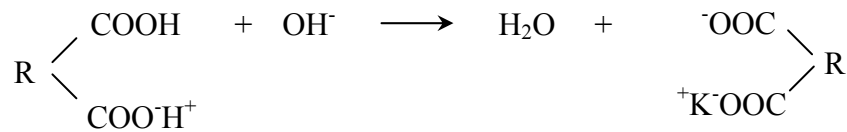
Dung dịch đệm là dung dịch chứa các chất có khả năng chống lại sự thay đổi pH của dung dịch.

Dung dịch đệm thường bao gồm hỗn hợp của

- Hỗn hợp của axit yếu và muối của nó (điều kiện axit)
- Hỗn hợp của bazơ yếu và muối của nó (điều kiện bazơ)
- Hỗn hợp muối hoạt động như bazơ và muối hoạt động như axit

Các dung dịch đệm tiêu biểu

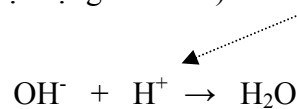
(1) Potassium axit phthalate ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) đệm cho môi trường có khoảng pH = 4,01



(2) Na_2HPO_4 và KH_2PO_4 đệm cho môi trường có khoảng pH = 6,89

Nếu H^+ được thêm vào: HPO_4^{2-} (hoạt động như bazơ) + $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$

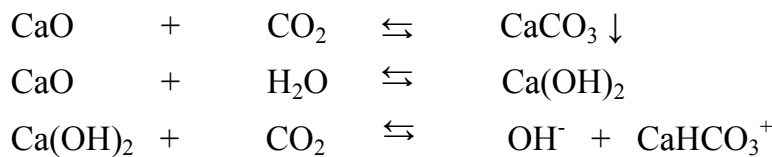
Nếu OH^- được thêm vào: H_2PO_4^- (hoạt động như axit) $\rightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$



(3) Quá trình phân hủy yếm khí

Glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{RCOO}^-\text{H}^+$ (axit acetic, propionic...)

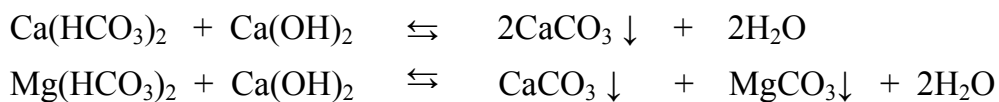
Vôi (CaO) được thêm vào giúp trung hòa axit tạo môi trường thuận lợi cho vi sinh vật phân hủy chất hữu cơ.



4. Tầm quan trọng của pH

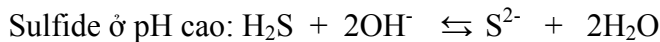
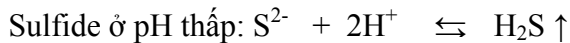
- Quá trình keo tụ hóa học: Al(OH)_3 kết tủa ở pH < 4,5 và Fe(OH)_3 kết tủa ở pH < 3,5

- Quá trình làm mềm nước

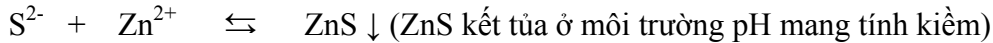


$\text{Mg(HCO}_3)_2$ kết tủa ở pH = 10,8, điều kiện này đạt được bằng cách thêm một lượng thừa Ca(OH)_2

- Kiểm soát sự ăn mòn



- Quá trình kết tủa của các kim loại nặng



- Các hoạt động sinh học trong nước: Hầu hết các vi sinh vật thích môi trường axit hơn điều kiện bazơ. Giá trị pH nên được duy trì trong khoảng từ 6,5 đến 8,0.

- Quá trình clor hóa trong khử trùng

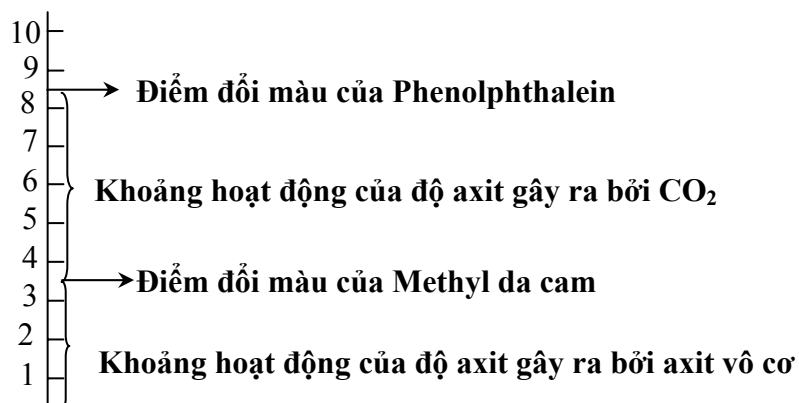


Cl_2 , HOCl và OCl^- có hoạt tính mạnh ở pH thấp (môi trường không mang tính kiềm). Nước trong hồ bơi được khuyến cáo nên duy trì ở độ pH không quá 7,5.

2.4 Độ axit (Acidity)

1. Giới thiệu chung

Độ axit đo lường một lượng axit được dùng để trung hòa dung dịch. Độ axit không mang ý nghĩa là điều kiện axit hoặc thể hiện giá trị pH của dung dịch. Hình 3.1 thể hiện các tính axit quan trọng trong nước và nước thải cùng với các điểm pH đổi màu của chúng



Hình 3.1: Các khoảng pH làm đổi màu thuốc thử

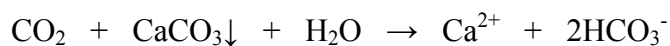
Độ axit được gây ra bởi các axit mạnh (Mineral acidity hoặc Methyl acidity) có điểm kết thúc chuẩn độ ở pH = 4,4 với chỉ thị màu là methyl da cam. Tổng độ axit (Phenolphthalein acidity) trong dung dịch bằng tổng độ axit được tạo ra bởi các axit vô cơ, CO₂ và các axit yếu với điểm pH kết thúc chuẩn độ ở 8,3 và được nhận biết bằng sự thay đổi màu của chỉ thị phenolphthalein

2. Nguồn gốc và đặc điểm của độ axit

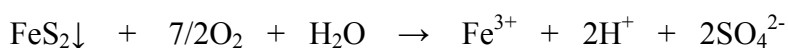
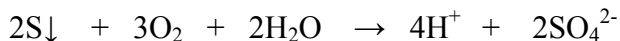
Độ axit của trong tự nhiên là do CO₂ hoặc các axit vô cơ gây ra. CO₂ là thành phần cơ bản trong nước. CO₂ đi vào nước từ khí quyển bằng quá trình hấp thụ trên bề mặt. Theo định luật Herry thì quá trình này chỉ xảy ra khi nồng độ cân bằng của CO₂ trong nước nhỏ hơn nồng độ cân bằng trong khí quyển. Ngoài ra, CO₂ còn được tạo thành từ quá trình hô hấp của các sinh vật sống trong nước, sự phân hủy các chất hữu cơ nhất là trong môi trường nước bị ô nhiễm.

Khi nồng độ cân bằng của CO₂ trong nước lớn hơn trong khí quyển thì CO₂ sẽ được giải phóng ra từ bề mặt nước. Bề mặt nước đóng vai trò hấp thụ cũng như giải phóng CO₂ để duy trì sự cân bằng nồng độ CO₂ trong nước.

Nước ngầm và nước từ các hồ chứa kín thường chứa CO₂ với nồng độ cao. CO₂ được tạo ra từ quá trình phân hủy chất hữu cơ của vi sinh vật sống trong nước mà không được giải phóng vào khí quyển. CO₂ là sản phẩm cuối cùng của cả quá trình phân hủy hiếu khí và thiếu khí do đó nó không phụ thuộc vào nồng độ của O₂ trong nước. Nồng độ của CO₂ trong nước ngầm dao động từ 30 – 50mg/l mặt dù đã được lọc và chuyển hóa thành bicacbonat khi nước ngầm được lọc qua các tầng đất.



Độ axit gây ra từ các axit vô cơ có nguồn gốc chủ yếu từ nước thải công nghiệp đặc biệt là các ngành công nghiệp luyện kim và quá trình sản xuất các vật liệu hữu cơ tổng hợp. Trong tự nhiên các axit mạnh cũng được tạo ra từ nước rò rỉ của các quặng mỏ, đặc biệt là axit sulfuric, muối của axit sulfuric, các dạng sunfua, sulfide hoặc perit sắt. Sự chuyển hóa của các hợp chất trên thành axit sulfuric và sunfat được thực hiện bởi vi khuẩn oxi hóa sunfua (sulfur oxidizing bacteria) trong môi trường hiếu khí.



Muối của các kim loại nặng đặc biệt là các ion kim loại hóa trị ba Fe (III) và Al (III) khi bị thủy phân trong nước sẽ giải phóng ra các axit vô cơ



3. Tầm quan trọng của việc xác định độ axit gây ra bởi CO₂ và các axit vô cơ

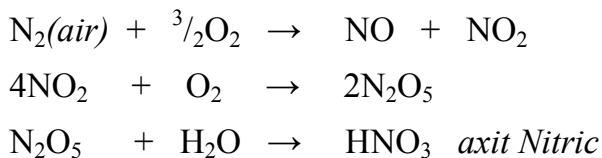
Ảnh hưởng của độ axit đến vệ sinh và sức khỏe con người vẫn chưa có nghiên cứu nào tìm ra. Đặc biệt ảnh hưởng của CO₂ được sinh ra với nồng độ rất lớn trong quá trình lên men bia vẫn chưa được nghiên cứu. Việc kiểm soát nguồn nước mang tính axit liên quan đến đặc điểm ăn mòn và kinh phí cho việc kiểm soát và loại bỏ nguồn gây ăn mòn vật liệu.

Nhân tố ăn mòn trong nước mặt được tính đến nhiều nhất là CO₂, trong công nghiệp là các axit vô cơ. CO₂ cần phải được tính toán trong quá trình làm mềm nước khi dùng soda hoặc hỗn hợp vôi – soda để làm mềm nước.

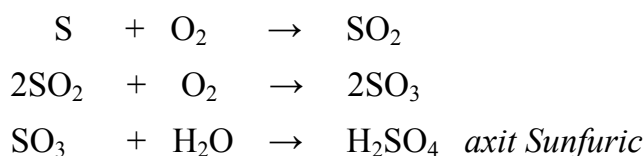
Trong quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học, pH của môi trường phải được kiểm soát trong khoảng 6 – 9,5. Điều kiện này thường yêu cầu phải điều chỉnh giá trị pH thích hợp. Việc tính toán lượng hóa chất được thêm vào trước tiên cần phải xác định được độ axit của môi trường.

Ngoài ra việc đốt cháy các nhiên liệu hóa thạch trong nhà máy nhiệt điện và động cơ ô tô dẫn đến sự hình thành các oxit của nitơ và sunfua. Khi các hợp chất này hòa trộn với nước mưa sẽ được thủy phân thành axit sunfuric và axit nitric. Nước mưa chứa các axit này sẽ làm giảm độ pH nước của các sông, hồ làm ảnh hưởng đến đời sống của các sinh vật trong nước.

Nguồn gây mưa axit từ động cơ đốt trong



Nguồn gây mưa axit từ việc đốt than có chứa lưu huỳnh



Trong lĩnh vực cấp nước, việc xác định độ axit rất quan trọng trong việc quyết định phương pháp xử lý, loại và lượng hóa chất sử dụng.

Đối với nước thải công nghiệp có chứa các axit vô cơ, trước khi thải ra sông, đường ống hoặc các quá trình xử lý sinh học tiếp theo cần phải được xử lý đến giá trị pH thích hợp. Lúc này lượng hóa chất, nồng độ, kích thước của các bể xử lý cũng như chi phí để vận hành và bảo trì các công trình này được tính toán từ dữ liệu độ axit được phân tích từ phòng thí nghiệm.

2.5 Độ kiềm (Alkalidity)

1. Giới thiệu chung

Độ kiềm đo lường khả năng trung hòa axit (acid neutralizing capacity) của một dung dịch. Khả năng trung hòa axit còn được gọi là khả năng đệm. Độ kiềm trong nước được gây ra phần lớn từ các muối của axit yếu và các bazơ mạnh. Là các chất có khả năng đệm chống lại sự thay đổi giá trị pH khi axit được thêm vào môi trường.

Độ kiềm trong tự nhiên được tạo ra chủ yếu bởi muối của axit yếu. Bicacbonat là nguồn chủ yếu gây ra độ kiềm trong nước bởi vì bicacbonat được hình thành với một lượng rất lớn từ phản ứng của cacbon dioxide với các vật chất trong nước. Các muối khác của axit yếu như borat, silicat, photphat... cũng hiện diện với lượng rất nhỏ gây ra độ kiềm trong nước. Ngoài ra các axit hữu cơ khá bền trong môi trường – ví dụ như axit humic – hình thành các dạng muối hữu cơ là những nguồn đóng góp vào độ kiềm trong nước tự nhiên.

Trong nguồn nước bị ô nhiễm hoặc trong môi trường yếm khí, muối của các axit yếu như axit acetic, propionic, hydrogen sunfit... được sinh ra trong quá trình phân hủy chất hữu cơ là những sản phẩm đóng góp vào độ kiềm trong nước. Thêm vào đó, ammonia hoặc hydroxit cũng đóng góp vào tổng độ kiềm trong nước.

Các nguồn nước tự nhiên thường chứa một lượng nhất định độ kiềm cacbonat (CO_2) và hydroxit (OH^-) nhất là trong điều kiện có sự phát triển của tảo. Giá trị pH của môi trường có thể dao động từ 9 đến 10. Nước trong các lò hơi luôn luôn chứa một lượng lớn cacbonat và hydroxit. Đặc biệt nguồn nước sau khi đã được xử lý bằng vôi hoặc hỗn hợp vôi – soda sau quá trình làm mềm nước.

Tóm lại có 3 loại độ kiềm trong nước được xếp theo các thứ tự sau:

- (1) Độ kiềm Hydroxit – có khoảng giá trị pH cao nhất ($\text{pH} > 8,3$)
- (2) Độ kiềm Cacbonat – có khoảng giá trị pH ở mức trung bình ($5 < \text{pH} < 8,3$)
- (3) Độ kiềm Bicacbonat – có khoảng giá trị pH thấp nhất ($\text{pH} < 5$)

2. Các áp dụng của việc phân tích giá trị của độ kiềm trong nước

Các thông tin liên quan đến độ kiềm được sử dụng rất nhiều trong thực tế bao gồm

Quá trình keo tụ hóa học (Chemical Coagulation)

Hóa chất được sử dụng keo tụ trong quá trình xử lý nước cấp cũng như nước thải sẽ phản ứng với nước và tạo thành các hợp chất hydroxit kết tủa không hoàn toàn. Hydrogen được giải phóng phản ứng với các chất gây ra độ kiềm trong nước. Khi đó độ kiềm trong nước có tác dụng đệm chống lại sự thay đổi pH tạo môi trường thích hợp cho các chất keo tụ hoạt động hiệu quả hơn và phản ứng xảy ra hoàn toàn.

Quá trình làm mềm nước (Water Softening)

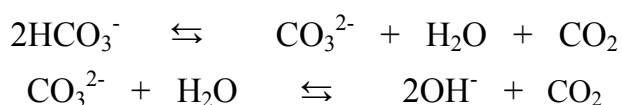
Độ kiềm là một trong những nhân tố quan trọng phải được xem xét để tính toán liều lượng và nồng độ của vôi và soda được dùng trong quá trình làm mềm nước bằng phương pháp kết tủa. Độ kiềm trong nước sau khi được làm mềm cũng phải được xác định để tuân theo tiêu chuẩn chất lượng nước uống.

Ngoài ra trong các quá trình kiểm soát *sự ăn mòn (Corrosion Control)*, *khả năng đệm (Buffer Capacity)* của môi trường cũng như các quá trình xử lý nước thải công nghiệp... giá trị của độ kiềm cũng là một trong những nhân tố quan trọng phải được biết chính xác.

3. Tầm quan trọng của độ kiềm trong nước

Quan hệ giữa sự phát triển của tảo và độ kiềm

Trong môi trường nước có sự phát triển nhanh của tảo – hiện tượng tảo nở hoa (Algal Bloom) – giá trị pH của môi trường thường gia tăng rất cao lên đến 10 đặc biệt là các thủy vực nước nông. Nguyên nhân là do tảo sử dụng CO_2 trong quá trình quang hợp. Bởi vì CO_2 trong nước hoạt động như một axit, sự giảm CO_2 trong nước sẽ dẫn đến giảm nồng độ ion H^+ và đồng thời làm tăng giá trị pH của môi trường. Khi giá trị pH gia tăng dẫn đến độ kiềm trong nước cũng thay đổi. Cùng với sự phát triển của tảo, CO_2 trong nước cũng bị giải phóng khỏi mặt nước từ quá trình chuyển hóa của cacbonat và bicacbonat theo phản ứng cân bằng sau:



Do đó quá trình loại bỏ CO₂ trong nước bởi hoạt động của tảo có xu hướng dẫn đến sự thay đổi các dạng độ kiềm hiện diện trong nước. Độ kiềm bicacbonat chuyển thành cacbonat, và cacbonat sẽ chuyển thành hydroxit. Trong quá trình chuyển đổi này tổng độ kiềm trong nước không thay đổi. Sự phát triển của tảo tiếp tục làm giảm CO₂ trong nước cho đến giới hạn giá trị pH đạt từ 10 đến 11.

Vào ban đêm khi hoạt động hô hấp diễn ra rất mạnh thì CO₂ cũng được tạo ra để bù lại phần đã sử dụng cho quang hợp vào ban ngày. Quá trình này giúp làm giảm giá trị pH của môi trường.

Trong tự nhiên luôn tồn tại một lượng nhất định ion Ca²⁺, ion Ca²⁺ sẽ phản ứng với ion cacbonat tạo thành CaCO₃ (canxi cacbonat) là một hợp chất kết tủa. Quá trình này làm giảm độ kiềm trong nước theo phản ứng sau:



Độ kiềm của lò hơi

Nước trong các lò hơi thường chứa cả cacbonat và hydroxit. Chúng tạo ra từ phản ứng của bicacbonat có trong nguồn nước. CO₂ không hòa tan trong nước đun sôi và được giải phóng thông qua quá trình bốc hơi nước. Chính điều kiện này đã làm tăng pH và thay đổi các dạng độ kiềm giống như trong môi trường có sự phát triển mạnh của tảo. pH của nước có thể lên đến 11, nếu nồng độ Ca²⁺ cao thì quá trình kết tủa CaCO₃ sẽ xảy ra. Độ kiềm cao trong nước còn là nguyên nhân gây nên độ cứng trong nước.

2.6 Độ cứng (Hardness)

Độ cứng là tổng nồng độ ion Ca²⁺ và Mg²⁺ được biểu thị dưới dạng mg/l của CaCO₃ trong dung dịch.

Bảng 3.4: Các nguồn nước được phân loại theo các mức độ của độ cứng

mg/l CaCO ₃	Mức độ của độ cứng
0 – 75	Nước mềm
75 – 150	Nước cứng vừa phải
150 – 300	Nước cứng
> 300	Rất cứng

1. Nguyên nhân và nguồn gốc gây ra độ cứng trong nước

Độ cứng được gây ra bởi các cation kim loại đa hóa trị. Những ion này có khả năng tạo phản ứng với xà phòng hình thành các chất kết tủa cũng như phản ứng với các anion trong nước tạo thành cặn lắng trong các đường ống dẫn nước nóng, nồi đun, lò hơi...

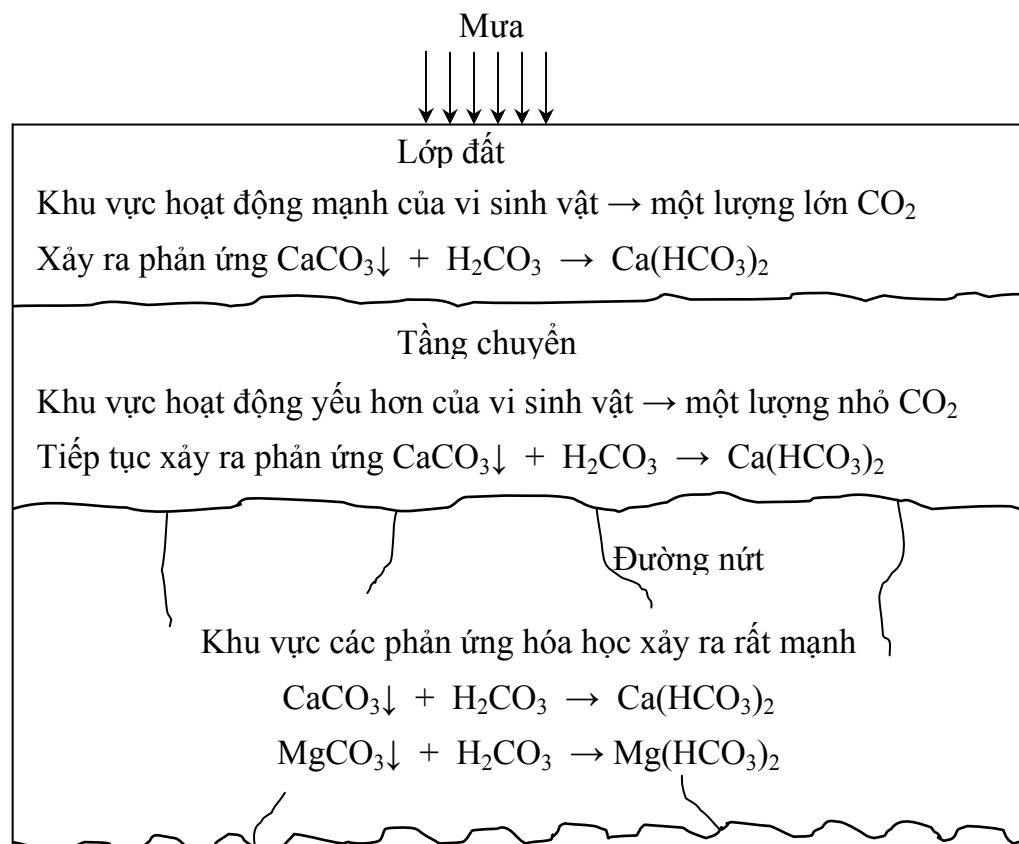
Các cation gây ra độ cứng trong nước chủ yếu là các Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Fe³⁺ và Mn²⁺. Những cation này phản ứng với các anion có sẵn trong nước bảng 3.5. Các ion Al³⁺ và Fe³⁺ cũng đóng góp vào nguyên nhân gây ra độ cứng. Tuy nhiên khả năng hòa tan của chúng bị giới hạn bởi giá trị pH của nước tự nhiên và nồng độ của các ion này trong nước rất nhỏ.

Bảng 3.5: Các cation gây nên độ cứng và các anion liên kết với chúng

Cation gây ra độ cứng	Anion
Ca^{2+}	HCO_3^-
Mg^{2+}	SO_4^{2-}
Sr^{2+}	Cl^-
Fe^{2+}	NO_3^-
Mn^{2+}	SiO_3^{2-}

Độ cứng chủ yếu bắt nguồn từ sự liên kết của quá trình hình thành đất đá. Nước mưa không có khả năng hòa tan hoàn toàn một lượng lớn chất rắn trong nước tự nhiên. Khả năng hòa tan chỉ đạt được khi có nhiều CO_2 được tạo ra từ các hoạt động của các vi khuẩn trong đất.

Nước trong đất chứa một lượng lớn CO_2 và khi đó hình thành sự cân bằng dưới dạng axit cacbonic. Dưới điều kiện pH thấp, đá vôi sẽ bị hòa tan. Bởi vì thành phần cấu tạo của đá vôi không chỉ có CO_3^{2-} mà còn bao gồm các ion khác như SO_4^{2-} , Cl^- , SiO_3^{2-} ... Các vật chất trên sẽ được giải phóng từ phản ứng hòa tan của nước khi cacbonat bị hòa tan. Tóm lại nước cứng bắt nguồn từ các khu vực có lớp đất bề mặt dày và có sự hình thành của đá vôi.



Hình 3.2: Nguồn gốc của CO_2 và sự hòa tan của các chất gây nên độ cứng

2. Phân loại độ cứng trong nước

Độ cứng được chia làm 2 loại: (1) dựa theo các ion kim loại, (2) dựa theo các anion liên kết với các ion kim loại

(1) Độ cứng Canxi và độ cứng Magnesium

Canxi và Magnesium là nguồn chủ yếu gây nên độ cứng trong nước tự nhiên.

$$\text{Tổng độ cứng} = \text{Độ cứng Calcium} + \text{Độ cứng Magnesium}$$

(2) Độ cứng Cacbonat và độ cứng Noncacbonat

Độ kiềm cacbonat và bicacbonat hiện diện trong nước được xem là độ cứng cacbonat. Độ cứng cacbonat còn được gọi là độ cứng tạm thời (*temporary hardness*)

Khi độ kiềm < tổng độ cứng

$$\text{Độ cứng Carbonat (mg/l)} = \text{Độ kiềm (mg/l)}$$

Khi độ kiềm \geq Tổng độ cứng

$$\text{Độ cứng Cacbonat (mg/l)} = \text{Tổng độ cứng (mg/l)}$$

Độ cứng cacbonat được đặc biệt chú ý bởi vì ion cacbonat và bicacbonat có xu hướng phân ly tạo thành kết tủa ở nhiệt độ cao. Quá trình này thường xảy ra trong các nồi đun, lò hơi và quá trình làm mềm nước bằng vôi.



Độ cứng được gây ra bởi các ion khác cacbonat và bicacbonat được gọi là độ cứng Noncacbonat hay còn gọi là độ cứng vĩnh cửu (*permanent hardness*) bởi vì không thể loại bỏ hay lắng chúng bằng đun sôi. Các ion gây nên độ cứng noncacbonat thường là Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ...

$$\text{Độ cứng Noncacbonat} = \text{Tổng độ cứng} - \text{Độ cứng Cacbonat}$$

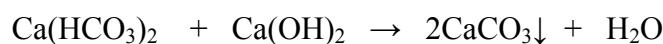
(3) Độ cứng giả (Pseudo Hardness)

Sự hiện diện của ion Na^+ trong nước biển và các nguồn nước khác làm giảm hiệu quả sử dụng của xà phòng. Khi Na^+ hiện diện trong nước với nồng độ cao sẽ tạo nên độ cứng giả mặc dù Na^+ không phải là ion gây ra độ cứng trong nước.

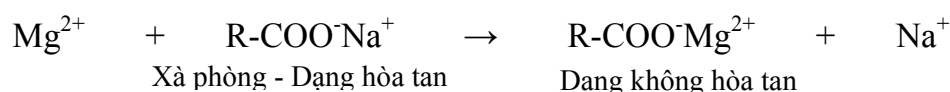
3. Tầm quan trọng của độ cứng trong nước

Độ cứng trong nước là nhân tố quan trọng trong đánh giá chất lượng nguồn nước sử dụng cho sinh hoạt cũng như cho mục đích công nghiệp.

Việc lựa chọn biện pháp thích hợp và hiệu quả kinh tế trong quá trình làm mềm nước cũng dựa vào kết quả phân tích độ cứng trong nước.



Ngoài ra độ cứng trong nước còn ảnh hưởng đến chi phí sử dụng xà phòng cho giặt giũ.



2.7 DO (Dissolved Oxygen)

1. Giới thiệu chung

Oxi là chất khí quan trọng nhất để duy trì sự tồn tại, tạo năng lượng và tái sản xuất của tất cả các sinh vật sống trên trái đất. Trong nước sự tồn tại của oxi xác định điều kiện hiếu khí hay yếm khí và là nhân tố ảnh hưởng đến đời sống của các loài thủy sinh vật. Các chất khí trong khí quyển có một mức độ hòa tan trong nước nhất định.

Oxi có mức độ hòa tan trong nước rất thấp bởi vì chúng không phản ứng với các hóa chất trong nước. Ở điều kiện bão hòa, oxi chiếm tỉ lệ 38% trong nước gấp gần hai lần tỉ lệ trong khí quyển. Nồng độ hòa tan của oxi trong nước ngọt thay đổi từ 14,6mg/l ở 0°C đến 9,2mg/l ở 20°C và khoảng 7mg/l ở 35°C với áp suất 1atm.

Bảng 3.6: Hàm lượng oxi hòa tan DO bão hòa trong nước sạch ở áp suất 1atm

Nhiệt độ, °C	0	5	10	15	20	25	30
Nước ngọt, mg/l	14,6	12,8	11,3	10,2	9,2	8,4	7,6
Nước mặn, mg/l	11,3	10,0	9,0	8,1	7,1	6,7	6,1

Hầu hết các chất khí trong khí quyển đều có mặt trong nước do kết quả của hai quá trình cơ bản là khuếch tán và đối lưu.

Độ hòa tan của các chất khí trong nước phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất. Độ hòa tan của các chất khí tăng khi nhiệt độ giảm và áp suất tăng. Giá trị của các thông số hòa tan có thể xác định theo định luật Henry

$$P_i = H.a_i$$

Trong đó

H: Hằng số Henry (atm.l/mol)

P_i: Áp suất riêng phần của chất (atm)

a_i: Nồng độ chất i trong chất lỏng (mol/l)

Ngoài ra độ hòa tan của chất khí trong nước còn phụ thuộc vào nồng độ muối trong dung dịch, chiều sâu của lớp nước bề mặt và mức độ ô nhiễm của nguồn nước

Sự hòa tan của O₂ tỉ lệ với áp suất riêng phần và thay đổi theo nhiệt độ của nguồn nước. Bởi vì quá trình phân hủy sinh học gia tăng theo nhiệt độ và nhu cầu oxi cũng gia tăng cùng với quá trình oxi hóa. Nồng độ hòa tan của oxi trong nước đạt giá trị thấp nhất trong các tháng mùa hè khi nhiệt độ gia tăng cao. Khi đó nồng độ hòa tan của oxi đạt giá trị cao nhất khoảng 8mg/l. Ngoài ra khả năng hòa tan của oxi cũng giảm dần từ vùng nước ngọt đến vùng nước mặn.

Nồng độ oxi trong nước giảm dần theo chiều sâu của lớp nước. Nếu nước bị ô nhiễm bởi các chất hữu cơ có khả năng oxi hóa bằng con đường sinh học (chỉ số BOD cao) thì hàm lượng oxi trong nước giảm do bị tiêu thụ bởi các hoạt động của vi sinh vật. Khi lượng oxi trong nước quá ít (< 2ppm), các vi khuẩn sẽ lấy oxi của các hợp chất chứa oxi để oxi hóa $SO_4^{2-} \rightarrow H_2S \rightarrow S \dots$ tạo thành vùng yếm khí trong nước.

Khi chỉ số DO thấp có nghĩa là nước có nhiều chất hữu cơ, nhu cầu oxi hóa tăng nên tiêu thụ nhiều oxi trong nước. Khi chỉ số DO cao chứng tỏ nước có nhiều rong tảo tham gia quá trình quang hợp giải phóng oxi. Chỉ số DO rất quan trọng để duy trì điều kiện hiếu khí, là cơ sở để xác định nhu cầu oxi hóa sinh học (BOD)

Oxi là nhân tố giới hạn khả năng tự làm sạch của nguồn nước. Chính vì thế mà các chất ô nhiễm chứa các chất hữu cơ phải được xử lý trước khi thải vào môi trường. Trong xử lý sinh học, khả năng hấp thụ vào nước thấp của oxi làm tăng chi phí của quá trình sục khí.

Tỉ lệ của nồng độ oxi hòa tan trong nước bị ô nhiễm và nước sạch được biểu thị bằng giá trị β . Tỉ lệ hấp thụ của oxi vào nguồn nước bị ô nhiễm so với nguồn nước sạch được biểu thị bằng giá trị α . Trong nước thải $\beta = 0,8$ và $\alpha = 0,4$. α và β là hai hệ số thiết kế quan trọng trong sự lựa chọn thiết bị sục khí.

Giá trị β được tính bằng công thức sau

$$\beta = \frac{[O_2]_{SAT.SAMPLE}}{[O_2]_{SAT.WATER}}$$

Trong đó

$[O_2]_{SAT.SAMPLE}$ là nồng độ bão hòa của oxi trong mẫu nước thải

$[O_2]_{SAT.WATER}$ là nồng độ bão hòa của oxi trong nước sạch

Giá trị α được tính bằng công thức sau

$$\alpha = \frac{[O_2]_{ABSORP.SAMPLE}}{[O_2]_{ABSORP.WATER}}$$

Trong đó

$[O_2]_{ABSORP.SAMPLE}$ là nồng độ của oxi hấp thụ vào mẫu nước thải

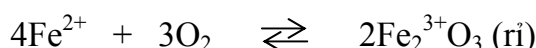
$[O_2]_{ABSORP.WATER}$ là nồng độ của oxi hấp thụ vào mẫu nước sạch

Nồng độ hòa tan của oxi trong nước phụ thuộc vào

- Quá trình quang hợp của các loài thủy sinh thực vật
- Sự chuyển hóa oxi từ khí quyển thông qua bề mặt nước
- Nhiệt độ (khả năng hòa tan tăng với nhiệt độ giảm)
- Độ mặn (độ mặn càng cao khả năng hòa tan càng kém)
- Áp suất riêng phần trên bề mặt nước (lượng oxi hòa tan vào nước tỉ lệ nghịch với cao độ vì càng lên cao áp suất riêng phần càng giảm)
- Sự khuấy trộn trên bề mặt nước

2. Tầm quan trọng của oxi hòa tan trong môi trường

- Oxi hòa tan là nhân tố xác định điều kiện hiếu khí hay kỵ khí
- Quá trình oxi hóa các chất hữu cơ và vô cơ trong môi trường hiếu khí sẽ tạo ra các sản phẩm cuối cùng không độc với môi trường.
- Khả năng tự làm sạch và đồng hóa các chất thải sinh hoạt, công nghiệp...phụ thuộc vào nồng độ hòa tan của oxi trong môi trường nguồn nước tiếp nhận.
- Duy trì điều kiện thích hợp cho sự sinh sản và phát triển của các loài thủy sinh vật.
- BOD được xác định thông qua DO là nhân tố đánh giá mức độ ô nhiễm của nguồn thải.
- Oxi là nguyên tố gây ăn mòn kim loại đặc biệt là sắt, thép dùng trong hệ thống cấp nước và nồi hơi nước.



2.8 BOD/COD (Biochemical Oxygen Demand/ Chemical Oxygen Demand)

1. Nhu cầu oxi sinh hóa (BOD)

Nhu cầu oxi sinh hóa (BOD): nồng độ khối lượng của oxi hòa tan bị tiêu thụ bởi sự oxi hóa sinh học các chất hữu cơ và hoặc vô cơ trong nước trong những điều kiện xác định. (ISO 6107-2).

Trong tiêu chuẩn này, "sự oxi hóa sinh học" mang ý nghĩa "sự oxi hóa sinh hóa".

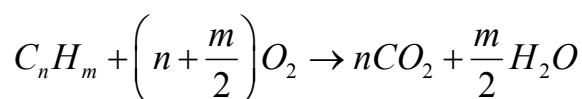
BOD được hiểu là nhu cầu oxi sinh hóa (BOD) là lượng oxi cần thiết cung cấp để vi khuẩn phân hủy các chất hữu cơ trong điều kiện tiêu chuẩn về nhiệt độ và thời gian. BOD phản ánh được lượng các chất hữu cơ dễ bị phân hủy sinh học có trong mẫu nước, đơn vị tính là mg/l.

Tốc độ oxi hóa sinh học khác nhau phụ thuộc vào

- Đặc điểm của các chất hữu cơ và vô cơ trong môi trường
- Loại vi sinh vật thích hợp
- Nhiệt độ của môi trường

Quá trình oxi hóa các chất hữu cơ trong nước được chia thành 2 giai đoạn

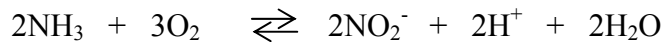
Giai đoạn 1: Chủ yếu là oxi hóa các hợp chất hydrocarbon, quá trình này kéo dài khoảng 20 ngày ở nhiệt độ 20°C



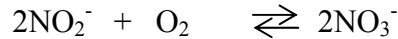
Giai đoạn 2: Oxi hóa các hợp chất nitơ, bắt đầu sau ngày thứ 10. Quá trình oxi hóa nitơ thường xảy ra sau 8 – 16 ngày

Vi khuẩn oxi hóa nitơ

- Vi khuẩn hình thành Nitrit (*Nitrosomanas Sp.*)



- Vi khuẩn hình thành Nitrat (*Nitrobacter Sp.*)



Để xác định gần đúng như cần oxi sinh hóa, cần phải đo sau 20 ngày vì thực tế tại thời điểm đó khoảng 98 – 99% lượng chất hữu cơ trong nước thải sẽ bị oxi hóa. Việc xác định theo phương pháp này cần quá nhiều thời gian để có được kết quả, để đánh giá gần đúng giá trị BOD được xác định sau 5 ngày. Tại thời điểm này có khoảng 70 – 80% các chất hữu cơ bị oxi hóa.

Mặt khác có thể loại trừ được ảnh hưởng lượng oxi tiêu thụ cho quá trình oxi hóa nitrat. BOD được xác định sau 5 ngày được ký hiệu là BOD₅. (BOD₅: nhu cầu oxi cần thiết để oxi hóa chất hữu cơ trong 5 ngày. Sau 5 ngày khoảng 80% các chất hữu cơ bị oxi hóa và không có sự oxi hóa của các hợp chất nitơ).

2. Tầm quan trọng xác định BOD trong nước và nước thải

- BOD là chỉ thị của sự hiện diện các vi sinh vật, mầm bệnh
- Xác định mức độ ô nhiễm hữu cơ của nước thải sinh hoạt, công nghiệp... trong điều kiện yếm khí
- Khả năng phân hủy sinh học của các chất hữu cơ trong nước thải
- Đo lường khả năng tự làm sạch của nguồn tiếp nhận ô nhiễm
- Kiểm tra chất lượng đầu ra của nước thải sau xử lý
- Chọn lựa các phương pháp xử lý thích hợp
- Thông số thiết kế nhà máy xử lý nước thải

Tuy nhiên việc xác định BOD cho kết quả trong thời gian dài. Kết quả không bao gồm nhu cầu oxi cho các chất hữu cơ khó hoặc không phân hủy sinh học.

3. Nhu cầu oxi hóa học - Chemical Oxygen Demand (COD)

COD là lượng oxi cần thiết để oxi hóa hoàn toàn các chất hữu cơ và vô cơ có trong mẫu thành CO₂ và nước.

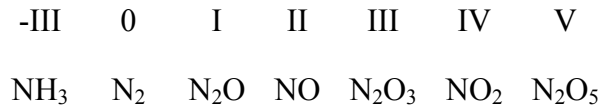
COD biểu thị lượng chất hữu cơ có thể oxi hóa bằng hóa học. Trong thực tế COD được dùng rộng rãi để đặc trưng cho mức độ các chất hữu cơ trong nước ô nhiễm (kể cả chất hữu cơ dễ phân hủy và khó phân hủy sinh học). Chỉ số COD có giá trị cao hơn BOD vì nó bao gồm cả lượng chất hữu cơ không thể bị oxi hóa bằng vi sinh vật. Tỷ lệ giữa BOD và COD nằm trong khoảng 0,5 – 0,7.

Thuận lợi của phân tích COD là thời gian cho kết quả ngắn chỉ trong 3h trong khi BOD cho kết quả sau 5 ngày. Tuy nhiên phân tích COD lại tạo ra chất thải độc hại không có khả năng phân hủy sinh học (hóa chất oxi hóa các chất hữu cơ chứa Hg)

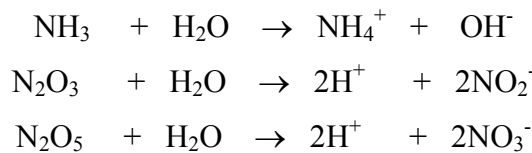
2.9 Nitơ (Nitrogen)

1. Giới thiệu chung

Nitơ là nguyên tố quan trọng trong đất, nước, khí quyển và là thành phần dinh dưỡng cần thiết cho sự tồn tại và phát triển của các loài động thực vật trên Trái đất. Tính chất hóa học của Nitơ rất phức tạp do có nhiều số oxi hóa thay đổi từ (-III) đến (V).

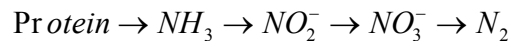


Ba dạng nitơ kết hợp với nước tạo thành các ion vô cơ và có thể đạt đến nồng độ rất cao như sau:



Các dạng oxi hóa khác của nitơ là N₂, N₂O (nitrous oxit), NO (nitric oxit) và NO₂ (nitro oxit) tồn tại ở dạng khí. Nitơ là thành phần cấu tạo của nhiều chất hữu cơ. Dạng khử N (III) là nguyên tố chính cấu tạo của protein, amino axit và nucleic acid.

Nitơ trong nước có thể xảy ra các quá trình biến đổi như sau:



- Nếu trong nước chứa hầu hết các hợp chất nitơ hữu cơ, ammoniac và NH₄OH, thì chúng tỏ nguồn nước mới bị ô nhiễm, NH₃ trong nước sẽ nhiễm độc đến cá và các sinh vật trong nước.
- Nếu nước chứa nitơ dạng nitrit (NO₂⁻) là nước đã bị ô nhiễm một thời gian dài hơn.
- Nếu nguồn nước chứa nitơ dạng nitrat (NO₃⁻) chứng tỏ quá trình oxi hóa đã kết thúc. Tuy nhiên, nitrat chỉ bền ở điều kiện hiếu khí. Trong điều kiện yếm khí nitrat nhanh chóng bị khử thành nitơ tự do giải phóng ra khỏi nước.

2. Tầm quan trọng của nitơ trong môi trường

(1) Trong môi trường không khí

Có ba vấn đề môi trường quan trọng liên quan đến các loại nitơ trong không khí là các hiện tượng:

- Sương khói và quang hóa
- Sự nóng lên toàn cầu
- Thủng tầng ozon

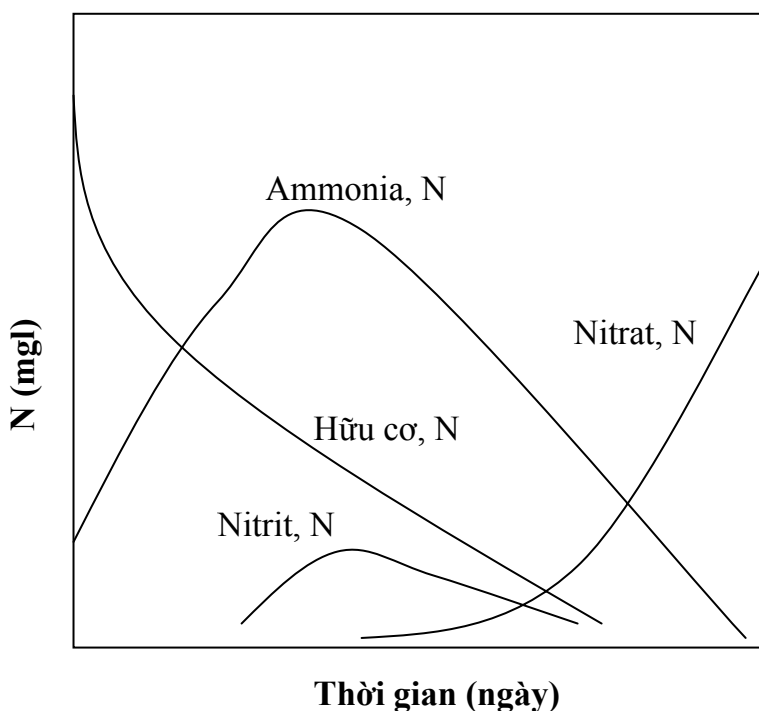
(2) Trong môi trường nước

- Chỉ thị chất lượng nước

Nitơ trong nước tồn tại các dạng NH₃, NO₃⁻, NO₂⁻. Khi nồng độ NO₃⁻ trong nước uống vượt giới hạn 45mg/l sẽ gây độc hại với người vì khi vào cơ thể trong điều kiện thích

hợp, ở hệ tiêu hóa chúng sẽ chuyển hóa thành nitrit, kết hợp với hồng cầu tạo thành chất không vận chuyển oxi gây bệnh xanh xao thiếu máu.

Trong quá trình khử trùng nước, clorin dư sẽ phản ứng với NH_3 tạo thành NH_2Cl (cloramin) là hợp chất gây bệnh ung thư. Nồng độ giới hạn của NH_3 trong nước là 0,2 mg/l, NH_4^+ là 3mg/l. Nồng độ thông thường của các dạng nitơ trong nước thải sinh hoạt: $\text{NH}_4^+ \approx 25\text{mg/l}$; N-hữu cơ $\approx 25\text{mg/l}$; $\text{NO}_3^- \approx 0\text{mg/l}$.



Hình 3.3: Sự thay đổi các dạng của Nitơ trong nước nhiễm

- Nitơ là nguyên tố dinh dưỡng quan trọng cho sự phát triển của tảo. Do đó việc phân tích hàm lượng nitơ trong nước thải đã được hoặc chưa được xử lý trước khi thải ra môi trường rất quan trọng.
- Quá trình chuyển hóa dị dưỡng của ammonia thành nitrat và nitrit làm giảm oxi hòa tan trong nước. Trong xử lý nước thải bằng phương pháp phân hủy hiếu khí phải tính đến lượng oxi cần cung cấp cho sự oxi hóa của nitơ.
- Nitơ rất cần cho sự phát triển của vi sinh vật, cần tính lượng nitơ cần thiết được thêm vào để làm tăng hiệu quả của hệ thống xử lý. Ngoài ra lượng nitơ còn lại trong bùn thải là một trong những yếu tố quyết định hiệu quả làm phân bón của bùn thải sau xử lý.

2.10 Chất rắn (Solid)

Chất rắn có trong nước có thể là do

- Các chất vô cơ ở dạng hòa tan (các muối) hoặc các chất không tan như đất đá ở dạng huyền phù.
- Các chất hữu cơ như các vi sinh vật (vi khuẩn, tảo, động vật nguyên sinh...) và các chất hữu cơ tổng hợp như phân bón, chất thải công nghiệp...

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

(1) Tổng chất rắn lơ lửng (TS – Total Solid)

Tổng lượng chất rắn là trọng lượng khô tính bằng mg của phần còn lại sau khi bay hơi 1 lít mẫu nước và sấy khô ở 103°C cho đến khi trọng lượng không đổi, đơn vị tính bằng mg/l.

(2) Chất rắn lơ lửng (SS – Suspended Solid)

Hàm lượng chất rắn lơ lửng là trọng lượng khô của phần chất rắn còn lại trên giấy lọc khi lọc 1 lít mẫu nước qua phễu lọc rồi sấy khô đến trọng lượng không đổi ở nhiệt độ 103 – 105°C, đơn vị tính bằng mg/l

(3) Chất rắn hòa tan (DS – Dissolved Solid)

Hàm lượng chất rắn hòa tan chính là hiệu số của tổng lượng chất rắn và hàm lượng chất rắn lơ lửng, đơn vị tính bằng mg/l. $DS = TS - SS$

(4) Chất rắn bay hơi (VS – Volatile Solid)

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

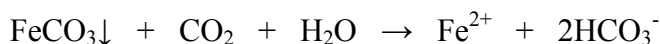
(5) Chất rắn có thể lắng

Chất rắn có thể lắng là thể tích (tính bằng ml) phần chất rắn của 1 lit mẫu nước đã lắng xuống đáy phễu sau một khoảng thời gian nhất định (thường là 1 giờ), đơn vị tính bằng ml/l.

2.11 Sắt (Iron)

1. Giới thiệu chung

Sắt hiện diện trong đất, khoáng và thường ở dạng ít hòa tan như sắt sunfit (pyrite). Ở điều kiện yếm khí có sự hiện diện một lượng lớn CO₂, khi đó ferric (Fe³⁺) không hòa tan sẽ bị khử thành dạng hòa tan ferrous (Fe²⁺) theo phản ứng sau:



Ở điều kiện hiếu khí tất cả Fe²⁺ bị oxi hóa thành Fe³⁺ không tan (FeCO₃)



2. Ảnh hưởng sức khỏe của sắt

Fe có thể được tìm thấy trong thịt, khoai tây và các loại rau. Cơ thể con người hấp thụ sắt trong sản phẩm thịt nhanh hơn trong thức ăn từ thực vật. Fe là thành phần thiết yếu cấu tạo nên tế bào hồng cầu, là nguyên tố tạo màu đỏ cho máu và vận chuyển oxi cho tế bào cơ thể.

Nếu Fe được giữ lâu trong tế bào sẽ gây ra bệnh viêm màng kết, màng lưới, võng mạc... Hít thở thường xuyên hơi hoặc bụi chứa các oxit sắt là nguyên nhân gây bệnh dị ứng nhiễm sắt, làm suy giảm chức năng của phổi và dẫn đến ung thư phổi. Liều lượng gây chết của sắt ở chuột là LD50 = 30g/kg (LD50: liều lượng gây chết 50% vật thí

nghiệm khi tiếp xúc với chất với liều lượng nhất định). Thiếu sắt sẽ dẫn đến bệnh thiếu máu. Ở người trung bình nam cần 7mgFe/ngày và phụ nữ cần 11mgFe/ngày.

3. Ảnh hưởng đến môi trường của Fe

Iron (III)-O-arsenite, pentahydrate là các độc chất trong môi trường đặc biệt khi đi vào cây trồng, nước và không khí. Chúng là các chất rất bền trong môi trường.

2.12 Mangan (Manganese)

1. Giới thiệu chung

Mangan tồn tại trong đất dưới dạng Mangan dioxit (MgO) không hòa tan khi trong nước chứa CO₂. Ở điều kiện yếm khí MgO sẽ bị khử thành các dạng Mg (IV) và Mg (II), lúc này quá trình hòa tan xảy ra.



Mangan là nguyên tố thiết yếu cho tất cả các loài. Một số sinh vật như tảo cát, động vật thân mềm, hải miên có khả năng tích tụ Mn. Mn có thể đạt 5ppm trong cơ thể cá và 3ppm trong tế bào của động vật hữu nhũ.

Mn đi vào không khí từ nhà máy luyện sắt, thép và nhiệt điện, lò than và bụi từ quá trình khai thác mỏ. Quá trình tích tụ, phát thải của nước thải là nguồn gia tăng Mn trong đất và nước. Trong tự nhiên Mn tồn tại ở sông, hồ, nước ngầm...

2. Ảnh hưởng đến sức khỏe của Mn

Mn rất cần thiết cho sự sống, tuy nhiên nó cũng là một chất độc khi tích tụ trong cơ thể nồng độ cao và thời gian dài. Mn đi vào cơ thể chủ yếu từ nguồn thực phẩm: trà và các loại rau, gạo, đậu nành, đậu xanh, dầu oliu, hào...Sau khi được hấp thụ vào cơ thể con người, Mn sẽ được máu vận chuyển vào gan, thận, lá lách và các tuyến nội tiết.

Tác hại của việc hấp thụ thừa Mn chủ yếu lên hệ nội hô hấp và não gây ra ảo giác, hay quên và các triệu chứng về thần kinh. Mn còn là nguyên nhân gây bệnh Parkinson, tắt mạch phổi và viêm cuốn phổi, gây bệnh ở gan, rối loạn mạch máu, giảm huyết áp

Ngoài ra khi thiếu Mn cũng gây ra các tác hại không nhỏ đến sức khỏe, gây ra các bệnh như béo phì, không hấp thu tinh bột, tắt nghẽn mạch máu, các vấn đề về da, giảm lượng Cholesterol, rối loạn chức năng của xương, đổi màu tóc, sinh non...

3. Ảnh hưởng môi trường của Mn

Hợp chất Mn tồn tại ở dạng rắn trong đất, các hạt nhỏ trong nước và bụi trong không khí. Nguồn Mn đi vào không khí, nước mặt, nước ngầm, nước thải từ công nghiệp, đốt cháy các nguyên liệu hóa thạch. Việc sử dụng thuốc trừ sâu là nguyên nhân làm gia tăng nồng độ của Mn trong đất.

Ở động vật, Mn là thành phần cấu tạo của hơn 36 enzym chuyển hóa cacbohydrat, protein và mỡ. Ở thực vật, Mn được hấp thụ từ đất và vận chuyển đến lá. Khi Mn trong đất không đủ cho thực vật sẽ ảnh hưởng đến cơ chế tổng hợp của cây. Nồng độ cao của Mn trong đất là nguyên nhân gây phòng màng tế bào, héo lá, đốm nâu...

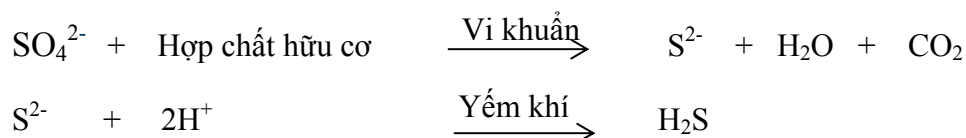
Tóm lại sắt và mangan hòa tan vào nước theo sự thay đổi của điều kiện môi trường. Nước ngầm thường chứa một lượng đáng kể sắt và mangan với điều kiện yếm khí và sự hiện diện của CO₂. Sắt và mangan hiện diện dưới dạng Fe (II) và Mn (II) hòa tan hoàn toàn trong nước.

Theo EPA, Mn trong nước uống không được vượt quá nồng độ 0,05mg/l và Fe là 0,3mg/l. Nước có hàm lượng lớn hơn nồng độ tiêu chuẩn cho phép sẽ có mùi tanh khó chịu, làm nước có màu. Khi bị oxi hóa chúng còn chuyển thành các hợp chất sắt và mangan có hóa trị cao gây kết tủa hoặc hình thành các dạng keo làm tắc đường ống.

2.13 Sunfat và photpho

Ion sunfat (SO_4^{2-}) thường có trong nước cấp và nước thải. Nước uống có chứa $\text{SO}_4^{2-} < 250\text{mg/l}$ sẽ có tác dụng tẩy nhẹ với người.

Hàm lượng sunfit trong nước cao sẽ ảnh hưởng đến việc hình thành H_2S trong nước gây mùi khó chịu, nhiễm độc với cá, ngoài ra còn có hiện tượng đóng cặn lắng trong nồi đun, ăn mòn đường ống. Sunfat bị khử sinh học ở điều kiện yếm khí theo phản ứng sau:



Photpho tồn tại trong nước dưới các dạng H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , polyphotphat ($\text{Na}_3(\text{PO}_3)_6$) và photpho hữu cơ.

Photpho là nguồn dinh dưỡng cho các thực vật dưới nước, khi nồng độ vượt qua tiêu chuẩn cho phép sẽ gây ô nhiễm và góp phần thúc đẩy hiện tượng phì dưỡng ở các ao hồ. Chỉ tiêu photpho thường được quan tâm đối với chất lượng nước cấp và xử lý nước bằng phương pháp sinh học.

2.14 Các chỉ tiêu vi sinh

Trong nước tự nhiên còn có nhiều loại vi trùng, siêu vi trùng, rong tảo và các sinh vật đơn bào. Chúng xâm nhập vào nước từ môi trường xung quanh hoặc sống và phát triển trong nước. Các vi sinh vật trong nước có thể được phân loại thành 2 dạng: loại vi sinh vật có hại và rong tảo.

(1) Loại vi sinh vật có hại

Vi sinh vật có hại là các loại vi trùng gây bệnh từ các nguồn rác, bệnh của người và động vật như bệnh tả, thương hàn, bại liệt... Có 3 nhóm vi sinh vật chỉ thị ô nhiễm có trong phân người và động vật như sau:

- Nhóm Coliform đặc trưng là Escherichia Coli (E.Coli)
- Nhóm Streptococci đặc trưng là Streptococcus fecalis
- Nhóm Clostridca khử sunfit đặc trưng là Clostridium Perfringents

Trong ba nhóm vi sinh chỉ thị trên, nhóm Coliform thường được dùng nhiều vì chúng là nhóm vi sinh quan trọng nhất (chiếm 80% số vi khuẩn) và có đầy đủ tiêu chuẩn của loại vi sinh lý tưởng, dễ dàng xác định hơn trong điều kiện thực địa so với các vi sinh khác. Trong nhóm Coliform chia làm hai loại:

- Fecal Coliform (gọi là E-coli) có nguồn gốc từ phân người và động vật, chúng thường sống trong ruột người, động vật có vú và chim. E-coli gây ra các

bệnh như viêm dạ dày, nhiễm khuẩn đường tiết niệu, sinh dục, tiêu chảy cấp tính. E-coli ở điều kiện ngoại cảnh được tìm thấy trong nước và đất.

- Non-fecal Coliform có thể đi vào nước từ các nguồn thực vật mục ruỗng và đất.

Chỉ số E-coli chính là số lượng vi khuẩn có trong 1 lit nước. Vi khuẩn E-coli là vi khuẩn đặc trưng cho mức độ nhiễm trùng trong nước. Theo tiêu chuẩn Việt Nam (TCVN), nước cấp cho sinh hoạt phải có chỉ số E-coli nhỏ hơn 20.

(2) Các loài rong tảo làm nước có màu xanh, khi bị phân hủy làm tăng chất hữu cơ trong nước. Các chất hữu cơ này khi phân hủy sẽ tiêu thụ oxi gây hiện tượng thiếu oxi trong nước dẫn đến ô nhiễm nước.

CHƯƠNG 4

CÁC CHU TRÌNH TRONG TỰ NHIÊN

1 Tổng quan

Tổng khối lượng của một nguyên tố hóa học trên Trái đất có thể coi như không đổi. Sự phân bố các nguyên tố trong các thành phần khác nhau của môi trường (khí quyển, thủy quyển, địa quyển, sinh quyển). Tốc độ của quá trình truyền khối giữa các thành phần môi trường phụ thuộc vào những biến đổi nhanh hay chậm của những quá trình tự nhiên và những tác động của con người.

Vòng tuần hoàn vật chất của những nguyên tố khác nhau có liên quan đến những phản ứng hóa học. Con người tác động đến tất cả các vòng tuần hoàn thông qua các hoạt động nhân tạo. Mức độ tác động của con người vào tự nhiên được xác định bằng nồng độ trung bình của các nguyên tố và tỷ lệ nồng độ của nguyên tố do con người đưa vào môi trường.

Vòng tuần hoàn của một nguyên tố được xác định bởi các yếu tố sinh học, hóa học, vật lý và kỹ thuật.

(1) Các yếu tố sinh học

- Thành phần nguyên tố trong cấu trúc sinh khối
- Tính oxi hóa khử của nguyên tố trong hệ thống sinh học
- Mức độ hoạt hóa sinh học và tính đa dạng hóa sinh học
- Độ độc của nguyên tố và liên kết của chúng

(2) Các yếu tố hóa học

- Tính oxi hóa khử trong môi trường vô sinh
- Diễn biến của quá trình quang hóa
- Điều kiện tạo thành và độ bền của các liên kết hóa học
- Khả năng tạo phức và độ phân ly hoặc kết hợp trong môi trường nước
- Khả năng hấp phụ, trao đổi ion của một số hình thái hóa học quan trọng
- Độ hòa tan của các nguyên tố phổ biến

(3) Các yếu tố vật lý

- Tính phổ biến của nguyên tố trong vỏ Trái đất
- Độ bay hơi và liên kết vật lý
- Sự phân bố trong những pha khác nhau
- Khả năng vận chuyển trong hệ thống sinh học và phi sinh học

(4) Các yếu tố kỹ thuật

- Nhu cầu sử dụng và mức độ sản xuất
- Đặc tính kỹ thuật của các quá trình sản xuất, làm giàu và biến đổi nguyên tố
- Khả năng ứng dụng của nguyên tố hay hợp chất

2 Vòng tuần hoàn nước

Vòng tuần hoàn nước là sự tồn tại và vận động của nước trên mặt đất, trong lòng đất và trong bầu khí quyển của trái đất. Nước trái đất luôn vận động và chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác, từ thể lỏng sang thể hơi rồi thể rắn và ngược lại. Vòng tuần hoàn nước đã và đang diễn ra từ hàng tỉ năm và tất cả cuộc sống trên trái đất đều phụ thuộc vào nó, trái đất chắc hẳn sẽ là một nơi không thể sống được nếu không có nước.



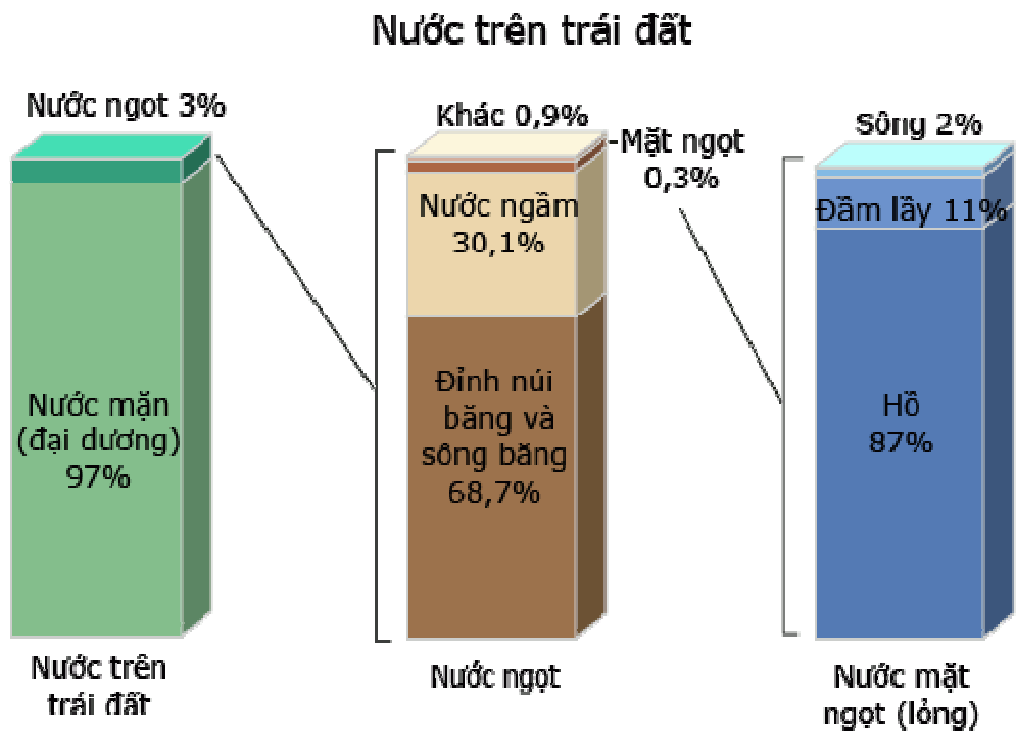
Hình 4.1: Sơ đồ vòng tuần hoàn nước trong tự nhiên

Vòng tuần nước không có điểm bắt đầu nhưng chúng ta có thể bắt đầu từ các đại dương. Mặt trời điều khiển vòng tuần hoàn nước bằng việc làm nóng nước trên những đại dương, làm bốc hơi nước vào trong không khí. Những dòng khí bốc lên đem theo hơi nước vào trong khí quyển, gặp nơi có nhiệt độ thấp hơn hơi nước bị ngưng tụ thành những đám mây. Những dòng không khí di chuyển những đám mây khắp toàn cầu, những phân tử mây va chạm vào nhau, kết hợp với nhau, gia tăng kích cỡ và rơi xuống thành mưa.

Mưa dưới dạng tuyết được tích lại thành những núi tuyết và băng hà có thể giữ nước đóng băng hàng nghìn năm. Trong những vùng khí hậu ấm áp hơn, khi mùa xuân đến, tuyết tan và chảy thành dòng trên mặt đất, đôi khi tạo thành lũ. Phần lớn lượng mưa rơi trên các đại dương; hoặc rơi trên mặt đất và nhờ trọng lực trở thành dòng chảy mặt.

Một phần dòng chảy mặt chảy vào trong sông theo những thung lũng sông trong khu vực, với dòng chảy chính trong sông chảy ra đại dương. Dòng chảy mặt, và nước thấm được tích lũy và được trữ trong những hồ nước ngọt. Mặc dù vậy, không phải tất cả dòng chảy mặt đều chảy vào các sông. Một lượng lớn nước thấm xuống dưới đất. Một lượng nhỏ nước được giữ lại ở lớp đất sát mặt và được thấm ngược trở lại vào nước mặt (và đại dương) dưới dạng dòng chảy ngầm.

Một phần nước ngầm chảy ra thành các dòng suối nước ngọt. Nước ngầm tầng nông được rễ cây hấp thụ rồi thoát hơi qua lá cây. Một lượng nước tiếp tục thấm vào lớp đất dưới sâu hơn và bổ sung cho tầng nước ngầm sâu để tái tạo nước ngầm (đá sát mặt bão hoà), nơi mà một lượng nước ngọt khổng lồ được trữ lại trong một thời gian dài. Tuy nhiên, lượng nước này vẫn luân chuyển theo thời gian, có thể quay trở lại đại dương, nơi mà vòng tuần hoàn nước “kết thúc” ... và lại bắt đầu.



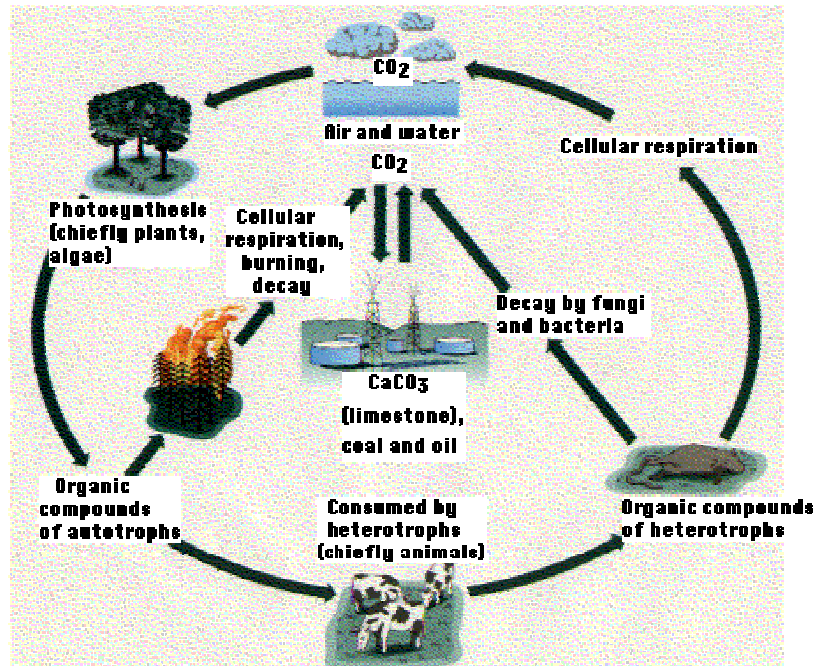
Hình 4.2: Nước trên trái đất

Bảng 4.1: Ước tính phân bố nước toàn cầu

Nguồn nước	Thể tích, km³	% Nước ngọt	% Tổng lượng nước
Đại dương, biển, và vịnh	1.338.000.000	--	96,5
Đỉnh núi băng, sông băng, và vùng tuyết phủ vĩnh cửu	24.064.000	68,7	1,74
Nước ngầm	23.400.000	--	1,7
Ngọt	10.530.000	30,1	0,76
Mặn	12.870.000	--	0,94
Độ ẩm đất	16.500	0,05	0,001
Băng chìm và băng tồn tại vĩnh cửu	300.000	0,86	0,022
Các hồ	176.400	--	0,013
Ngọt	91.000	0,26	0,007
Mặn	85.400	--	0,006
Khí quyển	12.900	0,04	0,001
Nước đầm lầy	11.470	0,03	0,0008
Sông	2.120	0,006	0,0002
Nước sinh học	1.120	0,003	0,0001
Tổng số	1.386.000.000	-	100

3 Chu trình Cacbon

Cacbon trong cơ thể sống chiếm 18% gấp 100 lần so với nồng độ của chúng trên trái đất. Chính vì thế các sinh vật sống lấy nguồn cacbon chủ yếu từ môi trường bên ngoài (nonliving environment). Để cho cuộc sống tiếp tục được duy trì, nguồn cacbon phải được tái sinh. Quá trình cung cấp nguồn cacbon cho sinh vật sống được thể hiện qua chu trình cacbon theo hình sau:



Hình 4.3: Chu trình cacbon

Cacbon hiện diện trong môi trường với các dạng như:

- Cacbon dioxit (CO_2) trong khí quyển và dạng hòa tan trong nước (HCO_3)
- Đá vôi và san hô (CaCO_3)
- Than đá, dầu mỏ, các khí gas tự nhiên
- Xác của sinh vật sống ví dụ như mùn hữu cơ trong đất...

Cacbon đi vào thế giới sinh vật thông qua hoạt động của sinh vật tự dưỡng. Sinh vật quang tự dưỡng (thực vật, tảo) và hóa tự dưỡng (vi khuẩn, sinh vật thời cổ) sử dụng năng lượng ánh sáng mặt trời chuyển cacbon vô cơ thành các hợp chất hữu cơ.

Nguồn cacbon cung cấp trở lại vào không khí và nước bởi các hoạt động:

- Hô hấp (thải ra CO_2)
- Đốt cháy các chất hữu cơ
- Sự phân hủy của các chất hữu cơ, xác chết của sinh vật (thải ra CO_2 ở điều kiện hiếu khí và CH_4 trong điều kiện thiếu khí).

Sự gia tăng CO_2 trong không khí bắt đầu với sự phát triển của công nghiệp. Hàm lượng CO_2 được phát hiện trong mẫu băng hà không thay đổi cho đến cách đây 300 năm. Đến cuối thế kỷ XIX, nồng độ CO_2 tăng 20% bởi các hoạt động của con người bao gồm:

- Đốt nhiên liệu hóa thạch (than đá, dầu mỏ, khí đốt...)
- Đốt phá rừng làm nương rẫy đặc biệt là vùng nhiệt đới

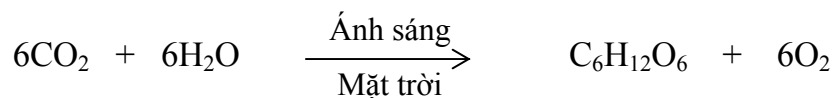
Các nghiên cứu cho thấy rằng sự gia tăng CO₂ trong không khí sẽ dẫn đến sự gia tăng sinh khối từ các sinh vật quang tự dưỡng. CO₂ trong không khí giảm bởi quá trình:

- Tăng phát triển rừng (đặc biệt ở Nam Mỹ)
- Sự phát triển của phù du sinh vật ở biển

Hóa học của vòng tuần hoàn cacbon

(1) Quá trình tổng hợp quang hóa

Quá trình tổng hợp quang hóa thực vật là những phản ứng sinh hóa rất có ý nghĩa. Là hình thức điển tả sự oxi hóa cưỡng bức do bổ sung năng lượng bên ngoài của H₂O và CO₂ nhờ chuyển hóa năng lượng mặt trời thành năng lượng hóa học.

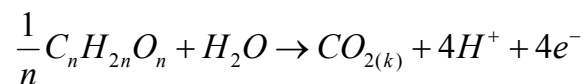


Quá trình quang hóa là kết quả của một phản ứng dây chuyền từ 3 quá trình: quang hóa photpho tuần hoàn, phân ly H₂O và hấp thụ CO₂.

(2) Quá trình phân hủy sinh khối

Vòng tuần hoàn của cacbon sinh học thực chất là vòng tuần hoàn của CO₂. Dưới những điều kiện của môi trường oxi hóa thì tất cả các chất hữu cơ biến đổi thành CO₂ bởi sự phân hủy của các sinh vật. Trong quá trình phân hủy có xảy ra quá trình nhận các chất dinh dưỡng và tạo thành năng lượng do hô hấp (đồng hóa và dị hóa).

Quá trình phân hủy gluco có dạng tổng quát như sau:

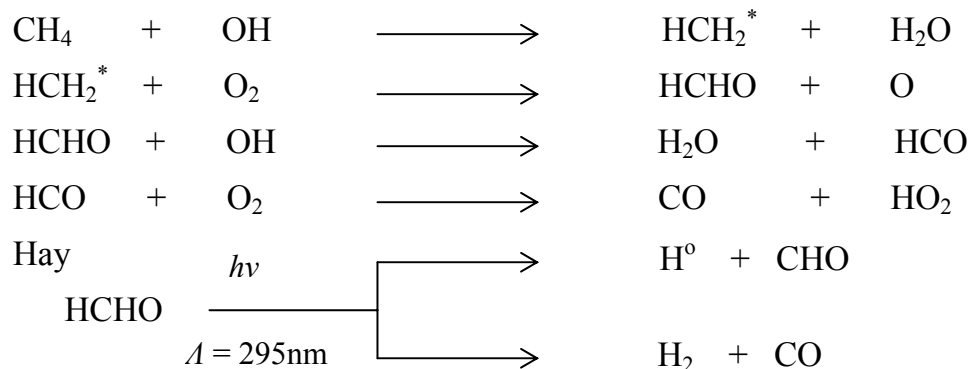


Động lực của quá trình này là sự tách hóa sinh của các chất hữu cơ do các vi sinh vật không tham gia phản ứng quang hợp với mục đích thu năng lượng.

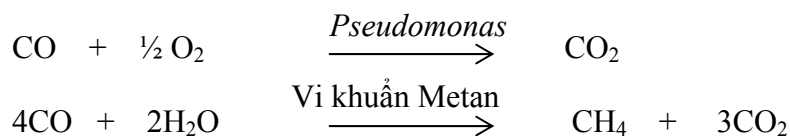
(3) Chu kỳ Metan – Cacbonic

Metan và cacbonic là những chất đại diện đơn giản nhất của cacbon với hóa trị của cacbon là -4 và +4. Metan được sử dụng trong sinh quyển như nguồn năng lượng và nguồn cacbon đối với vi khuẩn Methylothropen và được oxi hóa thành CO₂. Ở điều kiện yếm khí CH₄ trở và có thể được oxi hóa sinh học trong thủy quyển hoặc bởi các ion sunfat. Lượng metan trong khí quyển chiếm khoảng 1% tổng lượng cacbon trong khí quyển.

Bên cạnh oxi hóa bằng vi sinh vật thì việc oxi hóa metan ở tầng đối lưu là sự oxi hóa bởi các gốc có xúc tác quang học qua bước trung gian tạo thành H₂CO và CO thành CO₂. Đây là nguồn giảm CH₄ một cách đáng kể trong khí quyển và quá trình xảy ra như sau:



Bên cạnh quá trình oxi hóa quang học ở tầng đối lưu còn có những biến đổi sinh hóa trong lòng đất, dưới tác dụng của vi khuẩn yếm khí (*pseudomonas*, *azobacter*). Quá trình tạo này cũng tạo ra CO₂ sau đó nhờ tác động của một số vi khuẩn lại tạo thành CO₂ và CH₄

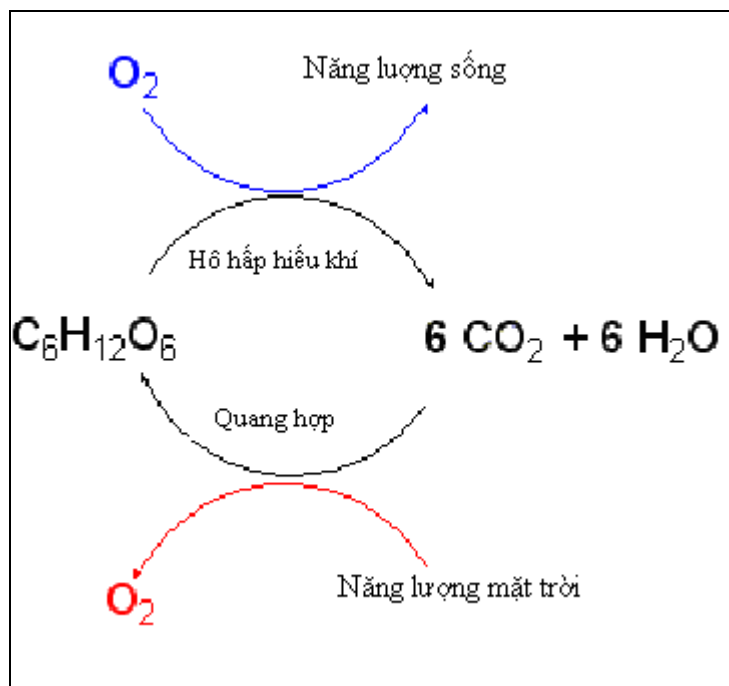


4 Chu trình oxi

Chu trình oxi trong tự nhiên được xác định bằng quá trình hô hấp và quang hợp. Quá trình hô hấp, gluco và O₂ được các loài động vật sử dụng tạo ra sản phẩm cuối cùng là CO₂ và nước.



Ngược lại quá trình quang hợp, cây xanh sẽ sử dụng CO₂ và nước để tổng hợp nên các sản phẩm hữu cơ (đường) và phân tử O₂.



Hình 4.4: Quá trình phân hủy và tổng hợp của gluco

Bảng 4.2: Các nguồn sinh và giảm oxi trong khí quyển

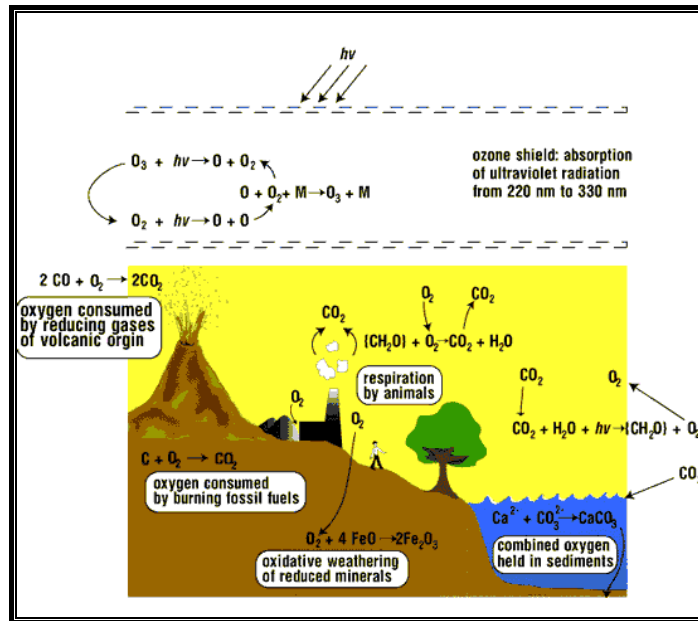
Nguồn sinh	Khối lượng O ₂ (triệu tấn/năm)	Nguồn giảm	Khối lượng O ₂ (triệu tấn/năm)
Tổng hợp quang học	268.500	Hô hấp	215.000
Phân ly quang học của N ₂ O	11	Nitrat hóa sinh học	38.000
Phân ly quang học của H ₂ O	< 1	Sản xuất năng lượng	14.000
		Oxi hóa các hợp chất hữu cơ	12.000

Các số liệu trong bảng 3.7 chứng minh rằng quá trình tổng hợp quang học và hô hấp là cơ chế chủ yếu của vòng tuần hoàn oxi. Oxi là chất có thể tham gia vào rất nhiều các hợp chất trong những điều kiện tự nhiên. Thời gian lưu trung bình của phân tử oxi trong khí quyển dựa trên những phản ứng tổng hợp quang học là 4500 năm, trong khi đó thời gian lưu của nước trong thủy quyển là 500.000 năm.

Trong hàng loạt các phản ứng tiêu thụ oxi thì quá trình sản xuất năng lượng đứng thứ ba sau quá trình hô hấp và quá trình oxi hóa sinh học của NH₃. Quá trình oxi hóa này có

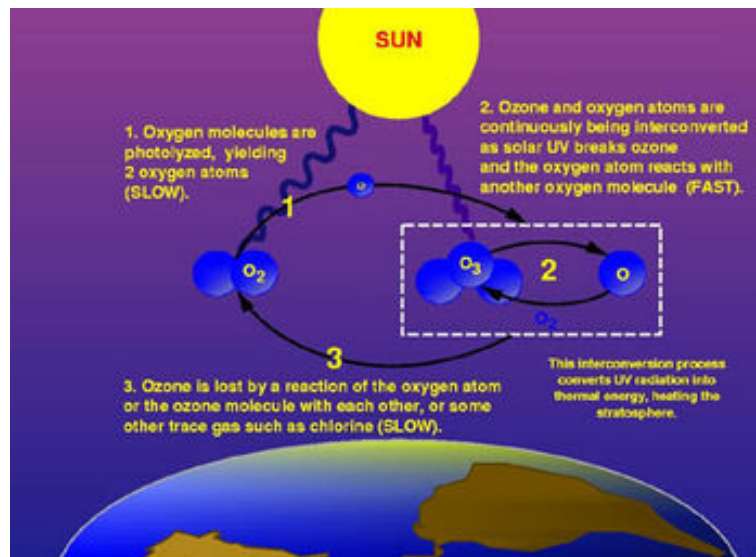
thể không ảnh hưởng tới nguồn oxy trong khí quyển vì thực tế sự tăng nồng độ CO₂ ngay lập tức dẫn đến sự tăng sản phẩm oxy của quá trình tổng hợp quang học.

Các phản ứng hóa học sinh thái của oxy gắn liền với các vòng tuần hoàn vật chất của nhiều nguyên tố khác. Điều này làm khó khăn cho việc định tính hóa của từng vòng tuần hoàn riêng biệt nhưng mặt khác lại đặc ra một khả năng điều chỉnh của hệ sinh thái.



Hình 4.5: Chu trình oxy trong tự nhiên

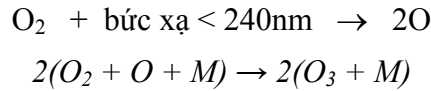
Chu trình Ozon-oxy



Hình 4.6: Chu trình Ozon-oxy

Chu trình Ozon - Oxi là quá trình Ozon được tạo thành liên tiếp ở tầng bình lưu của trái đất.

Ozon được hình thành theo qui trình sau: Tia cực tím với bước sóng ngắn (nhỏ hơn 240nm) sẽ cắt phân tử O_2 thành hai nguyên tử oxi. Khi đó nguyên tử oxi sẽ kết hợp với phân tử oxi tạo thành hai phân tử O_3 .



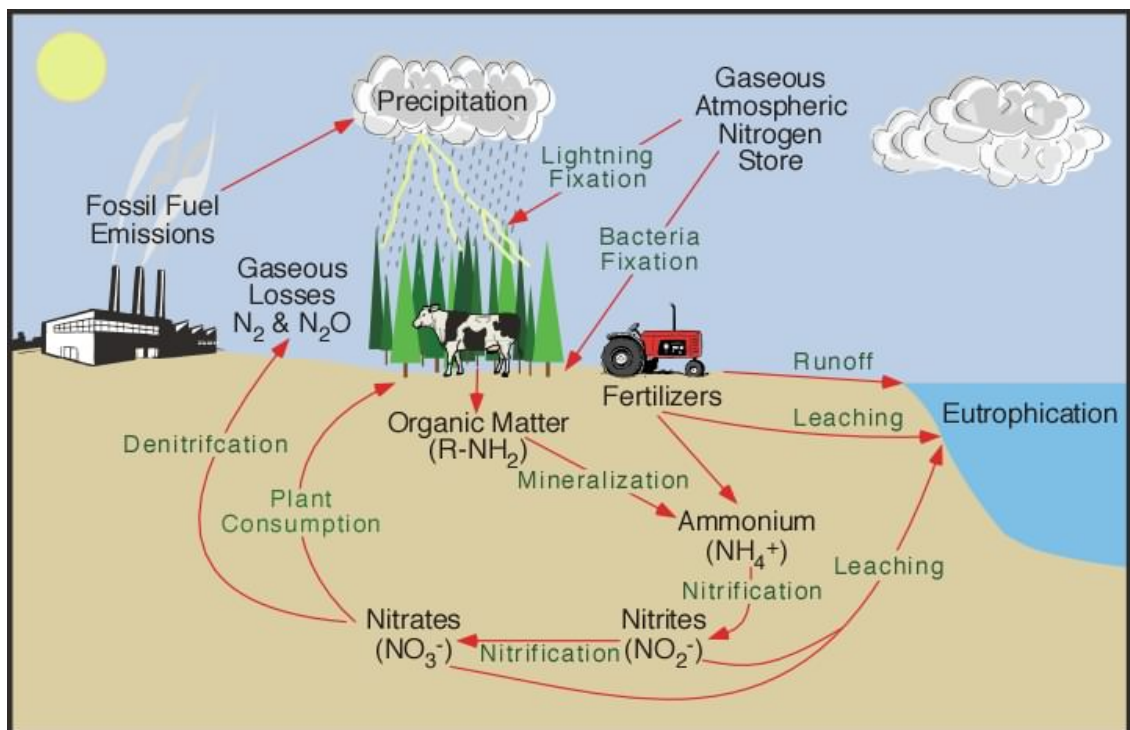
*M là nhân tố thứ 3 có vai trò gia tăng nguồn năng lượng cho phản ứng và thường là N_2 hoặc O_2 . O_3 được hình thành rất chậm vì rất ít năng lượng mặt trời với bước sóng nhỏ hơn 240nm.

Vai trò của ozon

Ở tầng bình lưu, O_3 sẽ bị phân ly thành O_2 và oxi nguyên tử dưới tác dụng của bức xạ mặt trời. $O_3 + \text{bức xạ} \rightarrow O_2 + O$. Năng lượng hóa học được tạo ra khi O liên kết với O_2 . Hiệu quả của quá trình này là chuyển bức xạ mặt trời có hại thành vô hại đối với hoạt động sống của sinh vật ở mặt đất. Phản ứng trên cũng là một trong những nguồn nhiệt ở tầng bình lưu.

Khi nguyên tử Oxi và O_3 gặp nhau, chúng liên kết với nhau để tạo thành 2 phân tử O_2 . Nồng độ O_3 ở tầng bình lưu được xác định bằng cân bằng giữa O_3 được tạo thành và O_3 bị giảm đi do quá trình liên kết với O nguyên tử. Tỷ lệ mất đi của O_3 phải thấp hơn chu kỳ của chu trình $O_3 - O_2$. Ngoài ra các gốc tự do như OH, NO, Cl, Br cũng là những tác nhân xúc tác làm tăng phản ứng tái tổ hợp dẫn đến tầng ozon ngày càng mỏng hơn.

5 Chu trình Nito

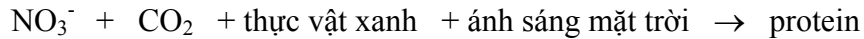


Hình 4.7: Chu trình Nito

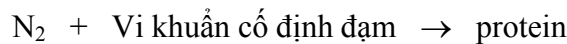
Từ chu trình Nito, khí quyển đóng vai trò quan trọng trong việc nhận các nguồn nito từ sự phóng điện, vi khuẩn - tạo cố định nito, quá trình đốt cháy...

Nitơ bị oxi hóa thành NO bởi tác dụng của bão điện từ, NO sẽ bị oxi hóa thành NO₂ bởi sự hiện diện của Ozon trong không khí. NO₂ sẽ bị khử trở lại thành NO bởi quá trình quang hóa.

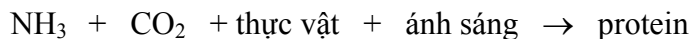
Quá trình đốt cháy các nhiên liệu hóa thạch (động cơ đốt trong của ô tô) cũng chuyển hóa N₂ thành NO và NO₂. Các phản ứng tiếp theo trong khí quyển sẽ oxi hóa NO₂ thành N₂O₅. N₂O₅ sẽ liên kết với nước trong không khí tạo thành nitrat (NO₃⁻) của axit nitric (HNO₃). Đây là một trong những nguyên nhân gây ra mưa axit. Nitrat cũng được tạo ra từ quá trình oxi hóa trực tiếp nitơ hoặc ammonia từ phân bón hóa học. Nitrat đóng vai trò quan trọng cung cấp nguồn dinh dưỡng cho cây trồng và được hấp thu để chuyển hóa thành protein (nitơ hữu cơ).



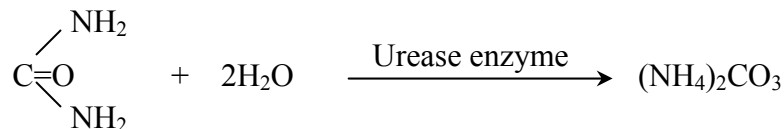
Ngoài ra nitơ trong khí quyển được chuyển hóa thành protein bởi sự tham gia của vi khuẩn cố định đạm *Cyanobacteria*, một loài vi khuẩn có nhiều đặc điểm giống tảo



Ammonia (NH₃) và hợp chất ammonium (NH₄⁺) chứa trong urea là nguồn dinh dưỡng được dùng để bón cho đất cung cấp nguồn nitơ cho cây trồng chuyển hóa thành protein.



Thực vật và con người không có khả năng chuyển sử dụng nitơ và các hợp chất vô cơ để tổng hợp thành protein mà phải dựa vào động vật khác. Trong cơ thể động vật, protein được sử dụng với một lượng lớn cho sự phát triển và hình thành tế bào mới. Cùng với quá trình sử dụng, các hợp chất nitơ được thải ra trong suốt quá trình sống. Urine là hợp chất chứa nitơ được thải ra qua quá trình phân giải protein. Urine (urea) nhanh chóng bị thủy phân tạo thành ammonium cacbonat. Quá trình vi khuẩn phân hủy xác động thực vật sẽ trả về nguồn nitơ cho đất dưới dạng NH₃

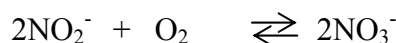


Một số nitơ hữu cơ không phân hủy sinh học tồn tại ở dạng cặn lắng trong nước và mùn bã trong đất.

Ammonia được giải phóng từ quá trình phân hủy urea và protein được thực vật sử dụng để tổng hợp nên protein cho tế bào. Khi nguồn cung cấp ammonia nhiều hơn nhu cầu sử dụng của thực vật, ammonia sẽ được sử dụng bởi vi khuẩn nitrat hóa tự dưỡng (nhóm). Vi khuẩn *Nitrosomonas* sẽ chuyển hóa ammonia thành nitrit (NO₂⁻) dưới điều kiện hiếu khí.

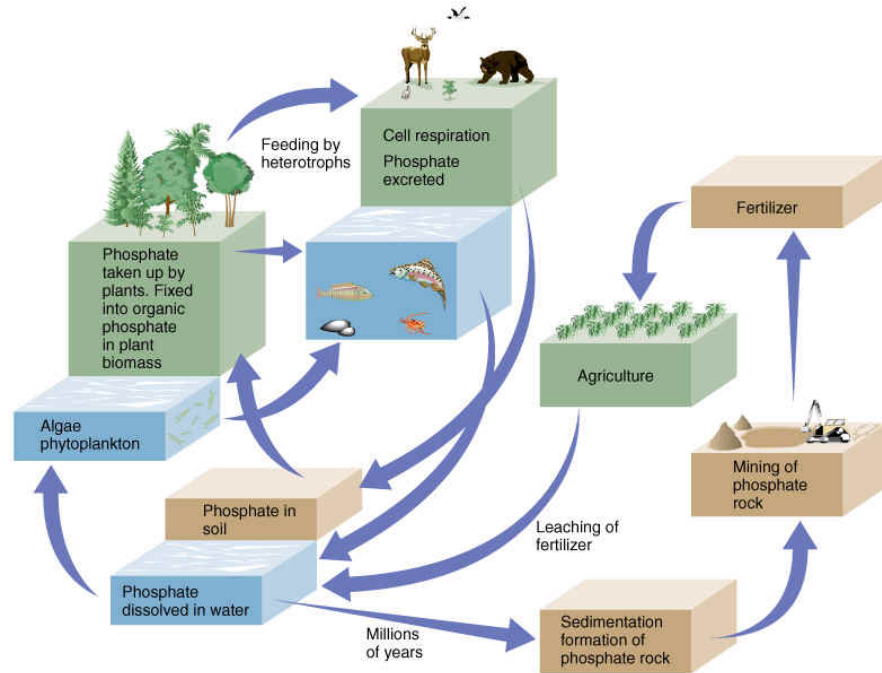


Nitrit được tạo thành sẽ bị oxi hóa thành nitrat bởi sự tham gia của nhóm vi khuẩn Nitrobacter.

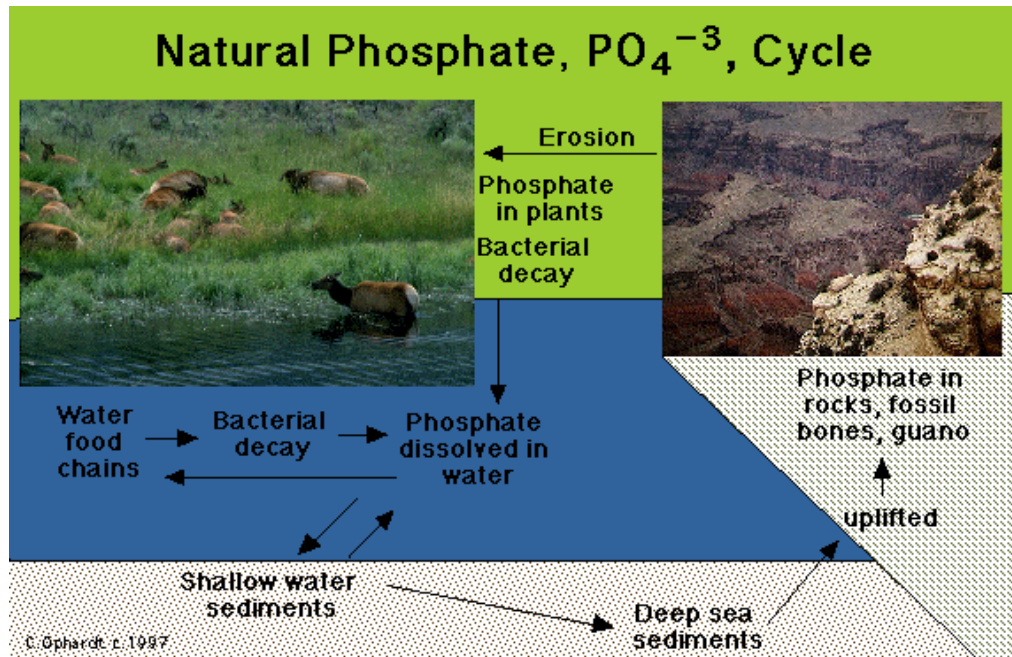


Nitrat được hình thành cung cấp chất dinh dưỡng cho đất. Khi nitrat trong đất thừa, nó sẽ thấm vào nước bởi vì đất không có khả năng lưu giữ nitrat. Quá trình này sẽ làm gia tăng nồng độ nitrat trong nước ngầm. Dưới điều kiện yếm khí nitrat sẽ bị khử thành nitrit, quá trình khử tiếp tục xảy ra chuyển hóa nitrit thành N_2 và được giải phóng vào khí quyển. Quá trình này làm mất chất dinh dưỡng của phân bón cho đất nhất là khi điều kiện yếm khí xảy ra.

6 Chu trình Photpho



Hình 4.8: Nguồn cung cấp photphat trong môi trường

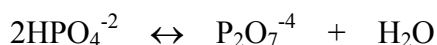


Hình 4.9: Chu trình photpho trong tự nhiên

Photpho là một trong các nguyên tố rất cần thiết cho sự sống. Photpho giúp giữ các phân tử DNA và RNA lại với nhau và cũng là nguyên tố đóng vai trò quan trọng trong chuyển hóa và dự trữ năng lượng trong ATP và ADP. Giống như Canxi, Photpho là thành phần cấu tạo của xương của các loài động vật có xương sống (mặc dù thừa photpho sẽ dẫn đến mất canxi). Photpho cũng là nguồn dinh dưỡng quan trọng trong nông nghiệp.

Chu trình photpho rất đặc biệt so với các chu trình sinh hóa cơ bản nhất trong tự nhiên vì nó không có sự chuyển hóa sang pha khí, mặc dù một lượng nhỏ hơi axit H_3PO_4 bay vào khí quyển và là nguồn gốc của hiện tượng lắng đọng axit. Do đó trong khí quyển thành photpho rất ít có ý nghĩa. Nền tảng của liên kết photpho trong môi trường là axit photphoric, H_3PO_4 (axit orthophotphoric). Axit này tạo thành liên với hơn 200 loại khoáng tồn tại trong tự nhiên, trước hết là với các cation như Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , Pb^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+4} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , ... trong số đó canxi photphat là khoáng có ý nghĩa là nguyên liệu của công nghiệp photpho.

Quá trình phân hủy photpho qua oxi hóa kết hợp với nước tạo thành axit orthophotphoric sau đó thành các muối orthophotphat. Các muối photphat là dẫn xuất của các axit photpho ở dạng chung $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (n=2: axit diphotphoric, n=3: axit triphotphoric) và chứ cầu liên kết P--O--P. Ví dụ:



Axit Photphoric có thể liên kết với các hợp chất hữu cơ hydroxyl tạo thành những hợp chất có ý nghĩa nền tảng trong tất cả hệ thống sinh học. Ví dụ như ATP (Adenozintriphotphat).

Vòng tuần hoàn photpho bao gồm các quá trình trao đổi photpho giữa các photphat vô cơ và hữu cơ trong quá trình sống của sinh vật. Vòng tuần hoàn sinh hóa của photpho có thể chia làm 2 phần riêng: đất – cây trồng và nước – cặn lắng.

Chu trình photpho bắt đầu từ nguồn photphat (PO_4) trong đất được sản sinh từ quá trình phong hóa đá. Photphat đi vào hệ sinh thái khi thực vật hấp thu nguồn dinh dưỡng từ đất. Photphat chuyển vào tế bào động vật khi động vật ăn thực vật và từ động vật ăn động vật. Photphat giữ trong tế bào động vật được trả lại cho đất thông qua quá trình bài tiết của nước tiểu và phân cũng như quá trình phân hủy xác của các động vật chết. Photphat trong thực vật cũng được trả vào đất qua quá trình phân hủy.

Trong hệ sinh thái dưới nước, thực vật hấp thu photphat hòa tan trong nước sau đó đi vào chuỗi thức ăn. Lượng Photphat không đi vào chuỗi thức ăn và các photphat được phân hủy từ xác các sinh vật chết sẽ lắng xuống đáy sông, hồ biển... Khi các cặn lắng được khuấy trộn, photphat sẽ được hấp thu trở về với chu trình sinh học của nó trong nước.

Giống như nitơ, photpho cũng là chất ô nhiễm nước mặt khi nồng độ vượt quá giới hạn cho phép. Là nguyên nhân dẫn đến hiện tượng phú dưỡng hóa nguồn nước. Khả năng hòa tan của photpho trong nước không cao nhưng lại kết hợp chặt chẽ với các phân tử trong đất. Photpho đi vào nước không phải bằng quá trình hòa tan mà được vận chuyển bởi các hạt đất thông qua quá trình rửa trôi.

Tác động của con người đến chu trình photpho

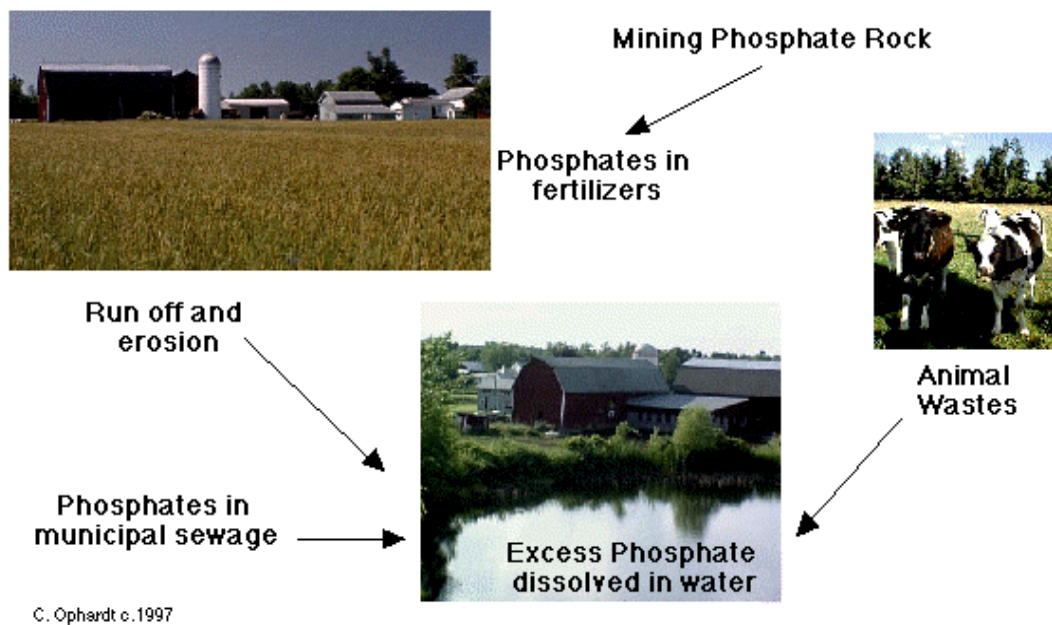
Con người tác động vào chu trình photpho trong tự nhiên từ việc sử dụng các sản phẩm phân bón hóa học tổng hợp. Nguồn photphat làm phân bón được khai thác từ quặng apatite chứa chủ yếu là canxi photphat. Trong quá trình sản xuất, một lượng lớn axit

sulfuric được sử dụng để chuyển hóa đá chứa photphat thành phân bón super photphat. Thực vật không hấp thu hoàn toàn lượng phân bón photphat sử dụng, phần còn lại bị rửa trôi vào nguồn nước và tích tụ ở nền đáy ao hồ gây ô nhiễm nguồn nước.

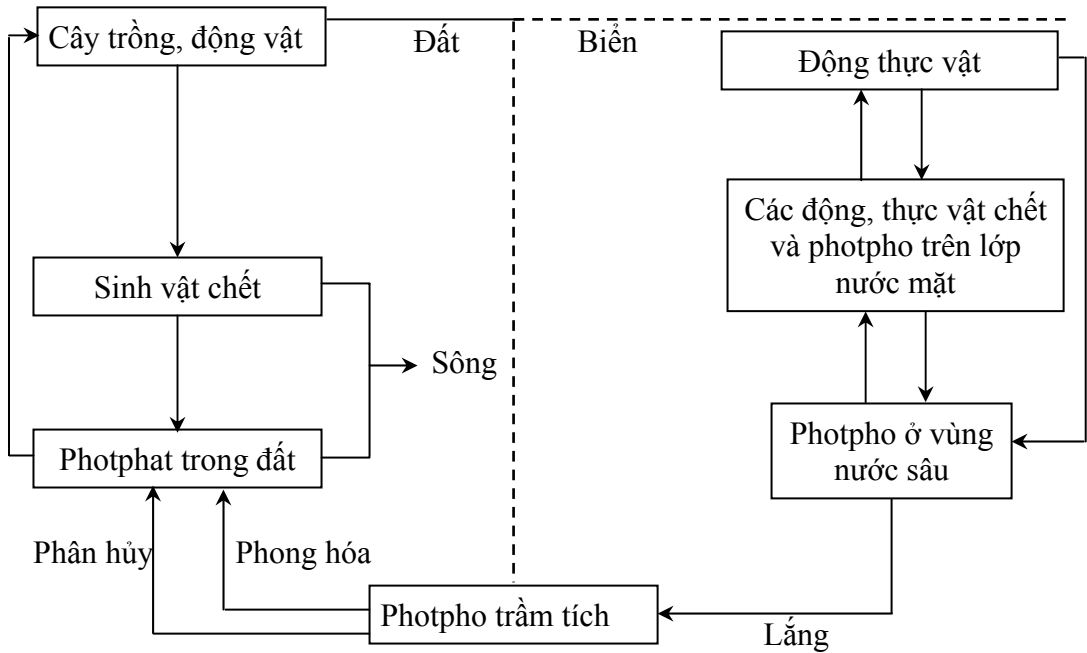
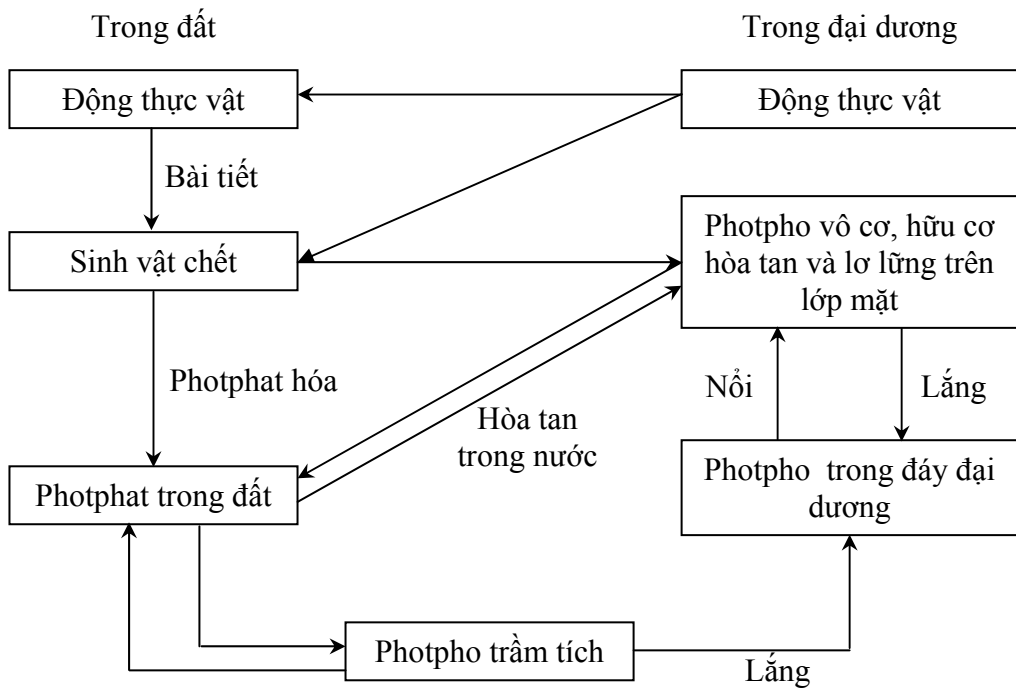
Xác động vật và phân gia súc cũng được dùng làm phân bón nhằm cung cấp thêm lượng photphat cho đất. Nếu dùng quá mức trong mùa đông thì đến mùa xuân khi tuyết tan, một lượng lớn photphat sẽ bị rửa trôi làm tăng nồng độ photphat và nitrat trong dòng nước. Ngoài ra, nguồn góp phần làm tăng lượng photphat là nước thải đầu ra của nhà máy xử lý nước thải sinh hoạt không có hệ thống xử lý bậc ba (tertiary treatment).

Photphat trong nước thải sẽ không được loại bỏ hoàn toàn trong các quá trình xử lý thông thường. Đây cũng là nguyên nhân làm gia tăng hiện tượng phú dưỡng hóa nguồn nước tiếp nhận. Photphat được sử dụng trong bột giặt, phân bón trong nông nghiệp góp phần làm tăng nồng độ trong sông, hồ...

Human Influences on Phosphate Cycle

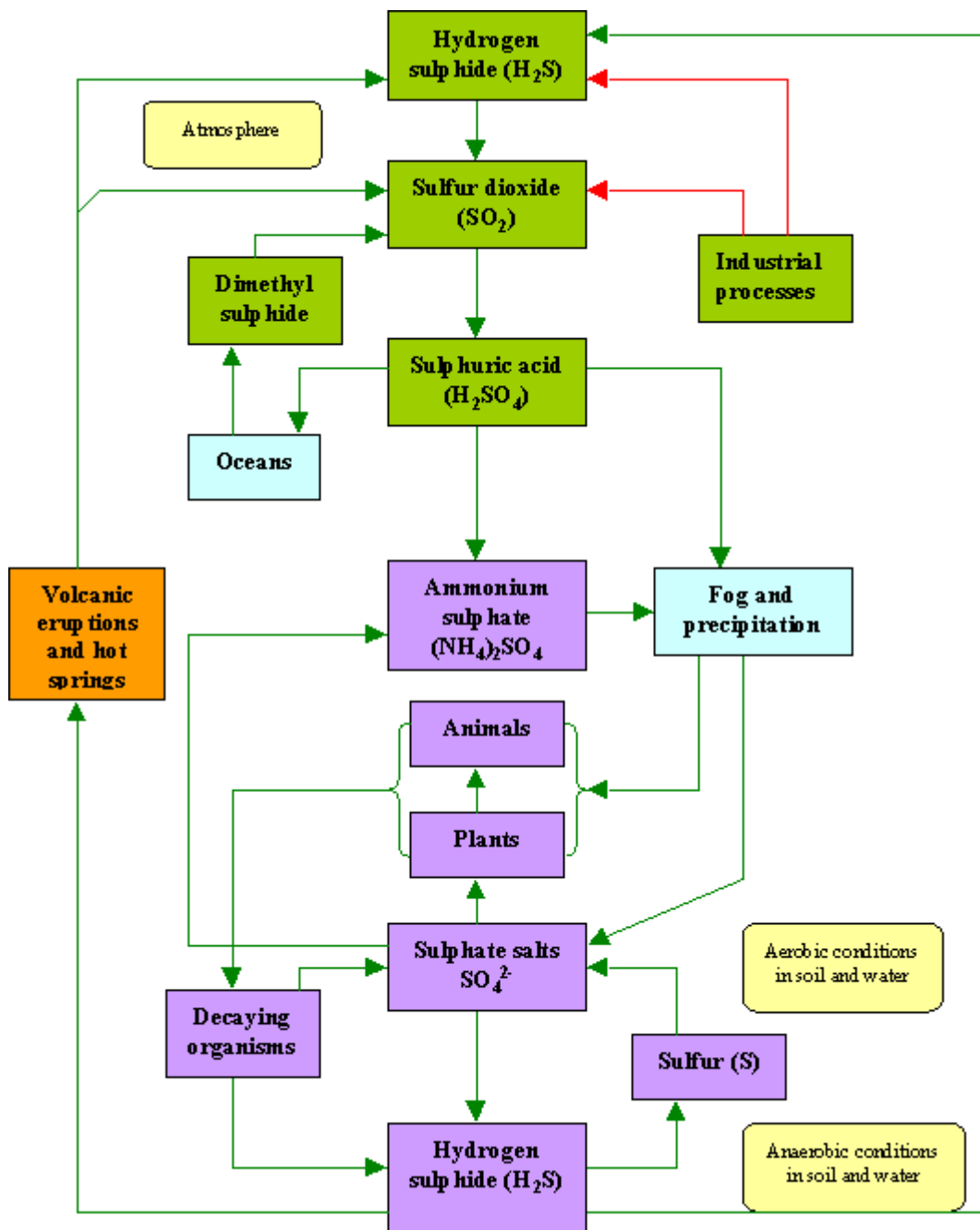


Hình 4.10: Các hoạt động của con người ảnh hưởng đến chu trình photpho

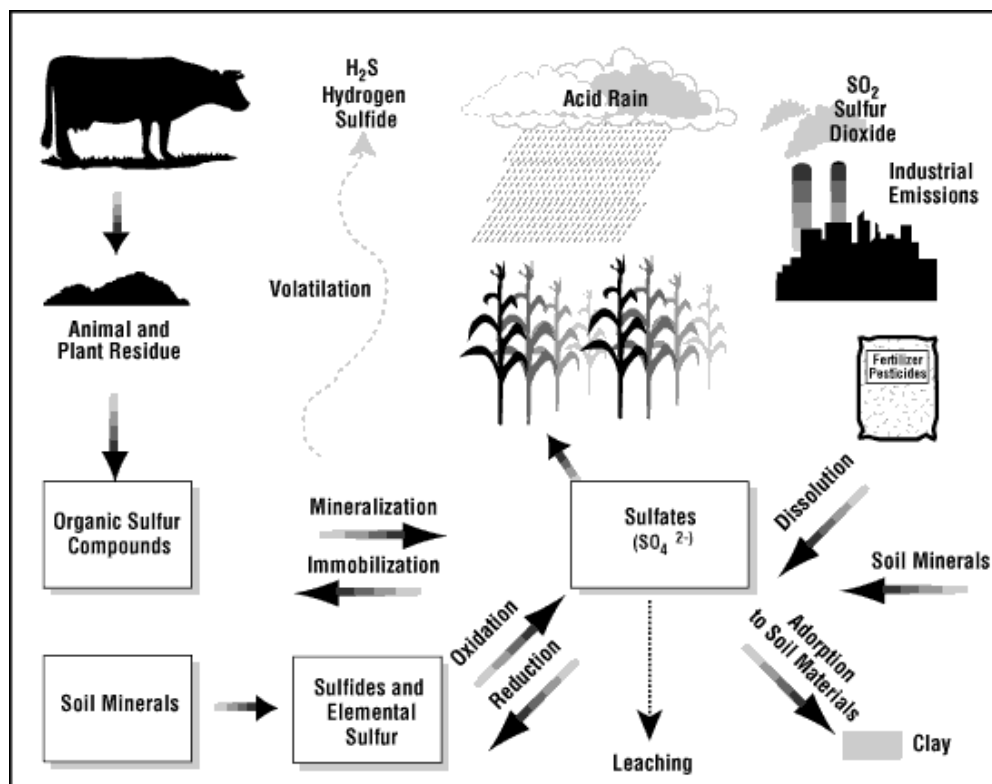


Hình 4.11: Vòng tuần hoàn photpho trong nước và trên cạn

7 Chu trình Sunfua



Hình 4.12: Sơ đồ chuyển hóa sunfua trong môi trường



Hình 4.13: Chu trình sunfua

Sự phát sinh các hợp chất lưu huỳnh trong khí quyển là do các hoạt động nhân tạo, hóa sinh và hóa địa. Do hoạt động của núi lửa dưới những dao động mạnh về địa hình và nhiệt độ. Hàng năm có khoảng 2 – 3 triệu tấn lưu huỳnh dưới dạng SO_2 đi vào khí quyển. Do hoạt động nhân tạo mà hàng năm có khoảng 75 – 80 triệu tấn SO_2 được phát xạ vào khí quyển (nhu cầu công nghiệp), trong đó 90% SO_2 đi vào khí quyển là do quá trình sản xuất năng lượng khi đốt các nhiên liệu gốc cacbon (than đá, dầu mỏ...). Hàng năm quá trình luyện quặng sulfit thải vào khí quyển 6 triệu tấn lưu huỳnh và sản xuất H_2SO_4 thải 0,5 triệu tấn lưu huỳnh dạng SO_2 vào khí quyển.

Các khí có thành phần lưu huỳnh là kết quả do quá trình khuấy động và bay hơi nước bề mặt đại dương, sau khoảng trung bình một ngày các khí này lại ngưng tụ, khoảng 10% lượng lưu huỳnh bốc hơi được vận chuyển từ ngoài đại dương vào lục địa và được tích tụ ở các dòng sông sau đó chảy ra biển.

Do kết quả của quá trình phân hủy và biến đổi vi sinh đối với các chất sinh học tạo thành các chất lưu huỳnh dạng khí với hóa trị thấp như H_2S , dimethylsunfit ($\text{CH}_3)_2\text{S}$, CS_2 ... đi vào khí quyển. Sản phẩm chính của các phản ứng sinh học của lưu huỳnh trong biển, bờ biển, đầm lầy và bùn là $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ và H_2S phát sinh từ quá trình thối rữa sinh vật trong đất. Ngoài ra trong môi trường còn có các hợp chất lưu huỳnh dạng methylmercaptane và dimethylsunfit do quá trình oxi hóa mercaptane tạo thành:



Một lượng đáng kể hợp chất lưu huỳnh được tạo thành do quá trình phong hóa, xói mòn hoặc do công nghiệp sản xuất phân bón. Cuối cùng là sự tích tụ các nguyên tố lưu huỳnh từ đá macma sang đá trầm tích vận chuyển qua các dòng sông mà đi vào thủy quyển.

Vòng tuần hoàn sinh học của lưu huỳnh

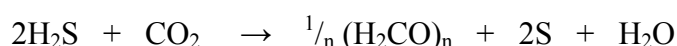
Hàng loạt các vi khuẩn hiếm khí sử dụng sunfat như là chất nhận điện tử và chuyển hóa sunfat thành H_2S (quá trình khử phân giải, khử sunfua hóa). H_2S tạo thành là chất độc đối với hệ hô hấp và sự tồn tại oxi trong nước. Quá trình khử sunfua hóa có thể xâm nhập vào các liên kết S-O của các đồng vị lưu huỳnh.

Các chất hữu cơ chứa lưu huỳnh (thành phần protein như cystein hay methionin) được tạo thành do quá trình khử sunfat có tích tụ và các chất này lại phân hủy hiếu khí thành sunfat hoặc quá trình thối rữa yếm khí thành H_2S . Quá trình thối rữa chiếm khoảng 5% sản phẩm H_2S sinh học trong toàn cầu.

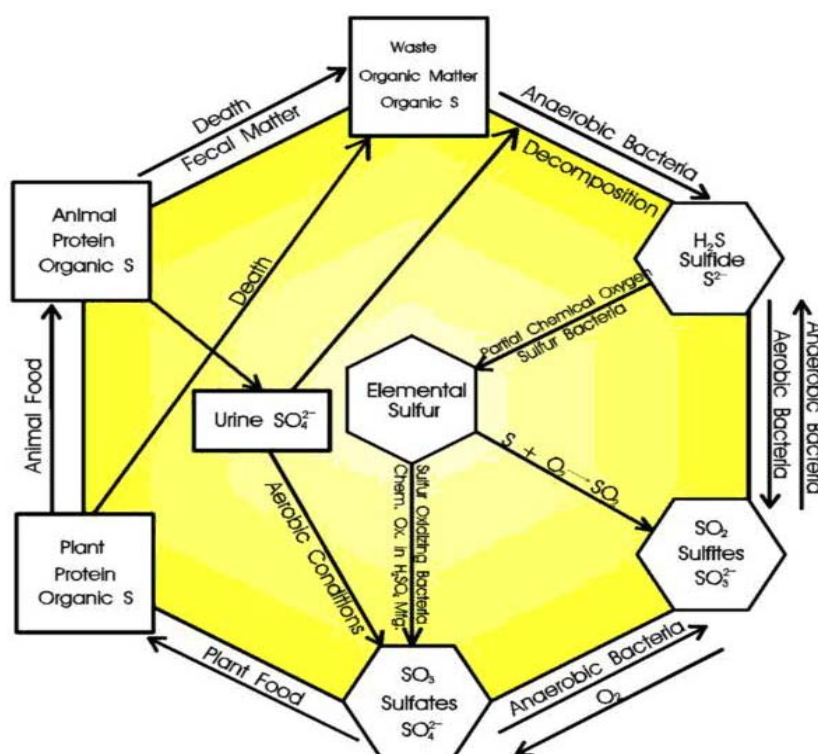
Quá trình oxi hóa sinh học của H_2S thành S và SO_4^{2-} có thể thực hiện được nhờ quá trình tổng hợp hóa học hoặc tổng hợp sinh học.



Các vi khuẩn quang hợp (vi khuẩn lưu huỳnh) dùng năng lượng mặt trời để tạo ra các hợp chất carbuahydro của quá trình tổng hợp quang học:



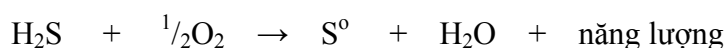
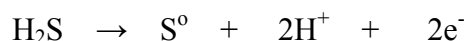
Lượng lưu huỳnh sinh ra lại bị giảm đi qua phản ứng sinh học $S \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$, nên quá trình tạo thành các hợp chất hữu cơ có thể xảy ra liên tục. Tại một khu vực nào đó các phản ứng không liên tục thì ở đó sẽ dư thừa lưu huỳnh và là nguyên nhân tạo nên các nguồn tích lũy lưu huỳnh.



Hình 4.14: Vòng tuần hoàn sinh học của lưu huỳnh

Các phản ứng quan trọng trong chu trình sunfua sinh học bao gồm

- *Đồng hóa sunfat*: Sulfate (SO_4^{2-}) bị khử thành các nhóm sunhydriyl hữu cơ (R-SH) bởi sự tham gia của thực vật, nấm và các sinh vật chưa có nhân. Số oxi hóa của sunfua chuyển từ +6 sang -2 trong nhóm R-SH.
- *Sự khử sunfua*: các phân tử hữu cơ chứa sunfua bị khử thành khí H_2S với số oxi hóa -2.
- *Quá trình oxi hóa H_2S* sẽ tạo thành sunfua nguyên tử (S) với số oxi hóa bằng 0. Phản ứng trên được hoàn thành bởi các vi khuẩn sunfua có khả năng quang hợp tím và xanh.



- Quá trình tiếp theo là *oxi hóa sunfua nguyên tử* tạo thành sunfat (SO_4^{2-})
- *Phản ứng khử sunfua bằng quá trình dị hóa* sẽ chuyển sunfua nguyên tử thành hydrogen sunfit.
- Quá trình *khử dị hóa* sẽ tạo thành hydrogen sunfit từ sunfat.



PHỤ LỤC TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

**Bảng 1: Tiêu chuẩn phát thải nước thải công nghiệp của Việt Nam
(TCVN 5945, 1995)**

No.	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn		
			A	B	C
1	Nhiệt độ	°C	40	40	45
2	pH	--	6 – 9	5,5 – 9	5 - 9
3	BOD ₅ (20°C)	mg/l	20	50	100
4	COD	mg/l	50	100	400
5	Chất rắn lơ lửng	mg/l	50	100	200
6	Arsen	mg/l	0,05	0,1	0,5
7	Cađimi	mg/l	0,01	0,02	0,5
8	Chì	mg/l	0,1	0,5	1
9	Clorua	mg/l	1	2	2
10	Crom (VI)	mg/l	0,05	0,1	0,5
11	Crom (III)	mg/l	0,2	1	2
12	Dầu mỡ khoáng	mg/l	Không phát hiện	1	5
13	Dầu mỡ thực động vật	mg/l	5	10	30
14	Đồng	mg/l	0,2	1	5
15	Kẽm	mg/l	1	2	5
16	Mangan	mg/l	0,2	1	5
17	Niken	mg/l	0,2	1	2
18	Photpho hữu cơ	mg/l	0,2	0,5	1
19	Photpho tổng	mg/l	4	6	8
20	Sắt	mg/l	1	5	10
21	Tetracloroetylen	mg/l	0,02	0,1	0,1
22	Thiếc	mg/l	0,2	1	5
23	Thủy ngân	mg/l	0,005	0,005	0,01
24	Nitơ tổng	mg/l	30	60	60
25	Tricloroetylen	mg/l	0,05	0,3	0,3
26	N-NH ₄	mg/l	0,1	1	10
27	Florua	mg/l	1	2	5
28	Phenol	mg/l	0,001	0,05	1
29	Sunfit	mg/l	0,2	0,5	1
30	Xyanua	mg/l	0,05	0,1	0,2
31	Coliform	MPN/100ml	5000	10000	--

Nguồn: Bộ Xây Dựng Việt Nam, 1995

Bảng 2: Tiêu chuẩn chất lượng nước mặt (TCVN 5942, 1995)

No.	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn	
			A	B
1	pH	--	6 – 8,5	5,5 - 9
2	BOD ₅ (20°C)	mg/l	<4	<25
3	COD	mg/l	<10	<35
4	DO	mg/l	>6	>2
5	Chất rắn lơ lửng	mg/l	20	80
6	Arsen	mg/l	0,05	0,1
7	Bari	mg/l	1	4
8	Cađimi	mg/l	0,01	0,02
9	Chì	mg/l	0,05	0,1
10	Crom (VI)	mg/l	0,05	0,05
11	Crom (III)	mg/l	0,1	1
12	Đồng	mg/l	0,1	1
13	Kẽm	mg/l	1	2
14	Mangan	mg/l	0,1	0,8
15	Niken	mg/l	0,1	1
16	Sắt	mg/l	1	2
17	Thủy ngân	mg/l	0,001	0,002
18	Thiếc	mg/l	1	2
19	N-NH ₄	mg/l	0,05	1
20	Florua	mg/l	1	1,5
21	N-NO ₃	mg/l	10	15
22	N-NO ₂	mg/l	0,01	0,05
23	Xyanua	mg/l	0,01	0,05
24	Phenol	mg/l	0,001	0,02
25	Dầu mỡ	mg/l	Không phát hiện	0,3
26	Bột giặt	mg/l	0,5	0,5
27	Coliform	MPN/100ml	5000	10000
28	Tổng thuốc trừ sâu (không chứa DDT)	mg/l	0,15	0,15
29	DDT	mg/l	0,01	0,01

Nguồn: Bộ Xây Dựng Việt Nam, 1995

Chú thích: Giá trị cột A được áp dụng cho nguồn nước mặt sử dụng cho cấp nước sinh

Giá trị cột B được áp dụng cho nguồn nước mặt sử dụng cho tưới tiêu, nuôi trồng thủy sản và giao thông thủy

Giá trị cột C giới hạn của nguồn thải nước thải công nghiệp thải vào môi trường.

Bảng 3: Tiêu chuẩn chất lượng nước ngầm (TCVN 5944, 1995)

No.	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn
1	pH	--	6,5 – 8,5
2	Màu	Pt - Co	5 – 50
3	Độ cứng (CaCO ₃)	mg/l	300 – 500
4	Tổng chất rắn	mg/l	750 – 1500
5	Arsen	mg/l	0,05
6	Cadimi	mg/l	0,01
7	Clorua	mg/l	200 – 600
8	Chì	mg/l	0,05
9	Crom (VI)	mg/l	0,05
10	Xyanua	mg/l	0,01
11	Đồng	mg/l	1
12	Florua	mg/l	1
13	Kẽm	mg/l	5
14	Mangan	mg/l	0,1 – 0,5
15	N-NO ₃	mg/l	45
16	Phenol	mg/l	0,001
17	Sắt	mg/l	1 – 5
18	Sunfat	mg/l	200 – 400
19	Thủy ngân	mg/l	0,001
20	Selen	mg/l	0,01
21	Fecal coli	MPN/100ml	Không phát hiện
22	Coliform	MPN/100ml	3

Nguồn: Bộ Xây Dựng Việt Nam, 1995

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Đặng Kim Chi. 2006. Hóa học môi trường. Nhà xuất bản Xây dựng

Lê Văn Khoa. 2000. Hóa học môi trường đất. Nhà xuất bản Giáo dục

Mc Graw Hill. 2003. Air pollution

Mc Graw Hill. 2003. Chemistry for Environmental Engineering and Science

Mc Graw Hill. 2003. Wastewater treatment

Nguyễn Thị Thu Lan. 2000. Giáo trình hóa môi trường. Trường Đại học Cần Thơ

Website <http://www.uth.edu.vn/department/chemical-engineering/>