

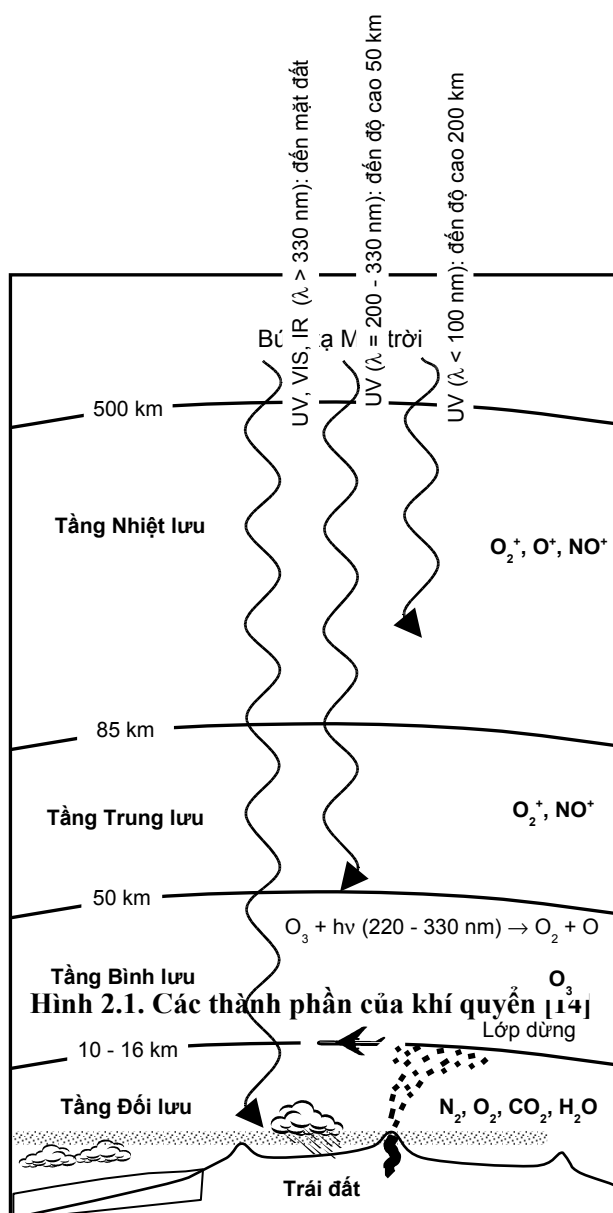
2. KHÍ QUYỂN VÀ SỰ Ô NHIỄM KHÍ QUYỂN

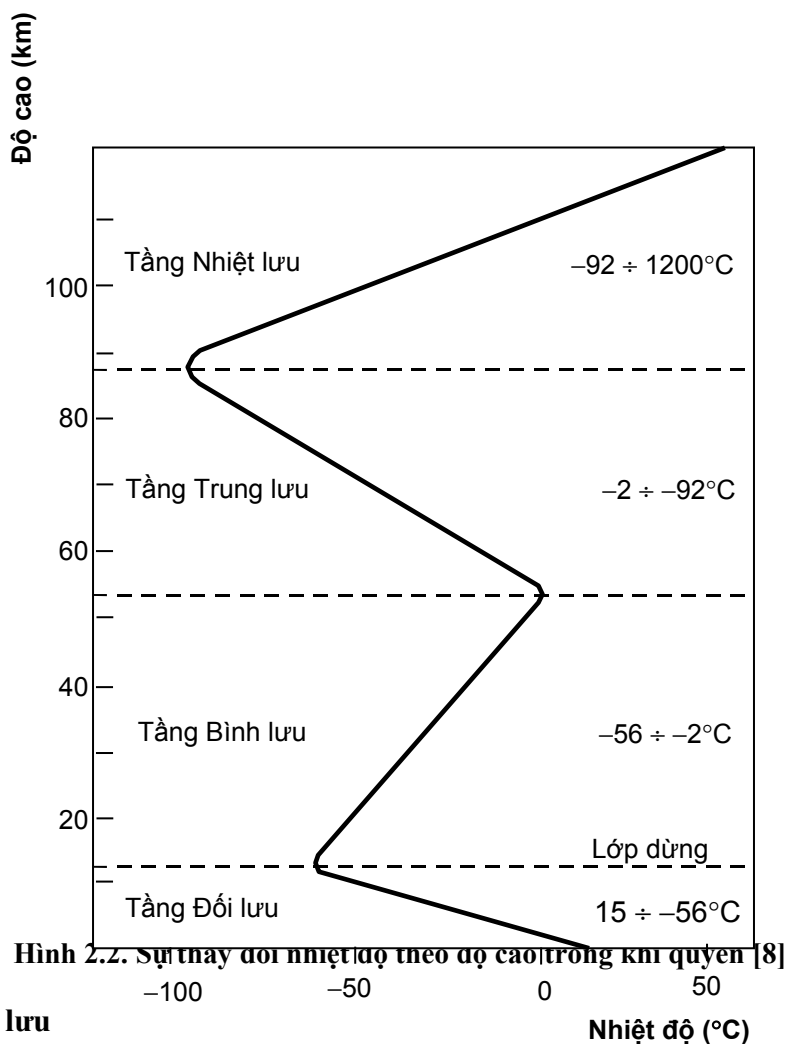
2.1. Cấu trúc của khí quyển

Khí quyển là lớp vỏ khí bao quanh Trái đất. Ranh giới phân chia giữa khí quyển và khoảng không gian bên ngoài không rõ ràng. Độ cao của lớp vỏ khí này có thể từ 500–1000 km từ mặt đất, tuy nhiên 99% khối lượng của khí quyển lại tập trung ở lớp khí chỉ cách mặt đất 30 km.

Khí quyển được cấu tạo bởi nhiều chất khác nhau. Trong khí quyển có khoảng 50 hợp chất hóa học, gồm cả những hạt bụi lơ lửng (bụi, phấn hoa, vi khuẩn, vi rút,...). Thành phần và hàm lượng các chất có mặt trong khí quyển tùy thuộc vào điều kiện địa lý, khí hậu và phân bố theo độ cao. Càng lên cao, áp suất càng giảm, ở độ cao 100 km, áp suất khí quyển chỉ bằng một phần triệu (3×10^{-7} at) áp suất ở bề mặt Trái đất (1 at). Nhiệt độ thay đổi trong khoảng từ -92° đến 1200°C . Khối lượng tổng cộng của khí quyển ước khoảng 5×10^{15} tấn, tức vào khoảng một phần triệu khối lượng Trái đất.

Căn cứ vào sự thay đổi nhiệt độ theo độ cao, người ta chia khí quyển thành 4 tầng: tầng đối lưu (troposphere), tầng bình lưu (stratosphere), tầng trung lưu (mesosphere), tầng nhiệt lưu (thermosphere). Các thành phần của khí quyển và sự thay đổi nhiệt độ khí quyển theo độ cao được trình bày trong Hình 2.1 và Hình 2.2.





2.1.1. Tầng đối lưu

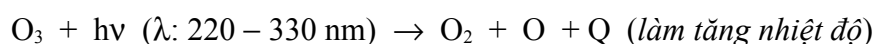
Tầng đối lưu (*troposphere*) chiếm khoảng 70% khối lượng khí quyển, ở độ cao từ 0 đến 11 km, càng lên cao nhiệt độ càng giảm. Độ cao của tầng đối lưu có thể thay đổi khoảng vài km, tùy thuộc vào các yếu tố, nhiệt độ, bề mặt đất... (khoảng 8 km ở hai cực, 18 km ở vùng xích đạo). Tầng này quyết định khí hậu của Trái đất, thành phần chủ yếu là N_2 , O_2 , CO_2 và hơi nước. Khí trong khí quyển tập trung chủ yếu ở tầng đối lưu, với khối lượng khoảng $4,12 \cdot 10^{15}$ tấn so với tổng khối lượng khí trong khí quyển là $5,15 \cdot 10^{15}$ tấn. Mật độ không khí và nhiệt độ trong tầng đối lưu không đồng nhất. Mật độ không khí giảm rất nhanh theo độ cao (hàm số mũ). Nếu không bị ô nhiễm, thì nhìn chung thành phần của khí quyển ở tầng đối lưu khá đồng nhất, do có dòng đối lưu liên tục của các khối không khí trong tầng. Tầng đối lưu là một vùng xoáy, do có sự mất cân bằng trong tốc độ sưởi ấm và làm lạnh giữa vùng xích đạo và ở hai đầu cực.

Phần trên cùng của tầng đối lưu có nhiệt độ thấp nhất (vào khoảng $-56^\circ C$) được gọi là *đỉnh tầng đối lưu* hoặc *lớp dừng* (*tropopause*), đánh dấu sự kết thúc xu hướng giảm nhiệt theo độ cao trong tầng đối lưu, và bắt đầu có sự tăng nhiệt độ. Ở đỉnh tầng đối lưu do nhiệt độ rất thấp, hơi nước bị ngưng tụ và đông đặc nên không thể thoát khỏi tầng khí quyển thấp. Nếu không có đỉnh tầng đối lưu, đóng vai trò như tấm chắn rất hữu hiệu, hơi nước có thể bay lên các tầng khí quyển bên trên và sẽ bị phân tích dưới tác dụng của bức xạ tử ngoại có năng lượng lớn. Hydro tạo thành do phản ứng phân tích sẽ thoát khỏi khí quyển (hầu hết hydro và heli vốn có trong khí quyển đã thoát khỏi khí quyển theo con đường này).

2.1.2. Tầng bình lưu

Tầng bình lưu (*stratosphere*) ở độ cao từ 11 đến 50 km, nhiệt độ tăng theo độ cao, từ -56°C đến khoảng -2°C . Thành phần chủ yếu của tầng này là O_3 , ngoài ra còn có N_2 , O_2 và một số gốc hóa học khác.

Phía trên đỉnh tầng đối lưu và phần dưới của tầng bình lưu là tầng ozon, nhiệt độ trong tầng này gần như không đổi. Ozon ở vùng này đóng một vai trò cực kỳ quan trọng, nó có tác dụng như lá chắn bảo vệ cho cuộc sống trên bề mặt Trái đất, tránh được tác dụng có hại của tia tử ngoại từ ánh sáng Mặt trời.



Trong tầng bình lưu, không khí ít bị khuấy động, do đó thời gian lưu của các phân tử hóa học ở vùng này khá lớn. Nếu các chất gây ô nhiễm bằng cách nào đó xâm nhập vào tầng này, thì chúng sẽ tồn tại và gây ảnh hưởng tác động trong một thời gian dài hơn nhiều so với ảnh hưởng của chúng ở tầng đối lưu.

2.1.3. Tầng trung lưu

Tầng trung lưu (tầng trung gian, *mesosphere*) ở độ cao từ 50 km đến 85 km, nhiệt độ giảm theo độ cao, từ -2°C đến -92°C , do không có nhiều các phân tử hóa học hấp thụ tia tử ngoại, đặc biệt là ozon. Thành phần hóa học chủ yếu trong tầng này là các gốc tự do O_2^+ , NO^+ được tạo thành do oxy và nitơ oxit hấp thụ bức xạ tử ngoại xa.

2.1.4. Tầng nhiệt lưu

Tầng nhiệt lưu (tầng nhiệt, tầng ion, *thermosphere*), ở độ cao từ 85 đến trên 500 km. Nhiệt độ trong tầng này tăng từ -92°C đến 1200°C . Trong tầng này, do tác dụng của bức xạ Mặt trời, nhiều phản ứng hóa học xảy ra với oxy, ozon, nitơ, nitơ oxit, hơi nước, CO_2 ..., chúng bị phân tách thành nguyên tử và sau đó ion hóa thành các ion O_2^+ , O^+ , O , NO^+ , e^- , CO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- ..., và nhiều hạt bị ion hóa phản xạ sóng điện từ sau khi hấp thụ bức xạ Mặt trời ở vùng tử ngoại xa (UV-C, $\lambda < 290 \text{ nm}$).

Ngoài các tầng trên, người ta còn có khái niệm **tầng điện ly** hay **tầng ngoài** (*exosphere*) và **tầng ion** (*ionosphere*).

Tầng ngoài bao quanh Trái đất ở độ cao lớn hơn 800 km, có chứa các ion oxy O^+ (ở độ cao $< 1500 \text{ km}$), heli He^+ ($< 1500 \text{ km}$) và hydro H^+ ($> 1500 \text{ km}$). Một phần hydro ở tầng này có thể tách ra và đi vào vũ trụ (khoảng vài nghìn tấn năm). Mặt khác, các dòng plasma do Mặt trời phát ra và bụi vũ trụ (khoảng 2 g/km^2) cũng đi vào khí quyển Trái đất. Nhiệt độ của tầng này tăng rất nhanh đến khoảng 1700°C .

Tầng ion là khái niệm dùng để chỉ phần khí quyển ở độ cao từ 50 km trở lên, trong vùng này không khí có chứa nhiều ion. Sự có mặt của các ion trong vùng này đã được biết đến từ năm 1901, khi người ta phát hiện ra hiện tượng phản xạ của sóng radio của lớp khí quyển tầng cao.

Giới hạn trên của khí quyển và đoạn chuyển tiếp vào vũ trụ rất khó xác định, cho tới nay, người ta mới ước đoán khoảng 500 – 1000 km.

2.2. Sự hình thành và thành phần của khí quyển

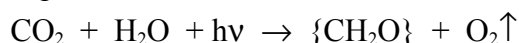
2.2.1. Sự hình thành khí quyển

Có nhiều giả thuyết khác nhau về sự hình thành của khí quyển. Giả thuyết được nhiều nhà khoa học chấp nhận nhất cho rằng, khí quyển lúc sơ khai có thành phần rất khác với thành phần của khí quyển hiện tại và hoạt động của vi sinh vật là nguyên nhân chính gây ra sự biến đổi này. Sự hình thành khí quyển gắn liền với sự hình thành và phát triển của sự sống trên

Trái Đất.

Hơn một tỷ năm trước đây, núi lửa đã phun vào khí quyển CO_2 , NH_3 và hơi nước. Các chất này được tạo thành từ CH_4 và các khí khác có trong lòng đất. Sau đó, dưới tác dụng của tia tử ngoại, sấm chớp, tia phóng xạ, các chất ban đầu trong khí quyển phản ứng với nhau tạo thành các amino axit và đường. Các dạng sống đầu tiên bắt đầu xuất hiện và phát triển trong đại dương. Các dạng sống sử dụng năng lượng từ quá trình lên men chất hữu cơ, quá trình quang hợp và cuối cùng là quá trình hô hấp.

Người ta cho rằng, có thể trong khí quyển ở thời kỳ đầu cũng đã có sẵn một ít oxy để duy trì sự sống của các dạng sống sơ khai. Lượng oxy này có thể đã được tạo thành từ phản ứng phân tích hơi nước dưới tác dụng của sấm chớp hoặc bức xạ Mặt trời ở phần trên của khí quyển. Nhưng chính các loài thực vật mới là nguồn sản xuất oxy chủ yếu cho khí quyển, thông qua phản ứng quang hợp.



Khi lượng O_2 trong khí quyển gia tăng, nhiều loại thực vật phức tạp bắt đầu phát triển mạnh. Song song với quá trình phát triển của thực vật, lúc này các loài động vật tiêu thụ O_2 cũng tăng, do đó tạo ra sự cân bằng oxy trong khí quyển.

Thành phần của khí quyển ở kỷ Cambri (khoảng 500 triệu năm trước đây) gần như tương tự với thành phần khí quyển hiện nay. Tuy vậy, thành phần của khí quyển ngày nay đang bị thay đổi. Các chất khí dễ bị biến đổi của khí quyển luôn bị đất, đá và các sinh vật hấp thụ hoặc thất thoát ra khoảng không vũ trụ.

Chu kỳ đổi mới lượng CO_2 trong khí quyển là từ 4 đến 8 năm, 3000 năm đối với O_2 và 100 triệu năm với N_2 . Chu kỳ tiêu thụ và tái tạo các chất khí trong khí quyển thể hiện một cân bằng liên quan đến đất, không khí, động và thực vật.

Lúc đầu, oxy có thể là chất khí độc hại cho các dạng sinh vật sơ khai. Tuy nhiên, lúc này, một lượng lớn O_2 đã được Fe(II) hấp thụ để tạo thành Fe_2O_3 :



Quá trình này tạo thành một lượng lớn Fe_2O_3 sa lắng và là bằng chứng cho sự tạo thành của O_2 tự do trong khí quyển thời kỳ đầu.

Về sau, khi có các hệ enzym phát triển nhiều vì sinh vật có thể sử dụng O_2 để oxy hóa các chất hữu cơ có thể bị oxy hóa có trong đại dương.

O_2 tích lũy dần trong khí quyển dẫn đến sự hình thành lớp ozon ở tầng bình lưu. Tầng ozon đóng vai trò một lớp giáp bảo vệ cho sinh vật trên mặt đất khỏi bị bức xạ tử ngoại gây tác hại. Cuối cùng, Trái đất trở thành một môi trường sống thân thiện hơn, sinh vật bắt đầu chuyển từ cuộc sống dưới nước trong đại dương sang cuộc sống trên cạn ở mặt đất.

2.2.2. Thành phần của khí quyển

Nitơ, oxy và cacbon dioxit là 3 nhân tố sinh thái quan trọng của khí quyển.

Nitơ là chất khí khá trơ về mặt hóa học, nó hầu như không tham gia các phản ứng hóa học ở điều kiện thường. Ở nhiệt độ cao, hoặc trong tia lửa điện, nitơ tác dụng với oxy tạo thành NO , tác dụng với hydro tạo thành NH_3 . Một số vi sinh vật trong tự nhiên có thể vượt qua được hàng rào năng lượng cao để phá vỡ liên kết bền vững trong phân tử nitơ, tạo thành các hợp chất của nitơ, cung cấp các chất dinh dưỡng cần thiết cho như cầu phát triển của thực vật trong tự nhiên.

Oxy là chất khí quan trọng trong khí quyển đối với động vật trên cạn cũng như với động vật dưới nước. Oxy là chất khí có hoạt tính hóa học cao, vì vậy, trong khí quyển, oxy tham gia vào nhiều phản ứng, tạo thành nhiều sản phẩm khác nhau. Nồng độ oxy trong khí quyển nguyên thủy rất thấp, sau đó tăng dần qua các kỷ nguyên địa chất, chủ yếu do quá trình

quang hợp. Do sự điều chỉnh tự nhiên mà nồng độ oxy trong khí quyển hiện nay hầu như luôn được giữ ổn định ở khoảng 21%. Các chuyển hóa của oxy trong khí quyển sẽ được trình bày chi tiết hơn trong mục 2.3.

Thành phần chính không khí khô ở tầng đối lưu được trình bày trong bảng sau:

Bảng 2.1. Thành phần chính của không khí khô tầng đối lưu [7]

Các cấu tử chính	% (v/v)	% (w/w)
Nitơ (N ₂ , khí)	78,09	75,51
Oxy (O ₂ , khí)	20,95	23,15
Argon (Ar, khí)	0,93	1,23
Cacbon dioxit (CO ₂ , khí)	0,03	0,05

Bảng 2.2. Các chất khí có hàm lượng thấp trong không khí khô ở tầng đối lưu [14]

Khí	% (v/v) ¹	Nguồn phát sinh chính	Sink ⁹
CH ₄	$1,6 \times 10^{-4}$	Sinh học ²	Quang hóa ³
CO	$\approx 1,2 \times 10^{-5}$	Quang hóa, nhân tạo ⁴	Quang hóa
N ₂ O	3×10^{-5}	Sinh học	Quang hóa
NO _x ⁵	10^{-10} – 10^{-6}	Quang hóa, sấm chớp, nhân tạo	Quang hóa
HNO ₃	10^{-9} – 10^{-7}	Quang hóa	Ngưng tụ ướt
NH ₃	10^{-8} – 10^{-7}	Sinh học	Quang hóa, ngưng tụ ướt
H ₂	5×10^{-5}	Sinh học, quang hóa	Quang hóa
H ₂ O ₂	10^{-8} – 10^{-6}	Quang hóa	Ngưng tụ ướt
HO• ⁶	10^{-13} – 10^{-10}	Quang hóa	Quang hóa
HO ₂ • ⁶	10^{-11} – 10^{-9}	Quang hóa	Quang hóa
H ₂ CO	10^{-8} – 10^{-7}	Quang hóa	Quang hóa
CS ₂	10^{-9} – 10^{-8}	Nhân tạo, sinh học	Quang hóa
OCS	10^{-8}	Nhân tạo, sinh học, quang hóa	Quang hóa
SO ₂	$\approx 2 \times 10^{-8}$	Nhân tạo, quang hóa, núi lửa	Quang hóa
CCl ₂ F ₂ ⁷	$2,8 \times 10^{-5}$	Nhân tạo	Quang hóa
H ₃ CCCl ₃ ⁸	$\approx 1 \times 10^{-8}$	Nhân tạo	Quang hóa

¹ Mức hàm lượng trong không khí không bị ô nhiễm

² Từ các nguồn sinh học

³ Phản ứng xảy ra do hấp thụ năng lượng ánh sáng

⁴ Nguồn phát sinh do các hoạt động của con người

⁵ Tổng NO, NO₂

⁶ Gốc tự do

⁷ Freon F-12, thường được ký hiệu là CFC-12

⁸ Methyl chloroform

⁹ Xem khái niệm *sink* ở mục 2.5

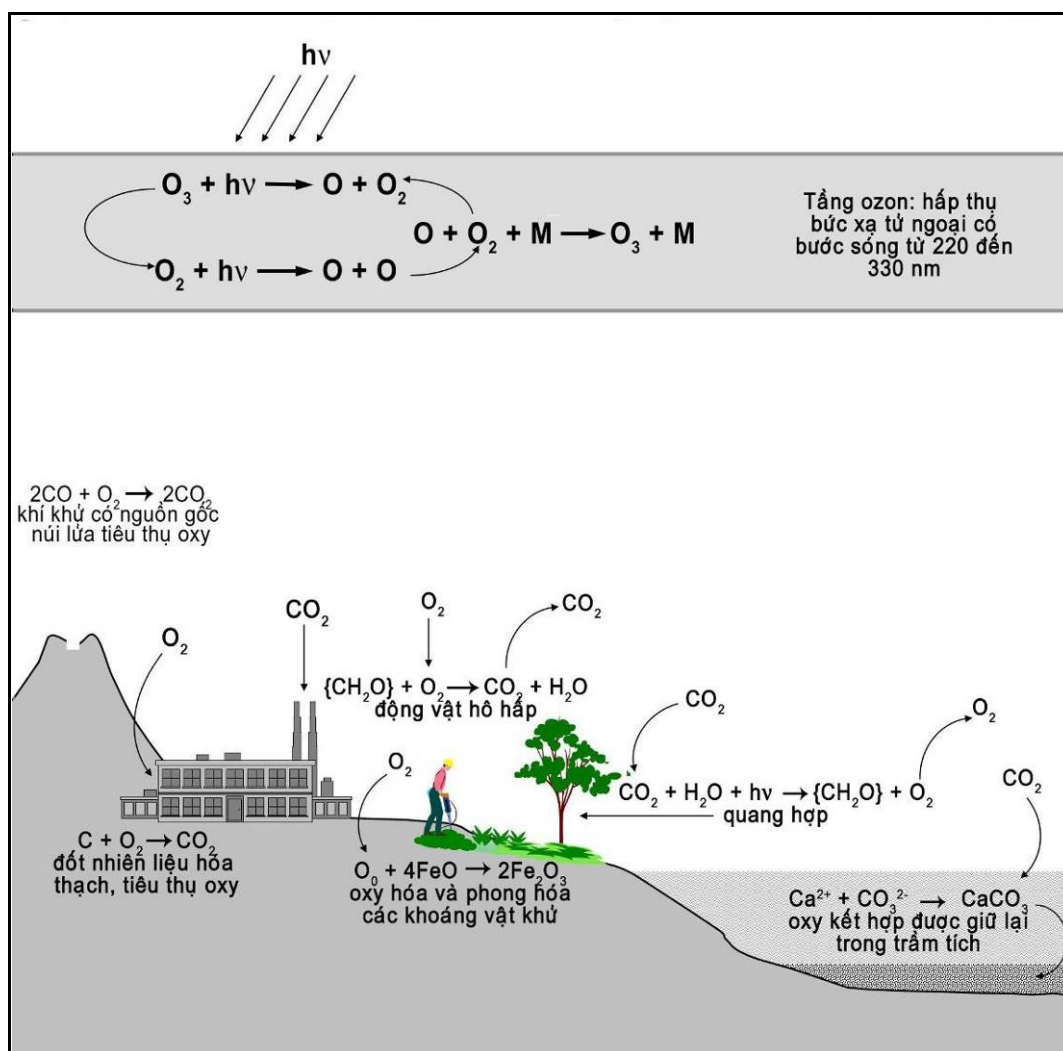
Mặc dù có nồng độ rất bé (0,0314% theo thể tích), nhưng *cacbon dioxit* là một thành phần quan trọng trong khí quyển. Cacbon dioxit đóng vai trò là nguồn cung cấp nguyên liệu cacbon để tổng hợp các hợp chất hữu cơ, thành phần cơ thể sinh vật, thông qua quá trình quang hợp. Ngoài ra, CO_2 còn hấp thụ bức xạ sóng dài chuyển chúng thành nhiệt sưởi ấm bề mặt Trái đất. Nếu không có quá trình này (“hiệu ứng nhà kính”, xem mục 2.5.1), nhiệt độ trung bình bề mặt Trái đất sẽ chỉ còn khoảng -18°C

Ngoài các cấu tử chính, không khí còn chứa nhiều cấu tử khác (phân tử, gốc tự do) với hàm lượng thấp, các hạt bụi. Không khí ẩm có thể chứa đến 4% hơi nước ...

Ở các tầng khí quyển cao hơn 80 km, thành phần các cấu tử chính có thay đổi, nhưng tỷ lệ giữa chúng thay đổi không đáng kể.

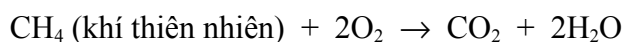
2.3. Các phản ứng của oxy trong khí quyển

Một số chuyển hóa cơ bản của oxy giữa khí quyển, địa quyển, thủy quyển và sinh quyển được trình bày trong Hình 2.3.



Hình 2.3. Trao đổi oxy giữa khí quyển, địa quyển, thủy quyển và sinh quyển [14]

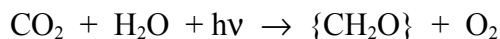
Trong tầng đối lưu, oxy đóng một vai trò quan trọng trong các quá trình xảy ra trên bề mặt Trái đất. Oxy tham gia vào các phản ứng tạo ra năng lượng, như quá trình đốt nhiên liệu hóa thạch:



Vì sinh vật hiếu khí sử dụng oxy của khí quyển để phân hủy các chất hữu cơ. Một số quá trình phong hóa oxy hóa xảy ra dưới tác dụng của oxy, ví dụ:



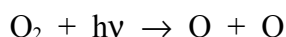
Bên cạnh các quá trình tiêu thụ oxy, trong khí quyển oxy được tái tạo nhờ quá trình quang hợp:



Các nhà khoa học cho rằng, hầu như toàn bộ lượng oxy có trong khí quyển là sản phẩm của quá trình quang hợp. Lượng cacbon được cố định trong các sản phẩm hữu cơ do quá trình quang hợp trước đây tạo ra, hiện đang phân tán trong tự nhiên chủ yếu dưới dạng các hợp chất humic, chỉ một phần nhỏ lượng cacbon này chuyển thành các loại nhiên liệu hóa thạch. Vì vậy, mặc dầu ngày nay việc đốt nhiên liệu hóa thạch tiêu tốn một lượng lớn oxy, nhưng nguy cơ sử dụng hết oxy trong khí quyển là hoàn toàn không thể xảy ra.

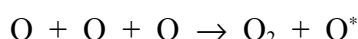
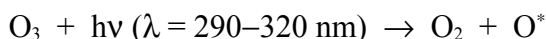
Do có mật độ không khí rất thấp và tác động của các bức xạ gây ion hóa, nên ở các lớp không khí trên cao, oxy không chỉ tồn tại ở dạng O_2 mà còn ở các dạng khác như: oxy nguyên tử O, oxy phân tử ở trạng thái kích thích O_2^* và ozon O_3 .

Dưới tác dụng của tia tử ngoại ($\lambda < 290 \text{ nm}$) O_2 bị phân tích thành oxy nguyên tử:



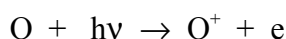
do phản ứng này nên ở độ cao 400 km (thuộc tầng nhiệt lưu) chỉ còn khoảng 10% oxy trong khí quyển tồn tại dưới dạng phân tử O_2 . Do có chứa nhiều oxy nguyên tử nên phân tử lượng trung bình của không khí (\bar{M}_{KK}) ở độ cao 80 km nhỏ hơn \bar{M}_{KK} trên bề mặt Trái đất (28,97 g/mol); vì vậy, người ta chia khí quyển thành hai vùng: *homosphere* là vùng khí quyển ở độ cao thấp có \bar{M}_{KK} đồng nhất; *heterosphere* là vùng khí quyển trên cao có \bar{M}_{KK} không đồng nhất.

Bên cạnh nguyên tử oxy O, trong khí quyển còn tồn tại dạng nguyên tử oxy ở trạng thái kích thích O^* . Dạng O^* được tạo thành từ các phản ứng sau:



O^* bức xạ ra ánh sáng có các bước sóng 636, 630 và 558 nm (thuộc vùng khả kiến). Bức xạ này là một trong những nguyên nhân gây ra hiện tượng phát sáng của khí quyển (*airglow* – hiện tượng bức xạ liên tục sóng điện từ yếu của khí quyển. Bức xạ này tuy rất yếu ở vùng khả kiến nhưng lại có thành phần hồng ngoại khá mạnh).

Ion oxy O^+ có thể đã được sinh ra trong khí quyển do ánh sáng tử ngoại tác dụng lên oxy nguyên tử:



ion O^+ có mặt rất phổ biến ở một số vùng trong tầng ion. Một số ion khác có chứa oxy là O_2^+ và NO^+ .

Ozon (O_3) được tạo thành trong khí quyển nhờ các phản ứng:

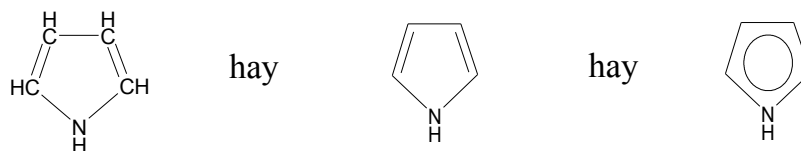


trong đó M là các phân tử khác như N_2 hoặc O_2 đóng vai trò tác nhân hấp thụ năng lượng do phản ứng tạo ozon giải phóng ra. Ozon có mặt nhiều nhất trong khí quyển ở độ cao từ khoảng 15 đến 35 km, nồng độ ozon cực đại trong vùng này có thể đạt đến 10 ppm. Vùng có chứa nhiều ozon này được gọi là *tầng ozon*, có khả năng hấp thụ mạnh bức xạ tử ngoại vùng 220–330 nm, bảo vệ sự sống trên Trái đất.

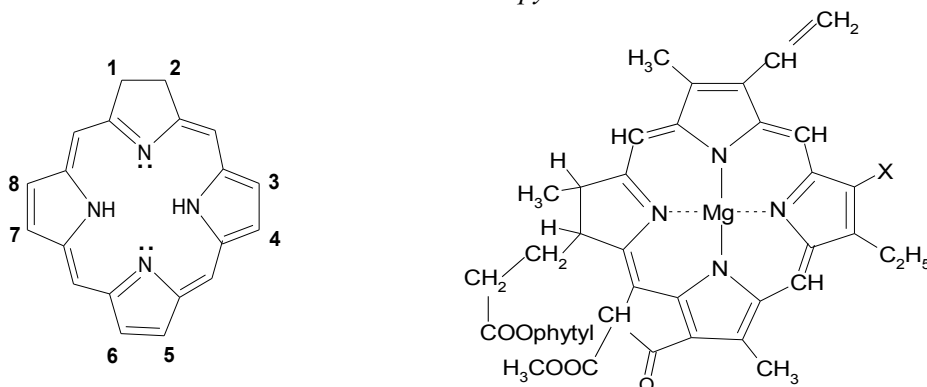
Phân đọc thêm: Quá trình quang hợp và sự tạo thành các hợp chất của cacbon

Cho đến nay cơ chế của quá trình quang hợp vẫn chưa được giải thích một cách hoàn chỉnh. Song người ta đã biết nhiều chuyển hóa quan trọng trong quá trình này.

Thực vật có chứa một số các phân tử có màu, có khả năng hấp thụ ánh sáng, trong đó phổ biến nhất là chlorophyll a và chlorophyll b.



(a) Các cách biểu diễn khác nhau của cấu trúc pyrrole



(b) Porphyrin: cấu trúc chung, có thể chứa các nhóm thế khác nhau ở các vị trí 1 – 8

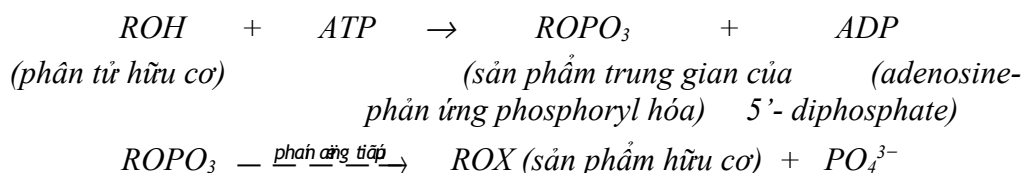
(c) Chlorophyll:

– Chlorophyll a: $X = \text{CH}_3$

– Chlorophyll b: $X = \text{CHO}$ (phytyl = $\text{C}_{19}\text{H}_{39}$)

Hình 2.4. Cấu trúc của (a) pyrrole, (b) một vòng porphyrin, (c) chlorophyll

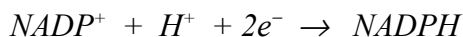
Các liên kết đơn và liên kết đôi luân phiên xen kẽ, được gọi là hệ nối đôi liên hợp, có các điện tử dễ bị kích thích. Người ta cho rằng, có hai hệ chất màu trong tế bào có màu lục, mỗi hệ hấp thụ một phần riêng của phổ năng lượng Mặt trời. Một hệ chứa chlorophyll a, hấp thụ ánh sáng đỏ ($\lambda \approx 650 \text{ nm}$, năng lượng $\approx 185 \text{ kJ/mol}$) và bị kích thích. Các điện tử bị kích thích lúc này sẽ chuyển sang các hợp chất khác như NADPH hay ATP (adenosine- 5'- triphosphate). ATP là phân tử có trong các hệ sinh học đóng vai trò tác nhân cung cấp năng lượng các phản ứng cần năng lượng. Đó là một hợp chất rất quan trọng cho quá trình đồng hóa. ATP chuyển nhóm PO_4^{3-} cho một trong các chất hữu cơ tham gia phản ứng. Phản ứng chuyển nhóm photphat này được gọi là phản ứng phosphoryl hóa (phosphorylation) sau:



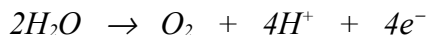
ADP kết hợp với một nhóm photphat tạo thành ATP. Do quá trình gần như quay vòng, nên ATP đóng vai trò như một tác nhân vận chuyển năng lượng. Năng lượng có thể thu được trực tiếp từ quá trình quang hợp hay từ năng lượng hóa học của các hợp chất như cacbonhydrat và chất béo khi chúng bị phân tích để tạo thành ATP.

NADPH tham gia phản ứng với các chất khử để tạo thành nicotinamide adenine dinucleotide photphate và đóng vai trò chất chuyển tải proton và electron:

$NADPH + \text{hợp chất khử} \rightarrow NADP^+ + \text{các sản phẩm oxy hóa}$
NADPH có thể tạo thành từ $NADP^+$ từ phản ứng:

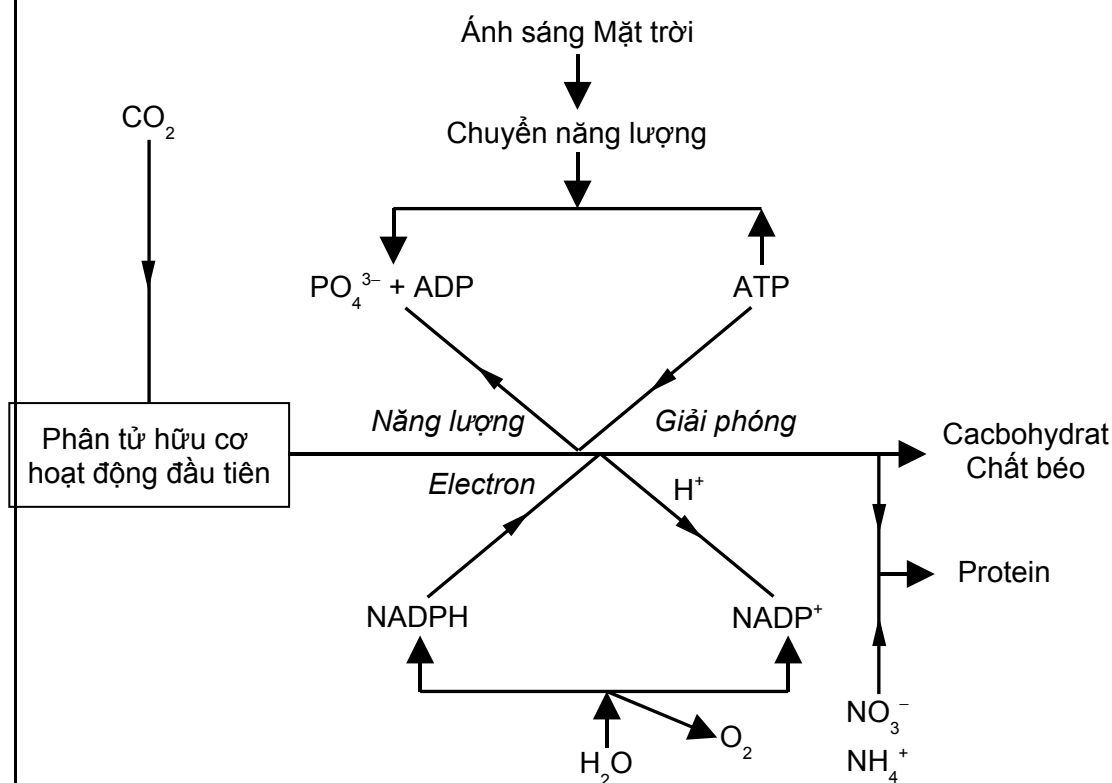


Trong quá trình quang hợp, phân tử nước cung cấp proton và electron, đồng thời giải phóng phân tử oxy:



Sự kết hợp và khử cacbon dioxit để tạo thành các sản phẩm khác nhau của quá trình quang hợp có liên quan đến hàng loạt các phản ứng tuần hoàn liên tục và phức tạp (Hình 2.4). Một phân tử cacbon dioxit kết hợp với một phân tử hữu cơ đã được hoạt hóa, sau đó sản phẩm của phản ứng này bị khử bởi NADPH, rồi tiếp tục tái cấu trúc lại dưới tác dụng của các enzyme để tạo thành cacbohydrat, chất béo hoặc protein. ATP cung cấp năng lượng cho các phản ứng không thuận lợi về mặt năng lượng thông qua phản ứng phosphoryl hóa. Các enzyme tạo điều kiện cho nhiều loại phản ứng khác nhau xảy ra (phản ứng cộng, phản ứng tái cấu trúc hoặc phản ứng phân hủy). Enzyme là các chất xúc tác, chúng làm tăng tốc độ phản ứng, nhưng không bị mất đi sau phản ứng.

Sản phẩm của quá trình quang hợp là một loại sinh vật được gọi là sinh vật quang tự dưỡng (photoautotrophs), loại sinh vật này hấp thụ cacbon dioxit, nước và ánh sáng Mặt trời, tạo ra các phân tử hữu cơ và khí oxy. Sinh vật quang tự dưỡng sử dụng một ít hợp chất hữu cơ để tạo nguồn năng lượng cho nhiều phản ứng xảy ra trong tế bào.



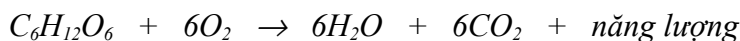
Hình 2.5. Vai trò của ATP và NADPH trong các phản ứng quang hợp [16]

Năng lượng dự trữ dưới dạng các hợp chất hóa học, có thể vận chuyển hoặc giải phóng khi cần, do đó rất thích hợp cho sinh vật vào ban đêm, khi không có ánh sáng Mặt trời, hoặc lúc tạm thời thiếu cacbon dioxit và nước. Quá trình giải phóng năng lượng trong phản ứng sau, được gọi là sự hô hấp hiếu khí, có thể xem đây là quá trình

ngược với quang hợp:



Quá trình hô hấp, cũng như quá trình quang hợp bao gồm hàng loạt các phản ứng phức tạp xảy ra theo nhiều nấc với các chất xúc tác enzyme. Năng lượng giải phóng ra từ phản ứng như phản ứng oxy hóa glucôz không phải được phát ra ngay một lúc, mà được tạo thành từng phần nhỏ, chủ yếu để tái tạo ATP, do đó điều khiển được các phản ứng xảy ra nhiều nấc trong quá trình sống của sinh vật.



Nhiệt tạo thành đã giúp cho quá trình đồng hóa, vì ở nhiệt độ cao hơn thì các phản ứng hóa học xảy ra nhanh hơn một cách đáng kể. Khi nhiệt độ tăng lên 10K thì tốc độ của các phản ứng hữu cơ tăng gấp hai lần. Sự gia tăng tốc độ tạo ra nhiều năng lượng hơn, do đó lại tạo điều kiện cho nhiều phản ứng tiêu thụ năng lượng xảy ra mà không bị thiếu năng lượng. Bằng việc sử dụng có hiệu quả các tính chất truyền nhiệt của các dung dịch nước, các sinh vật có thể kiểm soát môi trường của tế bào và duy trì nhiệt độ của chúng cao hơn nhiệt độ môi trường chung quanh bên ngoài. Điều này đã giúp tạo ra một môi trường bên trong ổn định và có thể tối ưu hóa cho phù hợp với các nhu cầu của cơ thể.

Các dạng sinh vật có khả năng tận dụng triệt để việc sử dụng các hợp chất hóa học và sự hô hấp để cung cấp năng lượng chính là các sinh vật dị dưỡng.

Các sinh vật quang tự dưỡng chuyển hóa năng lượng Mặt trời thành các hợp chất hóa học “có năng lượng cao”. Phần các hợp chất còn thừa không sử dụng hết trong quá trình đồng hóa của sinh vật quang tự dưỡng lại bị các sinh vật dị dưỡng tiêu thụ. Từ đó hình thành chuỗi thức ăn, trong đó sinh vật sản xuất đầu tiên lấy trực tiếp năng lượng Mặt trời, còn các sinh vật tiêu thụ khác nhau thì phụ thuộc vào cả sinh vật sản xuất lẫn các sinh vật tiêu thụ khác trong việc hấp thụ năng lượng. Các sinh vật tiêu thụ sử dụng các phân tử đã được tổng hợp sẵn để phục vụ cho việc phát triển cơ thể, nhu cầu tổng hợp sinh học, các quá trình đồng hóa kiểm soát môi trường bên trong chúng, và hoạt động của cơ bắp.

2.4. Ô nhiễm không khí

Có nhiều nguồn gây ô nhiễm không khí. Có thể chia các nguồn gây ô nhiễm không khí thành hai nhóm:

– **Nguồn tự nhiên:** núi lửa phun các khí SO_2 , H_2S , các sulfua hữu cơ,...; cháy rừng thải vào khí quyển các khí CO , SO_2 , tro bụi...; sấm chớp tạo ra các khí NO_x , HNO_3 ; quá trình phân hủy các cơ thể chết giải phóng ra NH_3 , CH_4 , NO_x , CO_2 ...

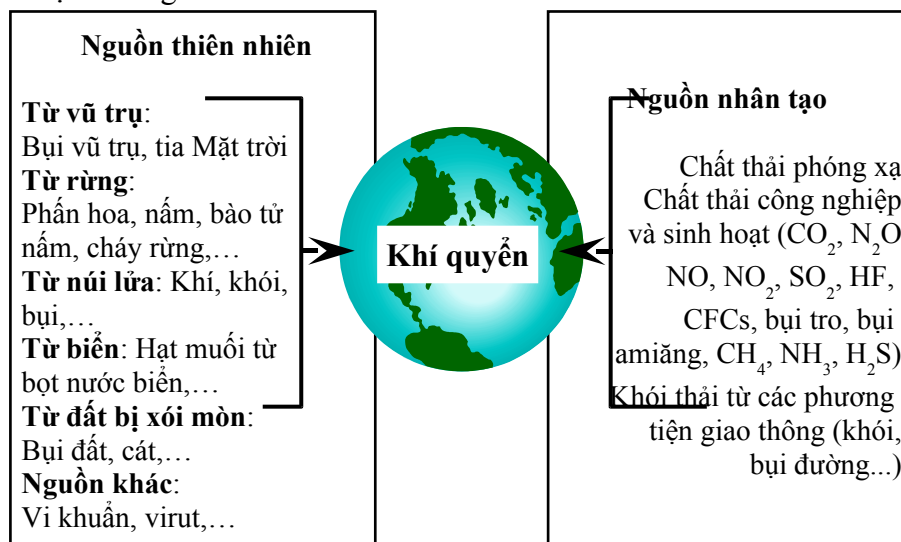
– **Nguồn nhân tạo:** các hoạt động sản xuất và sinh hoạt của con người đã đưa vào khí quyển rất nhiều chất gây ô nhiễm khác nhau.

Các chất gây ô nhiễm không khí được chia thành *chất gây ô nhiễm sơ cấp (primary pollutant)* và *chất gây ô nhiễm thứ cấp (secondary pollutant)*. Chất gây ô nhiễm sơ cấp là các chất thải ra trực tiếp từ các hoạt động của con người hoặc quá trình tự nhiên và gây tác động xấu đến môi trường. Chất gây ô nhiễm thứ cấp chịu các biến đổi hóa học trong môi trường, các sản phẩm của quá trình biến đổi có thể là các chất gây ô nhiễm khác được gọi là chất gây ô nhiễm thứ cấp.

Có 5 chất gây ô nhiễm sơ cấp chính đóng góp hơn 90% vào tình trạng ô nhiễm không khí toàn cầu. Các chất này là:

- Sulfua dioxit, SO_2 ,
- Các oxit của nitơ, NO_x ,
- Cacbon monoxit, CO ,

- Các hydrocacbon, HC,
- Các hạt lơ lửng.



Hình 2.6. Các nguồn gây ô nhiễm khí quyển tự nhiên và nhân tạo

Khi tác động tổng hợp của các chất gây ô nhiễm tăng lên so với tác động riêng lẻ của từng chất thì hiệu ứng này được gọi là *hiệu ứng synergism*. Hiệu ứng ngược lại được gọi là *hiệu ứng antigosism*.

Mặc dù các chất gây ô nhiễm thường xuyên được đưa vào khí quyển, nhưng cho đến nay các chất ô nhiễm này vẫn chỉ tồn tại trong khí quyển dưới dạng vết. Sở dĩ như vậy là do có nhiều quá trình vật lý hay hóa học xảy ra trong tự nhiên đã loại các chất gây ô nhiễm này ra khỏi không khí. Những quá trình đó được gọi là *sink*. Ví dụ khí CO₂ được hấp thụ (hóa học) bởi cây xanh trong quá trình quang hợp, hoặc khí CO₂ cũng bị loại khỏi không khí qua quá trình hòa tan (vật lý) vào nước đại dương. Nhưng các quá trình sink luôn luôn loại các chất khí gây ô nhiễm ra khỏi không khí, trong nhiều trường hợp nó chỉ chuyển từ chất khí gây ô nhiễm này thành một chất khí gây ô nhiễm khác. Ví dụ H₂S bị oxy hóa trong không khí thành SO₂, và vẫn tồn tại trong khí quyển (chất gây ô nhiễm sơ cấp và chất gây ô nhiễm thứ cấp).

Bảng 2.3. Thời gian lưu của một số chất gây ô nhiễm khí quyển [7]

Chất gây ô nhiễm	Thời gian lưu (năm)
N ₂ O	20
CO ₂ , CH ₄	3
CO	0,4
SO ₂	< 0,02*
NO, NO ₂	< 0,01*
NH ₃ , H ₂ S	<0,005*

* Biến động mạnh

Các chất gây ô nhiễm có thời gian lưu ngắn (nhỏ hơn 6 tháng) thường không được phân bố đều trong toàn vùng thấp của khí quyển. Trong chương này chúng ta sẽ lần lượt xem xét một số các chất gây ô nhiễm không khí phổ biến nhất.

2.4.1. Sulfua dioxit (SO₂)

Sulfua dioxit là chất khí có mùi khó chịu, có thể phát hiện được ở nồng độ khoảng 1

ppm. Điều đáng lưu ý là khi nồng độ của khí này vượt trên 3 ppm thì khả năng phát hiện mùi của khứu giác sẽ nhanh chóng bị mất đi.

Nồng độ của SO_2 trong tầng đối lưu biến động từ khoảng 1 ppb ở xa các vùng công nghiệp đến khoảng 2 ppm ở các vùng bị ô nhiễm nặng. Ở khu đô thị và khu công nghiệp nồng độ SO_2 thường vào khoảng 0,1 đến 0,5 ppm, vùng nông thôn (bắc bán cầu) vào khoảng 30 ppb. Hoạt động núi lửa (đóng góp khoảng 67% lượng SO_2 trên toàn cầu) và hoạt động sinh học là nguồn tự nhiên tạo ra SO_2 . Các vi sinh vật thường tham gia quá trình chuyển hóa các chất có chứa lưu huỳnh tạo thành H_2S , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, các chất này sau đó bị oxy hóa nhanh trong không khí tạo thành SO_2 . Các nguồn tự nhiên hằng năm đưa vào khí quyển khoảng $2,3 \times 10^{12}$ mol lưu huỳnh, tạo ra nồng độ nền của SO_2 trong khí quyển nhỏ hơn 1 ppb.

Hằng năm, lượng SO_2 phát sinh do các nguồn nhân tạo tương đương $1,6 \times 10^{12}$ mol lưu huỳnh. SO_2 sinh ra do đốt nhiên liệu hóa thạch có chứa lưu huỳnh, chủ yếu là than đá để sản xuất điện, luyện quặng sulfua kim loại...

Do có thời gian lưu thấp, nên SO_2 ít có cơ hội xâm nhập vào tầng bình lưu. Tuy nhiên, một số hiện tượng tự nhiên, như núi lửa, đã đưa một lượng khí này vào tầng bình lưu. Ở tầng này SO_2 sẽ bị oxy hóa tạo thành các hạt H_2SO_4 , đây được xem là quá trình tự nhiên làm suy giảm tầng ozon.

Do lượng SO_2 được phát thải không đều (khoảng hơn 90% nguồn thải ở Bắc Mỹ, châu Âu, Ấn Độ, Cực Đông) và thời gian lưu ngắn trong khí quyển, nên ô nhiễm khí SO_2 thường chỉ xảy ra ở từng khu vực mà không mang tính toàn cầu.

Có hai quá trình sink chính của SO_2 trong tầng đối lưu: hấp thụ lên các bề mặt khô hoặc ướt (*dry deposition*) và bị oxy hóa trong khí quyển thành SO_3 hay H_2SO_4 . Các chất ô nhiễm thứ cấp này tạo ra mưa axit (*wet deposition*). Do đó, SO_2 có thời gian lưu trong tầng đối lưu rất thấp (Bảng 2.3).

BẢNG 2.4. Một số ảnh hưởng của SO_2 đối với con người [7]

Nồng độ (ppm)	Thời gian tiếp xúc	Ảnh hưởng
0,03 – 0,5	liên tục	Viêm cuống phổi
0,3 – 1	20 giây	Thay đổi hoạt động của não
0,5 – 1,4	1 phút	Ngửi thấy mùi
0,3 – 1,5	15 phút	Tăng độ nhạy thị giác
1 – 5	30 phút	Ngạt thở, mất khả năng khứu giác
1,6 – 5	> 6 giờ	Co đường hô hấp (khí quản, phổi)
5 – 20	> 6 giờ	Tổn thương phổi có thể hồi phục
>20	> 6 giờ	Phù phổi nước, tê liệt, chết

SO_2 là chất khí độc với động vật, nó có khả năng gây kích thích đường hô hấp, khó thở, đau khí quản và bệnh phổi mạn tính. Tiếp xúc với không khí bị ô nhiễm SO_2 nặng trong thời gian ngắn cũng đã có thể gây hại cho sức khỏe. SO_2 thường có mặt đồng thời với một số các tác nhân gây ô nhiễm không khí khác, và thường có xu hướng gây ra hiệu ứng tương tác synergism với các chất gây ô nhiễm khác. Người ta thấy rằng, khi có mặt các hạt bụi lơ lửng, thì tỷ lệ mắc bệnh đường hô hấp do không khí bị ô nhiễm SO_2 tăng lên, ngay cả khi nồng độ của SO_2 chỉ vào khoảng 30 ppb.

SO_2 cũng gây hại lên thực vật, mức độ nhạy cảm của các loại cây khác nhau với khí này thường là khác nhau. Trong trường hợp tiếp xúc với không khí bị ô nhiễm nặng SO_2 , lá cây có thể bị bạc màu và chết, nhẹ hơn có thể gây chậm phát triển mà không gây tổn thương

cụ thể. Người ta đã thấy có sự suy giảm tốc độ phát triển của các đồng cỏ, ngay ở nồng độ SO_2 thấp khoảng 60 ppb.

Mặt khác, SO_2 cũng mang lại một số lợi ích, nó cung cấp dinh dưỡng cho thực vật, là nguồn nguyên tố vi lượng lưu huỳnh của thực vật. Người ta thấy rằng, thông thường ở gần các vùng công nghiệp thì đất trồng không cần bón phân sulfat, ngay cả khi canh tác liên tục quanh năm.

Hiện nay có 4 hướng chủ yếu để hạn chế phát thải SO_2 :

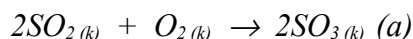
- Xử lý loại SO_2 khỏi khí thải;
- Loại lưu huỳnh khỏi nhiên liệu trước khi đốt;
- Sử dụng loại nhiên liệu chứa ít lưu huỳnh;
- Thay thế việc đốt nhiên liệu bằng các nguồn năng lượng khác.

Phân đọc thêm: Quá trình oxy hóa SO_2 trong tầng đối lưu

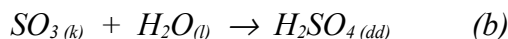
Trong tầng đối lưu, SO_2 bị oxy hóa một cách nhanh chóng tạo thành các chất gây ô nhiễm thứ cấp rất nguy hiểm là H_2SO_4 và SO_3 . Quá trình oxy hóa này rất phức tạp và hiện nay bản chất hóa học chi tiết của nó vẫn đang còn gây nhiều tranh cãi, nhưng các nhà hóa học đã phát hiện được ba nhóm cơ chế khác nhau liên quan đến quá trình này. Một trong số các cơ chế đã nêu là cơ chế oxy hóa dị thể, hai cơ chế còn lại là cơ chế oxy hóa đồng thể (oxy hóa trong pha khí và oxy hóa trong pha lỏng).

– Oxy hóa dị thể:

Phản ứng oxy hóa SO_2 trong pha khí:



khi có mặt nước sẽ xảy ra phản ứng sau:

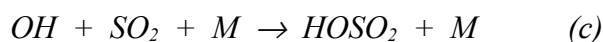


trong điều kiện không khí khô và sạch, ở nhiệt độ thường của tầng đối lưu, phản ứng (a) xảy ra rất chậm, do đó đóng góp không đáng kể vào quá trình oxy hóa SO_2 . Bề mặt các hạt bụi trong không khí như hạt tro bay, muội than, ... có thể xúc tác cho phản ứng oxy hóa này. Hơi ẩm trong không khí tạo thành một lớp màng mỏng bao bọc quanh bề mặt của các hạt bụi có thể làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa nói trên. Lớp màng nước mỏng này tạo điều kiện cho phản ứng (b) xảy ra, đồng thời hòa tan lớp sulfat tạo thành, ngăn cản tình trạng làm bão hòa các trung tâm xúc tác trên bề mặt.

Quá trình này có thể xảy ra đáng kể gần các nguồn phát thải, nơi mật độ các hạt bụi trong không khí rất cao.

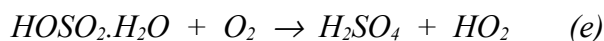
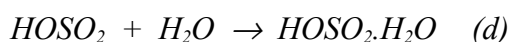
– Oxy hóa đồng thể trong pha khí:

Phản ứng oxy hóa SO_2 trong pha khí đáng lưu ý nhất là phản ứng của gốc tự do hydroxyl (OH). Phản ứng đầu tiên tạo ra gốc HOSO_2 :



(M là cấu tử thứ 3 (phân tử hay bề mặt chất rắn) cần có mặt để hấp thụ năng lượng thoát ra khi tạo thành liên kết mới, làm bền hóa sản phẩm).

Sau đó, HOSO_2 bị oxy hóa tiếp tạo thành H_2SO_4 . Cơ chế của phản ứng này chưa được biết đầy đủ, có thể đã có các phản ứng sau xảy ra:

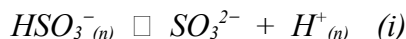
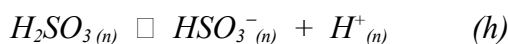


trong không khí bị ô nhiễm, HO_2 có thể phản ứng với NO tái tạo gốc OH, do đó làm quá trình tiếp diễn mãi:

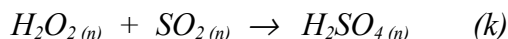


– Oxy hóa đồng thể trong pha nước:

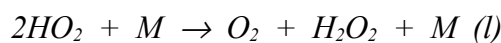
SO_2 bị oxy hóa nhanh trong nước. Trong nước, cân bằng sau sẽ được thiết lập:



Một số chất oxy hóa có mặt trong tầng đối lưu có thể chuyển lưu huỳnh (IV) thành axit sulfuric với tốc độ khá nhanh. Các chất oxy hóa đó là O_3 , H_2O_2 , NO_2 . Ví dụ đối với H_2O_2 , phản ứng xảy ra như sau:



muối sắt và các kim loại chuyển tiếp có nhiều mức oxy hóa xúc tác cho phản ứng này. H_2O_2 sử dụng cho phản ứng này có thể xuất phát từ không khí hòa tan vào nước hay tự sinh ra trong nước do phản ứng tự phân tích của HO_2 :



Cho đến nay, người ta chưa biết được trong điều kiện không khí như thế nào thì quá trình nào trong số 3 quá trình trên sẽ chiếm ưu thế.

2.4.2. Các oxit của nitơ

N_2O , NO và NO_2 được xem là các chất ô nhiễm sơ cấp đáng lưu ý.

• Nitơ oxit (N_2O)

N_2O là chất khí không màu, ít hoạt động hóa học.

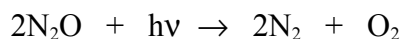
N_2O có thể tìm thấy khắp mọi nơi trong tầng đối lưu, nồng độ trung bình vào khoảng 0,3 ppm, hằng năm tăng thêm khoảng 0,2%.

Nguồn phát sinh N_2O chủ yếu có thể là quá trình denitrat hóa của một số vi sinh vật trong điều kiện thiếu oxy dưới đất hoặc nước. Hiện tượng này càng đáng lưu ý hơn do việc sử dụng ngày càng nhiều các loại phân bón nhân tạo có chứa nitơ, đặc biệt đối với loại đất có chứa nhiều chất hữu cơ và có chế độ thông khí không ổn định. N_2O có thể còn là sản phẩm phụ của quá trình nitrat hóa chưa hoàn toàn NH_3 , NH_4^+ .

Một phần nhỏ khí này có thể sinh ra khi đốt nhiên liệu hóa thạch.

Do ít hoạt động hóa học, nên N_2O có thời gian lưu trong tầng đối lưu khá lớn (khoảng 20 năm) và đồng thời phân bố khắp mọi nơi trong tầng này.

Do có thời gian lưu lớn trong tầng đối lưu, nên khí nitơ oxit có đủ thời gian để xâm nhập vào đỉnh tầng đối lưu rồi vào tầng bình lưu, ở đây N_2O bị phân hủy hoặc chuyển hóa:



(O^* là nguyên tử oxy ở trạng thái kích thích có hoạt tính cao được tạo thành do sự phân hủy ozon bởi tia tử ngoại).

Do các quá trình nêu trên, tầng bình lưu và các phản ứng hóa học xảy ra ở đó được xem là sink của nitơ oxit.

Ảnh hưởng về mặt môi trường của sự gia tăng nồng độ nitơ oxit trong khí quyển chưa được biết rõ ràng. N_2O là loại “khí nhà kính”, do đó nó có thể đã đóng góp vào quá trình làm nóng toàn cầu. Ngoài ra, khi xâm nhập vào tầng bình lưu thì N_2O sẽ chuyển thành NO , sau đó tham gia vào các phản ứng có ảnh hưởng đến nồng độ ozon của tầng này.

• Nitric oxit và nitơ dioxit (NO , NO_2)

NO và NO₂ thường được viết tắt là NO_x.

NO là chất khí không màu. NO₂ là chất khí có màu nâu vàng. Cả hai khí này đều có hoạt tính hóa học cao. Khí NO dễ dàng bị oxy hóa thành NO₂. Do có hoạt tính hóa học cao, nên thời gian lưu của NO_x trong tầng đối lưu rất ngắn (Bảng 2.3). Cũng vì các lý do trên, nồng độ NO_x trong tầng này biến động mạnh. Nồng độ của NO₂ dao động trong khoảng từ 1 ppb đến 0,5 ppm trong khoảng thời gian ô nhiễm cao điểm ở vùng đô thị. Phụ thuộc vào ánh nắng Mặt trời và mật độ giao thông, nồng độ NO_x trong khu vực đô thị thường thay đổi theo kiểu như sau :

- Trước khi có ánh sáng Mặt trời, nồng độ NO và NO₂ tương đối ổn định và hơi cao hơn nồng độ cực tiểu hàng ngày một ít.

- Vào khoảng 6 đến 8 giờ sáng, mật độ xe cộ tham gia giao thông tăng dần lên, nồng độ NO tăng lên và đạt cực đại.

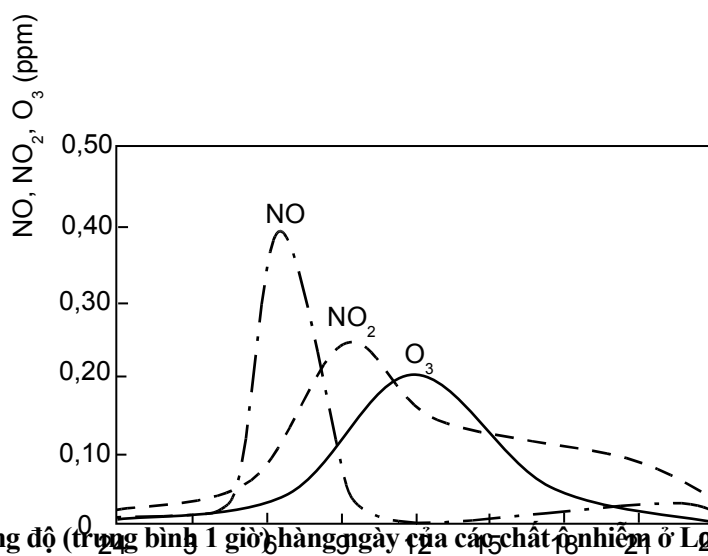
- Vào khoảng giữa buổi sáng (9–10 giờ), nồng độ NO₂ tăng cùng với sự gia tăng lượng bức xạ UV, do NO bị chuyển thành NO₂.

- Khi nồng độ NO giảm xuống dưới 0,1 ppm thì bắt đầu có sự tích tụ O₃.

- Vào chiều tối (17–20 giờ), nồng độ NO tiếp tục tăng trở lại do lượng giao thông tăng trở lại vào thời gian này.

- Ozon tích lũy ban ngày sẽ phản ứng với NO vào ban đêm, làm nồng độ NO₂ tăng nhẹ, trong lúc đó nồng độ ozon giảm.

Ở các thành phố lớn có mật độ giao thông cao, nồng độ cực đại của NO và NO₂ trong không khí tương ứng là 1–2 và 0,5 ppm.



Hình 2.7. Nồng độ (trung bình 1 giờ) hàng ngày của các chất ô nhiễm ở Los Angeles, USA [8]

NO có thể được tạo thành từ 2 nguồn tự nhiên và nhân tạo.

- *Nguồn tự nhiên*: là quá trình cháy của sinh khối (cháy rừng), sấm chớp, oxy hóa NH₃, hoặc do các quá trình kỵ khí xảy ra dưới đất (đối với NO).

- *Nguồn nhân tạo*: đốt sinh khối hoặc nhiên liệu hóa thạch.

Lượng NO_x tạo ra từ nguồn thiên nhiên và nguồn nhân tạo hàng năm gần tương đương. Hiện nay, trên quy mô toàn cầu, lượng phát thải NO_x đang gia tăng.

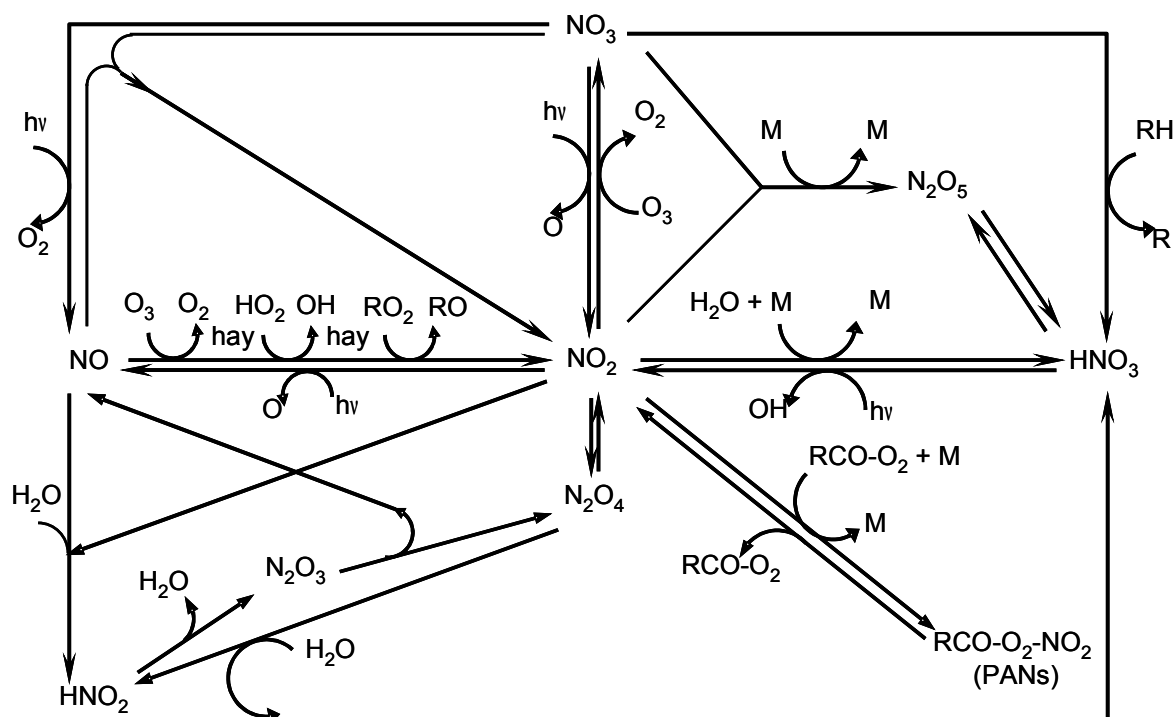
NO_x thường được tạo thành trong quá trình cháy ở nhiệt độ cao. Lúc đó có sự kết hợp trực tiếp nitơ và oxy của không khí:



Ngoài ra, NO còn được tạo thành do quá trình oxy hóa các hợp chất có chứa nitơ trong nhiên liệu. Sau đó, NO có thể bị oxy hóa tạo thành NO₂. Thông thường hầu như trong các nguồn phát thải NO_x, NO đều chiếm hơn 90% lượng NO_x.

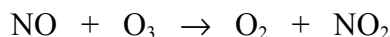
NO_x cũng được tìm thấy trong tầng bình lưu, có thể do quá trình oxy hóa nitơ oxit hoặc do khói thải của các máy bay.

Trong tầng đối lưu, NO_x tham gia nhiều phản ứng hóa học với các tác nhân khác nhau, như O₃, ánh sáng, gốc hydroxyl (OH), hydroperoxyl (HO₂), các phân tử hữu cơ (bao gồm cả các gốc peroxy hữu cơ, RO₂), độ ẩm, các hạt lơ lửng (Hình 2.8). Ngoài các phản ứng hóa học, các quá trình vật lý như ngưng tụ khô và ướt cũng là các quá trình loại NO và NO₂ trong khí quyển. Trong đó, các quá trình hóa học được xem là cơ chế sink chủ yếu của NO_x, còn các quá trình vật lý là sink của PAN (peroxyacyl nitrate), HNO₃ và N₂O₅.

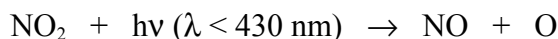


Hình 2.8. Các chuyển hóa hóa học chủ yếu của NO_x trong tầng đối lưu [7]

Ozon trong tầng đối lưu có thể oxy hóa NO thành NO₂:



Đây là phản ứng nhanh, nhưng không xảy ra hoàn toàn. NO được tái tạo một phần đáng kể do NO₂ tham gia phản ứng quang hóa sau:



Nguyên tử oxy tạo thành có thể phản ứng với phân tử oxy để tái tạo ozon:



trong đó, M là cấu tử thứ 3 (có thể là một phân tử hoặc bề mặt rắn) cần thiết để hấp thụ năng lượng giải phóng ra khi tạo liên kết mới, làm bền hóa sản phẩm phản ứng.

Mặc dầu bản thân NO_x đã là các chất gây ô nhiễm, nhưng các ảnh hưởng chính thường gây ra do các chất gây ô nhiễm thứ cấp được tạo ra từ NO_x. Trong tầng đối lưu NO_x bị oxy hóa thành axit nitric, tạo ra mưa axit. NO_x là điều kiện cần để tạo ra sương khói quang hóa (*photochemical smog*).

Trong tầng bình lưu, NO_x tham gia vào các quá trình hóa học làm ảnh hưởng đến nồng độ ozon trong vùng này.

Các biện pháp giảm thiểu ô nhiễm NO_x :

- Sử dụng chất xúc tác để chuyển hóa NO_x trong khí thải động cơ xe máy.
- Sử dụng quá trình “đốt 2 giai đoạn” có thể giảm đến 90% lượng NO_x trong khí thải các nhà máy phát điện (thông thường các nhà máy này có khí thải chứa NO_x từ 50 đến 1000 ppm):

Giai đoạn 1: nhiên liệu (than đá / dầu / khí đốt) được đốt ở nhiệt độ khá cao, trong điều kiện thiếu oxy so với tính toán theo lý thuyết (90–95% theo tính toán) nhờ vậy hạn chế được lượng NO tạo thành do thiếu oxy.

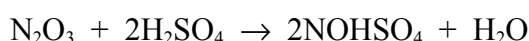
Giai đoạn 2: quá trình đốt nhiên liệu được hoàn tất ở nhiệt độ tương đối thấp với lượng dư không khí. Trong điều kiện này NO không được tạo thành.

– NO_x trong khí thải nhà máy có thể xử lý bằng cách sục khí thải qua dung dịch H_2SO_4 hay dung dịch chứa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Lúc đó ngoài NO_x , SO_2 cũng bị loại khỏi khí thải:

1. Khí thải và NO_2 được dẫn vào bộ phận oxy hóa:



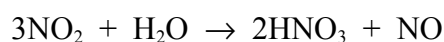
2. NO và NO_2 phản ứng với nhau tạo thành N_2O_3 , khí thải được sục vào bể chứa H_2SO_4 . Khí thải sau khi đã xử lý được thải vào không khí:



3. Sản phẩm của phản ứng trong bể sục được phân hủy trong hệ thống phân hủy tái tạo lại H_2SO_4 :



4. NO_2 tạo thành HNO_3 trong bể phản ứng:



lượng NO_2 và NO thừa được dẫn quay lại bộ phận oxy hóa ban đầu.

2.4.3. Các oxit cacbon

• Cacbon dioxit (CO_2)

Cacbon dioxit là chất khí không màu, hoạt tính hóa học trung bình. CO_2 tan được một phần trong nước tạo ra axit cacbonic (H_2CO_3).

CO_2 có mặt trong tầng đối lưu với nồng độ khoảng 362 ppm (số liệu năm 1993). Hàng năm nồng độ CO_2 gia tăng khoảng 0,5%. CO_2 được xem là chất khí nhà kính làm nhiệt độ toàn cầu tăng lên. Tháng 7 năm 1992, Hội nghị cấp cao về Trái đất tại Rio de Janeiro đã công bố Công ước về sự thay đổi thời tiết, theo đó đến năm 2000 các quốc gia sẽ phải giảm lượng phát thải CO_2 về bằng mức phát thải năm 1990.

Nguồn chính tạo ra CO_2 trong khí quyển là các quá trình hô hấp, phân hủy oxy hóa, đốt nhiên liệu, thoát khí từ đại dương. Việc đốt nhiên liệu hóa thạch hàng năm đưa vào khí quyển khoảng 4×10^{14} mol C, đốt sinh khối (đặc biệt là đốt phá rừng) hàng năm đóng góp $1,7 \times 10^{14}$ mol C.

Quá trình quang hợp và đại dương (độ tan của CO_2 trong nước biển nhiều hơn độ tan trong nước ngọt khoảng 200 lần) là các sink quan trọng nhất của CO_2 .

Đốt rừng làm gia tăng lượng CO_2 trong khí quyển đồng thời còn làm giảm quá trình sink của CO_2 do quang hợp.

CO_2 được xem là chất khí nhà kính đáng quan tâm nhất. Tuy vậy, cho đến nay, mỗi

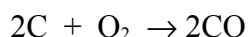
quan hệ giữa nhiệt độ toàn cầu và hàm lượng CO₂ vẫn chưa được giải thích rõ ràng. Hiện tượng ấm lên toàn cầu có thể dẫn đến nhiều hệ quả tiếp theo. Ví dụ, tăng nhiệt độ sẽ làm giảm độ tan của CO₂ trong nước biển, làm tăng quá trình thoát khí CO₂ từ đại dương; tuy vậy lúc này quá trình quang hợp cũng tăng làm giảm bớt lượng CO₂.

Giảm sử dụng nhiên liệu hóa thạch có thể giảm được lượng CO₂ phát thải.

• *Cacbon monoxit (CO)*

CO (ở nhiệt độ < -192°C) là một chất khí không màu, không mùi và không vị. CO không tan trong nước. Các phản ứng tạo thành CO chính là:

– Đốt cháy nhiên liệu hay hợp chất có chứa cacbon:



– Phản ứng giữa CO₂ với vật liệu chứa cacbon ở nhiệt độ cao:



– Phản ứng phân tích CO₂ ở nhiệt độ cao:

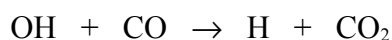


Nồng độ nền của CO trong khí quyển thường nhỏ hơn 0,1 ppm. Nồng độ CO có thể tăng lên 2 – 20 ppm ở các vùng đô thị. Trong một số trường hợp đặc biệt, như ở các đường giao thông chật hẹp, kém thông khí (đường hầm), nồng độ CO có thể tăng đến trên 100 ppm.

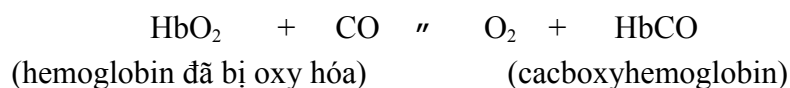
Thời gian lưu của CO trong không khí khá ngắn (khoảng 0,4 năm), do đó có sự biến động nồng độ CO theo thời gian và không gian trong khí quyển, ví dụ Bắc bán cầu bị ô nhiễm CO nhiều hơn Nam bán cầu.

CO được tạo thành do các quá trình sinh học (trong đất liền và ngoài đại dương), ngoài ra nó còn là sản phẩm của quá trình oxy hóa các hợp chất hydrocacbon trong khí quyển và quá trình đốt cháy không hoàn toàn nhiên liệu hóa thạch hoặc sinh khối. Các nguồn tự nhiên đóng góp một lượng CO vào khí quyển tương đương $1,8 \times 10^{13}$ mol C hàng năm, trong lúc đó các nguồn thải nhân tạo đưa vào khí quyển khoảng $2,7 \times 10^{13}$ mol C mỗi năm, và lượng này ngày càng gia tăng.

Trong tầng đối lưu các quá trình sink chủ yếu của CO là: di chuyển lên tầng bình lưu (sau đó bị oxy hóa); hấp thụ vào đất và thực vật (có khoảng 16 vi khuẩn trong đất có khả năng hấp thụ CO từ không khí); bị oxy hóa bởi gốc hydroxyl (phản ứng này được xem là cơ chế sink chủ yếu của gốc hydroxyl, trong không khí không bị ô nhiễm khoảng 70% gốc OH phản ứng với CO, phần còn lại sẽ phản ứng với CH₄):



Nồng độ cao của CO trong không khí gây tác hại đến sức khỏe con người. CO kết hợp với hemoglobin (Hb) là tác nhân vận chuyển oxy của máu:



làm thiếu oxy cho quá trình hô hấp, ảnh hưởng đến hành vi, hoạt động (do đó ở những khu vực bị ô nhiễm nặng thì tai nạn giao thông thường xảy ra), và có thể gây tử vong.

Ngoài tác hại đã nêu trên đối với người và động vật, khí CO còn được xem là một khí nhà kính đóng góp vào quá trình làm ấm lên toàn cầu.

Sự gia tăng nồng độ CO trong khí quyển làm giảm nồng độ gốc hydroxyl do phản ứng xảy ra giữa các tác nhân này, vì vậy làm giảm tác dụng loại trừ các chất ô nhiễm khác của gốc hydroxyl. Đây chính là tác hại của CO đang được các nhà khoa học quan tâm nhiều nhất.

Hơn 74% lượng CO phát thải từ các nguồn nhân tạo là từ hoạt động giao thông vận tải, mà trong đó chủ yếu là do các động cơ đốt trong dầu gasolin. Vì vậy, các giải pháp giảm

thiếu ô nhiễm tập trung chủ yếu vào việc cải thiện động cơ xe máy.

2.4.4. Hydrocacbon

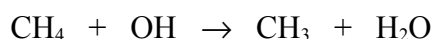
2.4.4.1. Mêtan (CH_4)

Mêtan được tạo thành trong khí quyển do nguồn tự nhiên và nhân tạo. Hàng năm một lượng mêtan tương đương từ $8,6 \times 10^{12}$ đến $2,9 \times 10^{13}$ mol C được đưa vào khí quyển chủ yếu do hoạt động của vi sinh vật kỵ khí. Hoạt động của con người cũng đưa thêm một lượng mêtan tương đương $1,5 \times 10^{13}$ đến $3,6 \times 10^{13}$ mol C /năm vào khí quyển chủ yếu từ việc trồng lúa nước, đốt sinh khối ở nhiệt độ thấp, chăn nuôi gia súc, thải chất thải, khai thác nhiên liệu hóa thạch.

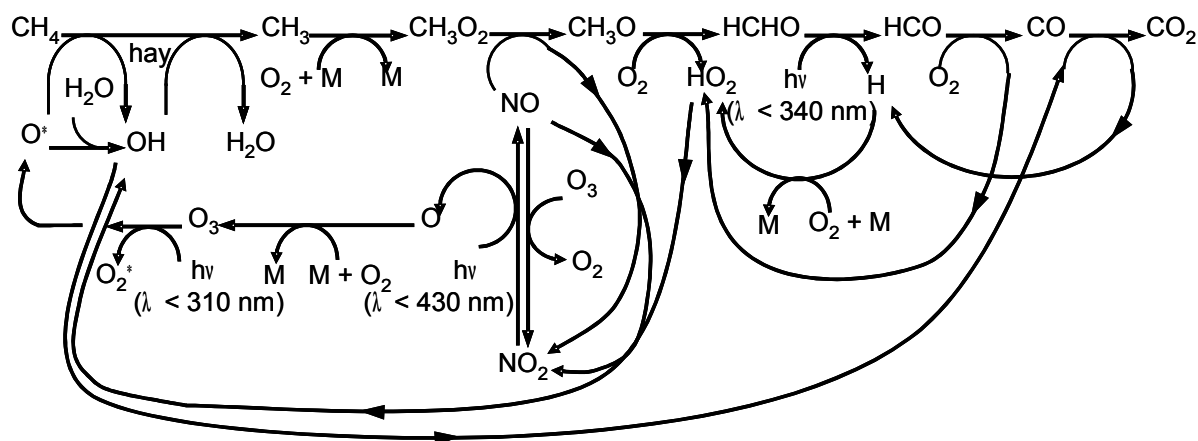
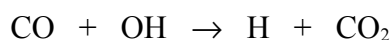
Thời gian lưu của mêtan trong khí quyển khá dài (khoảng 3 năm), do đó mêtan phân bố khắp tầng đối lưu. Nồng độ mêtan hiện nay trong tầng đối lưu vào khoảng 1,75 ppm, tốc độ gia tăng hàng năm là 1 – 2%.

Mêtan là khí nhà kính, nó đóng góp vào sự ấm lên toàn cầu. Sự ấm lên này sau đó lại làm gia tăng nồng độ mêtan do một lượng lớn khí này đang bị giữ trong băng dưới dạng $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 6$) được giải phóng, vì vậy hiệu ứng nhà kính sẽ tiếp diễn ở mức độ cao hơn.

Có 3 cơ chế sink đối với mêtan: 2 – 7% bị đất hấp thụ, 6 – 12% bị chuyển vào tầng bình lưu. Phần mêtan còn lại bị phân hủy trong tầng đối lưu do một chuỗi các phản ứng trong Hình 2.9. Trong số các phản ứng đó quan trọng nhất là phản ứng của mêtan với gốc hydroxyl:



Sự can thiệp của con người đã làm giảm số lượng gốc OH trong không khí do đó làm giảm tốc độ của phản ứng trên. Như đã trình bày trong mục 2.3.3, sự gia tăng nồng độ CO trong tầng đối lưu đã làm giảm khoảng 70% lượng gốc OH theo phản ứng:



Hình 2.9. Các phản ứng oxy hóa mêtan chủ yếu khi có mặt NO_x trong tầng đối lưu vào ban ngày (xảy ra trong cả không khí sạch lẫn không khí bị ô nhiễm) [7]

2.4.4.2. Các hydrocacbon khác mêtan (non-methane hydrocarbons–NMHCs)

Ngoài mêtan, trong khí quyển còn có trên 600 hydrocacbon khác. Một số các quá trình sinh học tạo ra một lượng lớn các hydrocacbon hoạt động, như isopren, α -pinen. Giao thông vận tải và các hoạt động nhân tạo có liên quan đến các dung môi hữu cơ đã bổ sung một lượng lớn hydrocacbon, như benzen, butan, etan, etin, hexan, pentan, propan, toluen vào khí quyển.

Các hydrocacbon khác mêtan cũng được xếp vào loại khí nhà kính. Trong tầng đối

lưu, chúng bị oxy hóa tạo thành nhiều chất gây ô nhiễm thứ cấp, nhiều chất trong số này đóng vai trò quan trọng trong việc tạo thành sương khói quang hóa.

2.4.4.3. Các dẫn xuất halogen của hydrocacbon

Khi một hay nhiều nguyên tử hydro của hydrocacbon bị thay thế bằng những nguyên tử halogen (F, Cl, Br, I) sẽ tạo thành các dẫn xuất halogen. Nhiều hợp chất trong số này rất đáng quan tâm về khía cạnh môi trường.

• Chlorofluorocarbons (CFCs)

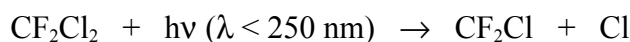
CFCs là các hợp chất bay hơi có từ 1 đến 2 nguyên tử cacbon trong phân tử liên kết với các nguyên tử clo và flo. Các CFC thường gặp là CCl_3F (CFC-11), CCl_2F_2 (CFC-12), $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ (CFC-113), $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ (CFC-114) và C_2ClF_5 (CFC-115).

CFCs là các hợp chất nhân tạo trước đây không có trong tự nhiên. CFCs được sử dụng lần đầu tiên tại Mỹ vào thập niên 1930 để làm tác nhân làm lạnh (hãng Du Pont và General Motors Corporation).

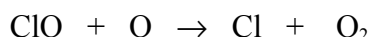
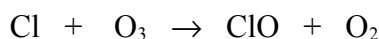
Trong số các CFC thì CFC-11 (CCl_3F) và CFC-12 (CCl_2F_2) được dùng phổ biến nhất. Nồng độ của chúng trong khí quyển lần lượt là 0,280 ppb và 0,484 ppb. Tốc độ gia tăng nồng độ hàng năm vào khoảng 4% (số liệu năm 1992). Các chất này đều là các chất trơ về mặt hóa học, không độc, không cháy, không mùi, nhiệt độ sôi thấp (-30°C) nhưng dễ bị hóa lỏng dưới áp suất, do đó chúng được xem là các chất lý tưởng để làm tác nhân làm lạnh cho tủ lạnh. Từ khi CFCs được phát minh, tủ lạnh trở thành thông dụng (trước đó các tác nhân làm lạnh như SO_2 , NH_3 , đều là các chất độc, nên tủ lạnh chỉ được dùng trong công nghiệp). Ngoài ra, CFCs còn được dùng làm dung môi, chất tạo xốp khi sản xuất đệm, chất đẩy trong các bình xịt khí. Do có ứng dụng trong nhiều lĩnh vực nên sản lượng CFCs trước đây liên tục gia tăng.

Do khá trơ về mặt hóa học, không bị phân hủy trong tầng đối lưu, có thời gian lưu trong khí quyển rất dài (hàng chục, thậm chí hàng trăm năm), nên các CFC phân bố khắp tầng đối lưu và một phần đã thâm nhập vào tầng bình lưu.

Trong tầng bình lưu CFCs bị suy giảm dần dần do bị phân tích dưới tác dụng của ánh sáng, ví dụ:



nguyên tử clo vừa được giải phóng sẽ tham gia xúc tác cho quá trình phân hủy vài phân tử ozon của tầng ozon:



• Các Halon (Halon) và các hydrocacbon brom hóa

Halon là các hợp chất tương tự CFC nhưng có chứa flo, clo và brom. Các halon thường gặp là CBrClF_2 (Halon-1211), CBrF_3 (Halon-1301) và $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$ (Halon-2402). Cũng như CFC, halon là các hợp chất có nguồn gốc nhân tạo. Halon được dùng vào mục đích cứu hỏa, đặc biệt đối với những vụ cháy không thể dập bằng nước.

Các hợp chất hydrocacbon brom hóa như bromometan (CH_3Br) được dùng để diệt nấm, chủ yếu lại có nguồn gốc tự nhiên.

Các hợp chất này đều bị phân tích dưới tác dụng của ánh sáng trong tầng bình lưu, giải phóng ra nguyên tử brom. Sự có mặt của các nguyên tử brom, ngay cả ở nồng độ rất nhỏ ($\approx 0,02$ ppb) đã có thể làm tăng 20% tốc độ phân hủy ozon của nguyên tử clo. Mặt khác, bản thân brom cũng có khả năng phân hủy ozon mạnh hơn so với clo.

May mắn là nồng độ các hợp chất loại này trong khí quyển tuy đang tăng, nhưng vẫn còn khá thấp (CF_2ClBr : $1,7 \times 10^{-3}$ ppb; CF_3Br : $2,0 \times 10^{-3}$ ppb; CH_3Br : 0,013 ppb).

Phân đọc thêm: Cách gọi tên các CFC và halon

Để biết thành phần của CFC, lấy phần số của tên thương phẩm của CFC cộng thêm 90. Tổng số là con số có ba chữ số đại diện cho số nguyên tử cacbon, hydro và flo trong phân tử. Còn lại là các nguyên tử clo.

Ví dụ: đối với CFC-11: $11 + 90 = 101$, vì vậy, có 1 nguyên tử cacbon, 0 nguyên tử hydro, và 1 nguyên tử flo trong phân tử CFC-11. Do cacbon có hóa trị là 4, nên số nguyên tử clo có trong phân tử sẽ là 3. Vậy công thức hóa học của CFC-11 là CCl_3F .

Halon thường được biểu diễn bằng các mã có 4 con số với chữ H (đại diện cho halon) đi đầu, ví dụ H1211. Các con số này đại diện cho số nguyên tử cacbon, flo, clo và brom trong phân tử (H1211: CF_2ClBr).

Do tác hại của CFCs, halon và các hợp chất liên quan, nên để bảo vệ cho tầng ozon, Công ước Montreal (1987) đã quyết định hạn chế sử dụng và sản xuất các hợp chất này.

Hợp chất được đề xuất thay thế cho CFCs là các hydrocloroflorocacbon (HCFCs) có chứa các nguyên tử hydro trong phân tử, các hợp chất này dễ bị phân hủy trong tầng đối lưu, do đó chỉ một phần nhỏ thâm nhập được vào tầng bình lưu.

Ví dụ: CH_2FCF_3 (HFC-134a): là chất thay thế cho CFC-12 dùng trong máy điều hòa không khí của xe hơi và tủ lạnh gia đình; CHCl_2CF_3 (HCFC-123) và $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFC-141b): là chất thay thế cho CFC-11 trong quá trình sản xuất đệm xốp; CHClF_2 (HCFC-22): dùng cho máy điều hòa không khí và sản xuất hộp đựng thức ăn bằng nhựa xốp.

Không như trường hợp CFC, việc tìm kiếm hợp chất thay thế halon gặp nhiều khó khăn. Ngày nay, một lượng lớn halon vẫn đang còn được sử dụng vào mục đích cứu hỏa.

Điều đáng lo ngại là do khá bền vững trong tầng đối lưu, nên ngay cả khi đã hạn chế, thậm chí cấm hẳn việc sản xuất, sử dụng, thì cũng phải đến thế kỷ 22, nồng độ của các CFC, halon, và các hợp chất liên quan trong khí quyển mới giảm lại còn bằng mức nồng độ năm 1960.

• **Các hợp chất hydrocacbon clo hóa không có chứa flo (CCl_4 , CH_3CCl_3 ...)**

Các hợp chất hydrocacbon clo hóa không có chứa flo cũng bị phân tích trong tầng bình lưu dưới tác dụng của ánh sáng giải phóng clo nguyên tử làm suy giảm tầng ozon.

Phân đọc thêm: Công ước Montreal về các chất làm suy giảm tầng ozon

Công ước quốc tế này được ký kết năm 1987, bắt đầu thực thi vào tháng 1 năm 1989. Vào năm 1990 được bổ sung sửa chữa, bản sửa chữa này có hiệu lực thi hành vào tháng 8 năm 1992. Ở thời điểm đó đã có 76 quốc gia phê chuẩn công ước 1987 và 20 quốc gia phê chuẩn công ước bổ sung sửa chữa.

Bản công ước 1987 quy định hạn chế mức sử dụng và sản xuất các CFC 11, 12, 113, 114, 115, các halon 1211, 1301 và 2402 ở mức năm 1986. Dự kiến đạt được mức hạn chế này vào năm 1990 với CFCs và 2005 với các halon. Cam kết giảm mức sản xuất và tiêu thụ CFCs còn 80% mức 1986 vào năm 1993, 50% vào năm 2000. Các nước đang phát triển được gia hạn thêm 10 năm cho các mức đặt ra.

Bản sửa chữa bổ sung năm 1990 nhấn mạnh cam kết các CFC nêu trên phải được cắt giảm 50% vào 1995, 85% năm 1997 và 100% năm 2000. Các hợp chất CFC halogen hóa hoàn toàn khác được cắt giảm 20% vào năm 1993, 85% năm 1997 và 100% năm 2000. Các halon nêu trên được cắt giảm 50% vào năm 1995 (trừ trường hợp rất cần thiết) và 100% năm 2000. Lượng phát thải cacbon tetraclorea (CCl_4) phải được cắt 85% vào năm 1995 và 100% vào năm 2000. Lượng phát thải metyl cloroform (CH_3CCl_3) được giữ hạn chế vào năm 1993, giảm 30% năm 1995, 70% năm 2000 và 100% năm 2005.

2.4.5. Các hạt lơ lửng trong tầng đối lưu

Các hạt lơ lửng trong tầng đối lưu xuất phát từ nhiều nguồn khác nhau.

Các hạt lơ lửng nguồn gốc tự nhiên bao gồm hạt bụi đất, hạt nước biển, phấn hoa, bào tử, tro bụi núi lửa, khói do sinh khối cháy. Các hoạt động của con người có thể làm gia tăng lượng một số loại hạt lơ lửng nguồn gốc tự nhiên, ví dụ canh tác kém có thể gây xói mòn đất tạo nhiều bụi hơn.

Một số loại hạt lơ lửng có nguồn gốc nhân tạo, quan trọng nhất trong số này là hạt xuất phát từ việc đốt nhiên liệu hóa thạch và đốt sinh khối. Các hạt loại này thường có kích thước rất nhỏ ($\approx 2,5 \mu\text{m}$), do đó thường khó lắng xuống mà chỉ có thể bị rửa trôi theo nước mưa, tuyết,...(ngưng tụ ướt) hay bám vào các bề mặt trong quá trình di chuyển (ngưng tụ khô).

Lượng hạt lơ lửng trong khí quyển tầng không ngừng trong thế kỷ 20, tuy nhiên hiện nay trên phạm vi toàn cầu, lượng hạt lơ lửng phát thải đang có xu hướng giảm (trên $6,0 \times 10^{13}$ gam/năm vào năm 1970 còn $5,7 \times 10^{13}$ gam/năm vào năm 1990).

Sự gia tăng nồng độ các hạt lơ lửng trong khí quyển đã gây ra một số vấn đề cần lưu ý về mặt môi trường. Với diện tích bề mặt riêng lớn, các hạt lơ lửng có thể tạo điều kiện làm tăng tốc độ các phản ứng hóa học trong không khí, ví dụ phản ứng oxy hóa lưu huỳnh dioxide thành lưu huỳnh trioxide.

Các hạt lơ lửng có kích thước bé có thể tán xạ ánh sáng, dẫn đến các thay đổi phức tạp về khí hậu. Ảnh hưởng của sự gia tăng nồng độ các hạt lơ lửng đến sự thay đổi nhiệt độ trung bình toàn cầu cho đến nay vẫn còn chưa rõ ràng.

Phơi nhiễm trong thời gian dài với các hạt lơ lửng kích thước bé có thể gây bệnh phổi như bệnh thũng phổi, bệnh bụi phổi silic, thậm chí có thể gây ung thư (bụi amiăng, bụi kim loại Be...).

Các hạt có trong khói đốt nhiên liệu có khả năng làm tăng tác hại của các chất ô nhiễm khác. Một số loại hạt khác mang các chất độc, trong số đó đáng quan tâm là các hạt muối than, hạt hợp chất chì, tro bay...

2.4.5.1. Muội than (soot)

Muội than là các hạt nhỏ màu đen, được tạo thành trong quá trình đốt cháy không hoàn toàn nhiên liệu hóa thạch hoặc sinh khối. Nó là dạng cacbon không tinh khiết kết hợp với nhiều hợp chất hữu cơ, trong đó có các hợp chất đa vòng (PAHs: *polycyclic aromatic hydrocarbons*) như pyren, benzopyren. Đây là các chất được xếp vào loại chất có khả năng gây ung thư.

Hiệu suất tạo thành muội than khi đốt nhiên liệu phụ thuộc vào loại nhiên liệu và chế độ đốt. Ví dụ, động cơ đốt xăng theo nguyên tắc chớp cháy (*spark-ignition*, động cơ Otto) chỉ tạo ra 0,1 g C/kg nhiên liệu, trong lúc đó động cơ Diesel theo nguyên tắc nén cháy (*compression ignition*) lại tạo ra đến 3 g C/kg nhiên liệu. Tuy nhiên, do hiệu quả sử dụng năng lượng tốt hơn, nên càng ngày động cơ Diesel càng trở nên phổ biến, dẫn đến nguy cơ tăng lượng hạt muội than trong khí quyển.



Hình 2.10. (a) pyren; (b): benzopyren

2.4.5.2. Các hạt hợp chất chì

Trên 90% chì trong khí quyển có nguồn gốc từ hoạt động nhân tạo. Có thể tìm thấy chì trong khí quyển ở nhiều nơi khác nhau, song ở vùng đô thị đặc biệt là nơi gần các xa lộ, nồng độ chì trong khí quyển thường rất cao.

Tetraankyl chì, thường là $Pb(C_2H_5)_4$, được đưa vào nhiên liệu động cơ Otto để làm tăng chỉ số octan. Để tránh tích tụ chì trong động cơ, người ta thêm $C_2H_4Br_2$ hay $C_2H_4Cl_2$ vào nhiên liệu pha chì. Các chất phụ gia này giúp tạo thành $PbBr_2$, $PbBrCl$ hay $PbCl_2$ thoát ra khỏi động cơ. Các hợp chất này thường được tạo thành ở dạng hạt nhỏ, một nửa trong số này (tính theo khối lượng) có kích thước thô (đường kính trung bình $> 5 \mu m$), một phần ba có kích thước rất bé (đường kính trung bình $< 0,5 \mu m$). Thông thường các hạt lớn sẽ bị sa lắng ngay gần nguồn phát thải, còn các hạt bé có thể bay lơ lửng một thời gian khá dài trong khí quyển và có thể phát tán rất xa.

Việc sử dụng phụ gia chì cho nhiên liệu đã gây ra hai vấn đề cần quan tâm về khía cạnh môi trường. Thứ nhất, chì có trong khói thải đã gây “ngộ độc” hệ xúc tác lắp trong ống xả để giảm phát thải CO , NO_x và các hydrocacbon dẫn đến gia tăng nồng độ các khí này trong khí thải. Thứ hai, các hạt bụi chì gây tác hại cho con người qua đường hô hấp và tiêu hóa (gây kích thích và tê liệt thần kinh).

Hiện nay, nhiều quốc gia đã cấm sử dụng chất phụ gia chì cho nhiên liệu động cơ, nhờ đó nồng độ chì trong khí quyển ở một số vùng đã bắt đầu giảm.

2.4.5.3. Tro bay (fly ash)

Tro bay là các hạt khoáng nhỏ xuất phát từ việc đốt nhiên liệu hóa thạch có hàm lượng tro cao. Thành phần của tro bay thay đổi tùy thuộc vào loại nhiên liệu sử dụng. Nhìn chung tro bay thường chứa SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 , C , Na_2O , SO_2 , CaO , P_2O_5 , MgO , CO_3^{2-} , TiO_2 ,...

2.4.5.4. Amiăng (asbestos)

Amiăng là tên gọi của một nhóm các khoáng silicat có dạng sợi, đặc biệt là các khoáng thuộc nhóm xecpentin, công thức gần đúng là $Mg_3P(Si_2O_5)(OH)_4$. Do có khả năng chịu lực căng, dẻo và không cháy, nên trước đây amiăng được sử dụng rất phổ biến trong xây dựng, sản xuất má phanh, tấm vách ngăn, các loại đường ống.

Hiện nay, amiăng được xếp vào loại vật liệu gây ô nhiễm không khí. Khi hít không khí có chứa bụi amiăng sẽ bị *bệnh phổi do amiăng (asbestosis)* – một dạng viêm phổi có điều kiện), u tế bào biểu mô của màng khoang lồng ngực và ung thư phế quản. Do đó, ngày nay việc sử dụng amiăng bị hạn chế. Nhiều chương trình hành động đã được tiến hành rộng khắp nhằm loại bỏ hoàn toàn vật liệu này ra khỏi ngành xây dựng.

2.4.5.5. Biện pháp giảm thiểu ô nhiễm do hạt chất rắn lơ lửng

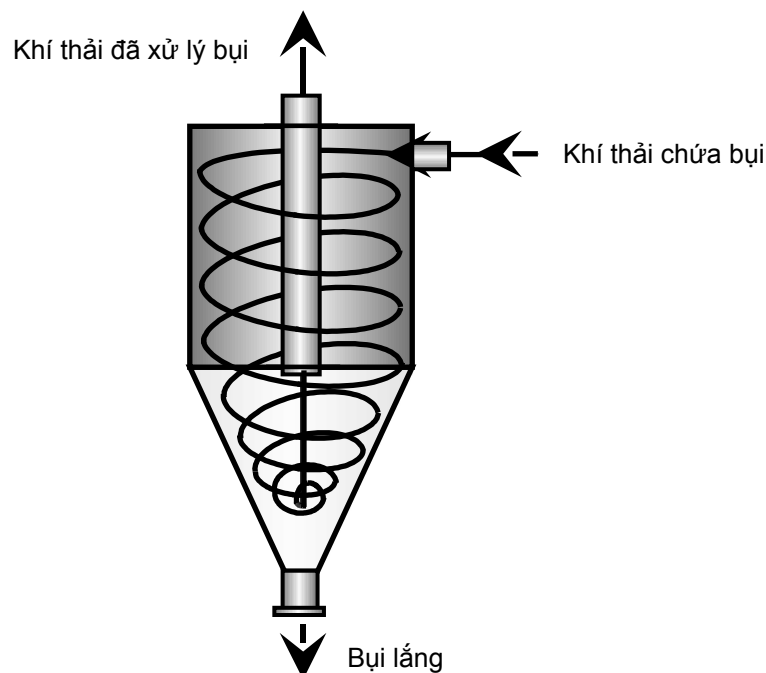
Xử lý loại hạt chất rắn lơ lửng (gọi tắt là bụi) trong khí thải là biện pháp tích cực góp phần hạn chế tình trạng ô nhiễm không khí. Có nhiều kiểu thiết bị khác nhau để xử lý bụi. Để lựa chọn hệ thống xử lý thích hợp, cần căn cứ vào tải lượng, bản chất và kích thước hạt bụi.

• Thiết bị lắng và quán tính

Thiết bị lắng là thiết bị đơn giản nhất để xử lý bụi. Hạt bụi được lắng và tách khỏi khí thải trong buồng lắng dựa vào tác dụng của trọng lực. Tuy có ưu điểm là có cấu tạo đơn giản, nhưng hiệu quả xử lý của thiết bị lắng không cao, đặc biệt với loại bụi có kích thước nhỏ, ngoài ra thể tích của buồng lắng thường lớn, chiếm nhiều không gian.

Quá trình lắng sẽ được cải thiện nếu tăng được kích thước hạt bụi bằng biện pháp keo tụ. Thời gian lắng càng dài thì kích thước các hạt bụi càng tăng lên, đồng thời số lượng hạt bụi giảm xuống. Chuyển động Brown làm cho các hạt bụi có kích thước nhỏ (cỡ $0,1 \mu m$) và

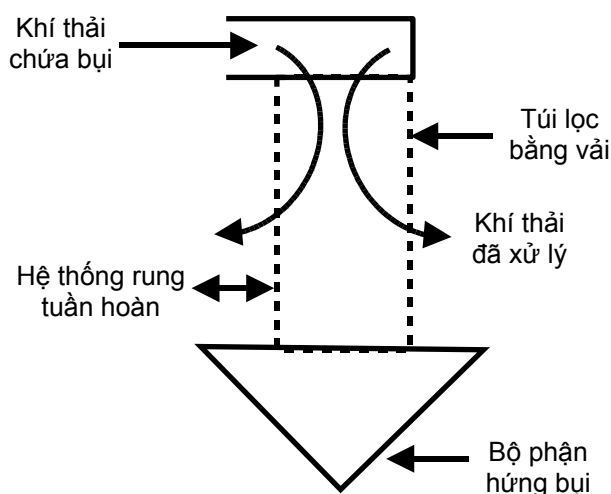
chạm và gây ra hiện tượng keo tụ. Các hạt bụi có đường kính lớn hơn (khoảng $0,3 \mu\text{m}$) không thể khuếch tán mạnh mà chỉ đóng vai trò là tác nhân tập trung các hạt bụi nhỏ khác.



Hình 2.11. Thiết bị lắng quán tính (cyclon) [11]

Trong thiết bị xử lý bụi theo nguyên tắc *quán tính* (Hình 2.11), dòng khí thải được làm cho chuyển động xoay tròn bằng cách dùng cánh quạt hoặc bằng cách đưa dòng khí vào tháp xử lý hình trụ theo phương tiếp tuyến với thành tháp. Các hạt bụi trong dòng khí chịu lực ly tâm lớn và tách ra rồi bám vào thành và lắng xuống. Thiết bị kiểu này còn được gọi là thiết bị *ly tâm khô* hay *cyclon*.

- **Thiết bị lọc bụi**



Hình 2.12. Thiết bị lọc bụi bằng túi vải [14]

Thiết bị lọc bằng túi vải (Hình 2.12) có cấu tạo rất đơn giản nhưng có hiệu quả xử lý cao. Khí thải hoặc không khí có chứa bụi được dẫn đi xuyên qua các túi lọc. Thiết bị này có thể loại được các hạt bụi có kích cỡ nhỏ đến $0,01 \mu\text{m}$ và hiệu quả xử lý bụi rất tốt với loại hạt bụi $0,5 \mu\text{m}$.

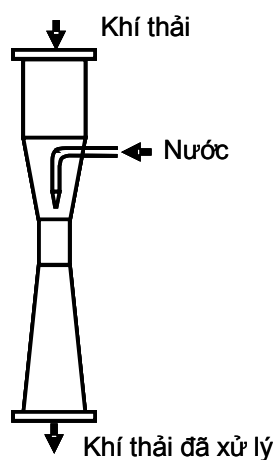
Vật liệu để làm túi lọc thường là vải bông, len dạ, vải sợi tổng hợp, vải sợi thủy tinh,

các loại lưới khác nhau.

Có thể tách bụi bám vào túi lọc vải bằng nhiều biện pháp khác nhau, các biện pháp thường được sử dụng là: gắn thiết bị tạo rung với túi vải để làm rung túi, thổi không khí, hoặc làm co giãn nhanh túi lọc.

- **Thiết bị Venturi (thiết bị rửa xáo động)**

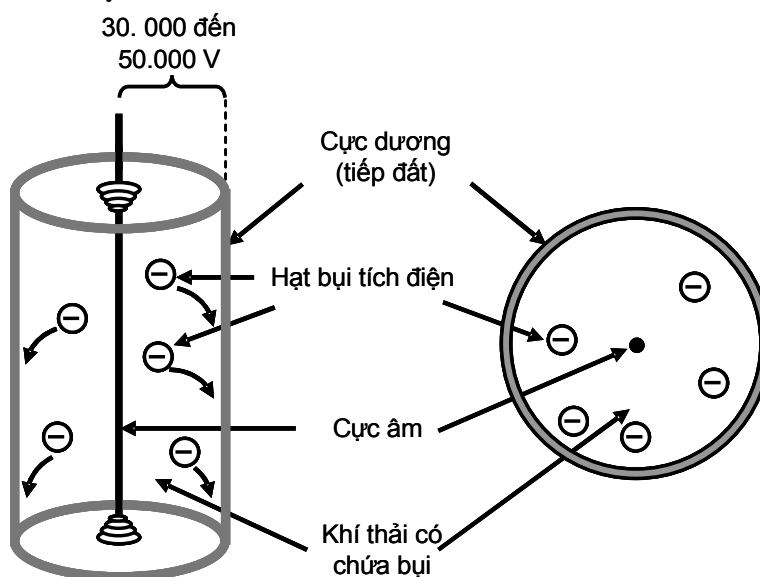
Thiết bị gom bụi Venturi được mô tả trong hình dưới đây. Thiết bị này hoạt động trên cơ sở sử dụng năng lượng của dòng khí để phun dòng nước đưa vào dưới dạng sương mù. Dòng khí khi đi vào thiết bị, bị nén ép do đi theo ống hình côn nhỏ dần, khi đến phần giữa thiết bị (họng nối tiếp), tốc độ dòng khí tăng lên rất cao (80-200 m/s). Sau đó, tốc độ dòng khí bị giảm đột ngột vì đi vào phần ống rộng hơn. Trong dòng khí bị xáo động mạnh, các hạt bụi nhỏ bị tích tụ lại thành hạt lớn hơn, sau đó bị lôi cuốn vào các hạt nước nhỏ và do đó bị tách ra khỏi pha khí. Các hạt nước lẫn bụi được tách ra khỏi dòng khí bằng thiết bị tách riêng, ví dụ hệ thống xyclon ướt.



Hình 2.13. Thiết bị lọc bụi Venturi [14]

Thiết bị Venturi có khả năng làm các hạt bụi lớn lên đến kích thước 10 μm nên có hiệu suất làm sạch bụi đến 99,9%.

- **Thiết bị lọc bụi tĩnh điện**



Hình 2.14. Sơ đồ nguyên tắc lọc bụi tĩnh điện [14]

Khí thải được dẫn đi qua vùng điện trường một chiều có hiệu thế khoảng 30.000-

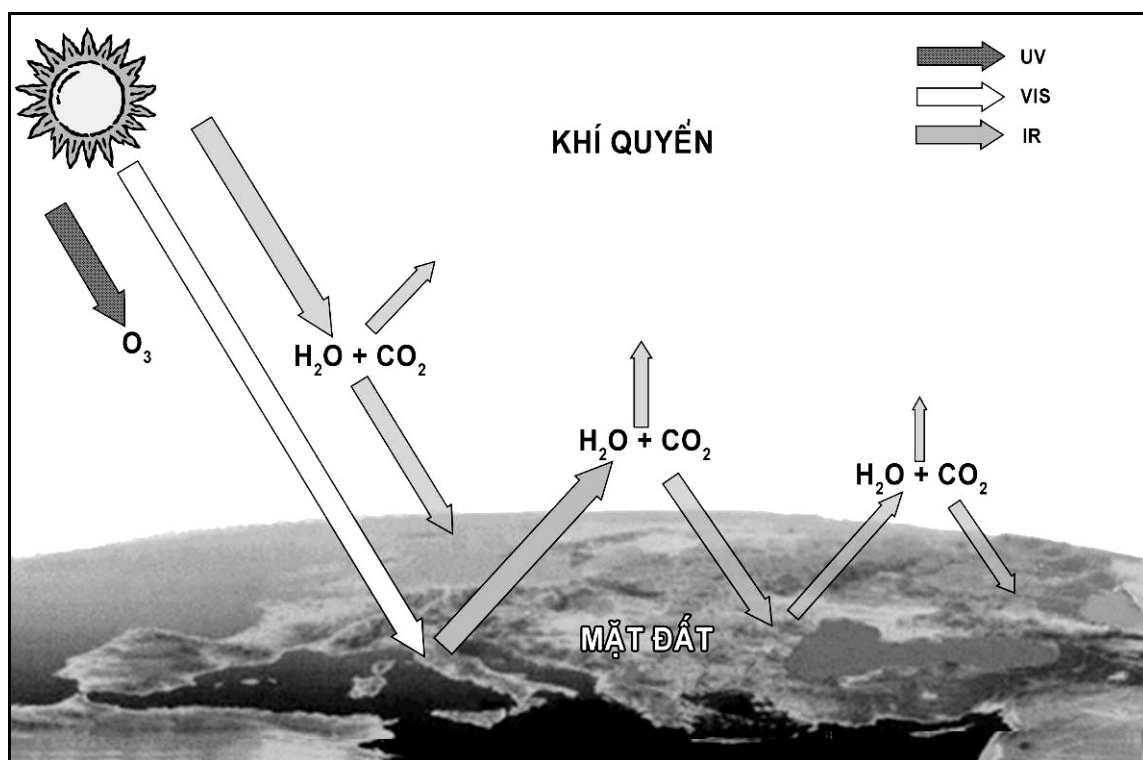
50.000 V. Các hạt bụi trong khí thải hầu hết sẽ bị tích điện âm khi đi qua vùng điện trường này. Các hạt bụi tích điện âm sẽ bị hút và tích tụ vào bản điện cực dương. Một số ít hạt bụi có thể bị tích điện dương và tích tụ lên cực âm.

Thiết bị lọc tĩnh điện được dùng rất phổ biến để xử lý bụi trong khí thải, hiệu quả xử lý có thể đạt đến 99%, chi phí năng lượng thấp. Với những nhà máy phát thải một lượng rất lớn khí thải chứa bụi, thì biện pháp lọc tĩnh điện là biện pháp thích hợp nhất để xử lý.

2.5. Tác động tổng hợp của các chất ô nhiễm không khí

2.5.1. Hiệu ứng nhà kính

Kết quả đo đạc từ năm 1890 đến 1990 cho thấy nhiệt độ trung bình toàn cầu đã gia tăng từ $0,3^{\circ}\text{C}$ đến $0,6^{\circ}\text{C}$. Chênh lệch nhiệt độ này có vẻ không đáng kể, nhưng có thể dẫn đến nhiều thay đổi quan trọng về khí hậu. Cần lưu ý rằng, trước đây kỷ băng hà đã kết thúc chỉ vì nhiệt độ toàn cầu gia tăng 2°C . Vì vậy, nếu xu hướng gia tăng nhiệt độ này tiếp tục diễn ra thì người ta dự đoán sẽ có nhiều sự đảo lộn của khí hậu toàn cầu.



Hình 2.15. Hiệu ứng nhà kính

Nguyên nhân của sự gia tăng nhiệt độ này chưa được giải thích rõ ràng. Có thể có hai khả năng:

- Đây chỉ là sự biến động ngẫu nhiên của khí hậu.
- Đây là hiện tượng ấm lên toàn cầu do việc phát thải các khí nhà kính. Các khí nhà kính hấp thụ bức xạ hồng ngoại từ Trái đất, thay vì để các bức xạ này thoát vào không trung, do đó làm cho Trái đất ấm lên (theo nguyên tắc hoạt động của nhà kính). Cũng chính nhờ hiệu ứng này mà nhiệt độ Trái đất đủ ấm áp để duy trì sự sống của sinh quyển. Có thể minh họa hiệu ứng nhà kính bằng Hình 2.15.

Bảng 2.5. So sánh khả năng hấp thụ bức xạ của các khí nhà kính [7]

Khí	Khả năng hấp thụ năng lượng bức xạ so với CO₂
CFC-12	15800
CFC-11	12400
N ₂ O	206
CH ₄	21
CO ₂	1

Bảng 2.6. So sánh sự đóng góp vào hiệu ứng nhà kính của các khí nhà kính [7]

Khí	Phần đóng góp (%)
CO ₂	55
CFC-11 & CFC-12	17
CH ₄	15
Các CFC khác	7
N ₂ O	6

Bức xạ Mặt trời bao gồm các phần tử ngoại (UV), khả kiến (VIS), hồng ngoại (IR), sau khi đi vào khí quyển Trái đất, thành phần UV bị tầng ozon hấp thụ, chỉ còn phần VIS và một phần IR đến được mặt đất và bị mặt đất hấp thụ.

Sau khi hấp thụ năng lượng, mặt đất bức xạ trở lại vào khí quyển các bức xạ bước sóng dài hơn bước sóng của ánh sáng đã được hấp thụ, các bức xạ này chủ yếu là bức xạ IR. Bức xạ IR từ mặt đất bị khí nhà kính trong khí quyển hấp thụ và tỏa ra nhiệt, làm khí hậu ấm lên.

Các khí nhà kính chủ yếu:

– *Tự nhiên*: H₂O, CO₂, CH₄, N₂O

– *Nhân tạo*: CFCs

Nếu xét về khả năng hấp thụ năng lượng bức xạ của các phân tử khí nhà kính, thì CO₂ là loại khí có khả năng hấp thụ kém hơn rất nhiều các khí nhà kính khác (Bảng 2.5). Song trong thực tế, do nồng độ của CO₂ trong tầng đối lưu cao hơn rất nhiều nên phần đóng góp của khí này vào hiệu ứng nhà kính là cao nhất.

Hơi nước trong không khí hấp thụ bức xạ hồng ngoại nhiều hơn tất cả các khí nhà kính khác, nhưng do nồng độ của hơi nước trong tầng đối lưu gần như không thay đổi nên phần đóng góp của nó không được xem là yếu tố chính làm gia tăng hiệu ứng nhà kính.

Nếu không có các nỗ lực triệt để nhằm hạn chế phát thải các khí nhà kính, thì theo dự báo hiệu ứng này sẽ gia tăng mạnh mẽ trong thế kỷ 21.

Sử dụng các mô hình máy tính để tính toán dự đoán những thay đổi về khí hậu do hậu quả của hiệu ứng nhà kính, người ta đã thu được các kết luận quan trọng sau:

1. Nhiệt độ trung bình toàn cầu đến năm 2050 sẽ cao nhất trong vòng 150.000 năm gần đây.
2. Trong thế kỷ 21 tốc độ thay đổi nhiệt độ trung bình toàn cầu sẽ cao nhất so với 10.000 năm gần đây.
3. Mức nước đại dương sẽ tăng một cách đáng kể, do khi nhiệt độ tăng thì khối lượng riêng của nước giảm, băng tan. Một số đảo nhỏ, các vùng đất thấp ven bờ sẽ bị nhấn chìm trong nước. Những thay đổi này dự đoán có thể xảy ra trong thế kỷ 22.

4. Mức nước một số hồ sẽ bị giảm đáng kể do tốc độ bay hơi tăng.

5. Sự ấm lên toàn cầu sẽ xảy ra không đồng nhất cả về không gian lẫn thời gian. Lục địa sẽ bị ấm lên mạnh hơn đại dương, đặc biệt đáng lưu ý ở các vĩ tuyến cao ở phía Bắc vào mùa đông, do đó làm giảm sự chênh lệch nhiệt độ giữa các cực với vùng xích đạo có thể dẫn đến suy giảm các dòng đối lưu của Trái đất.

Ngoài các hệ quả được dự đoán bằng mô hình máy tính trên, có thể còn có một số hệ quả khác mà mô hình máy tính chưa thể kết luận được:

1. Sự thay đổi thời tiết của địa phương hay khu vực, phạm vi tác động của các cơn bão nhiệt đới và tần suất bão ở khu vực vĩ tuyến trung bình.

2. Đáp ứng của các hệ sinh thái, mùa màng nông nghiệp với sự ấm lên toàn cầu.

3. Ảnh hưởng của các sự kiện xảy ra đột ngột chưa tiên đoán được, ví dụ sự thay đổi đáng kể về hoạt động của các vành đai đại dương, sự thay đổi của các lớp băng.

2.5.2. Sự suy giảm nồng độ ozon trong tầng bình lưu

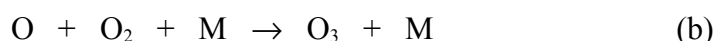
2.5.2.1. Tầng ozon

Ozon có mặt khắp trong khí quyển, nhưng ở tầng đối lưu nồng độ của ozon chỉ ở dạng vết. Nồng độ ozon đạt giá trị cực đại (8 – 10 ppm) ở khu vực trên đỉnh tầng đối lưu và phần dưới của tầng bình lưu (độ cao từ khoảng 15 đến 35 km) tạo thành tầng ozon.

2.5.2.2. Các phản ứng tạo thành và phân hủy ozon trong tầng bình lưu

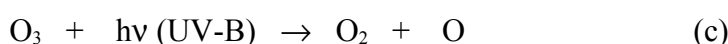
Trong tầng bình lưu ozon được tạo thành, đồng thời cũng bị phân hủy dưới tác dụng của bức xạ tử ngoại từ ánh sáng Mặt trời. Bức xạ tử ngoại thường được chia làm ba vùng: UV-A ($\lambda = 320 - 400$ nm); UV-B ($\lambda = 290 - 320$ nm) và UV-C ($\lambda < 290$ nm). Các phản ứng tạo thành và phân hủy ozon trong tầng bình lưu:

– Phản ứng tạo thành ozon:

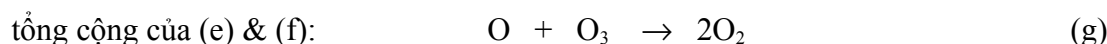
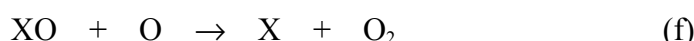
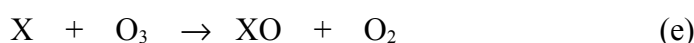


Phản ứng tạo thành ozon xảy ra nhiều hơn ở lớp không khí phía trên vùng xích đạo, do tại đây ánh sáng Mặt trời chứa nhiều bức xạ UV-C hơn ở hai vùng cực.

– Phản ứng phân hủy ozon:

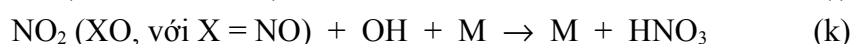
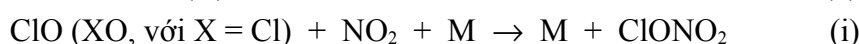
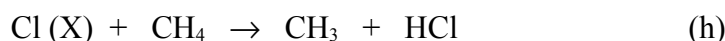


ngoài ra còn có phản ứng phân hủy ozon do các tác nhân khác:



trong đó, X có thể là Cl, NO, OH, hay H. Cấu tử X được tái tạo sau quá trình phân hủy ozon, do đó mỗi nguyên tử hay phân tử X có thể phân hủy hàng ngàn phân tử ozon trước khi phản ứng xúc tác bị kết thúc do X phản ứng với một phân tử khác ozon.

Phản ứng phân hủy ozon bởi cấu tử X nêu trên cũng có thể bị gián đoạn, do X hay XO tham gia các phản ứng khác, ví dụ:



Vì vậy, các phân tử HNO_3 , HCl , ClONO_2 được xem là nơi chứa tạm thời của các tác nhân xúc tác phân hủy ozon.

2.5.2.3. Sự suy giảm nồng độ ozon trong tầng bình lưu

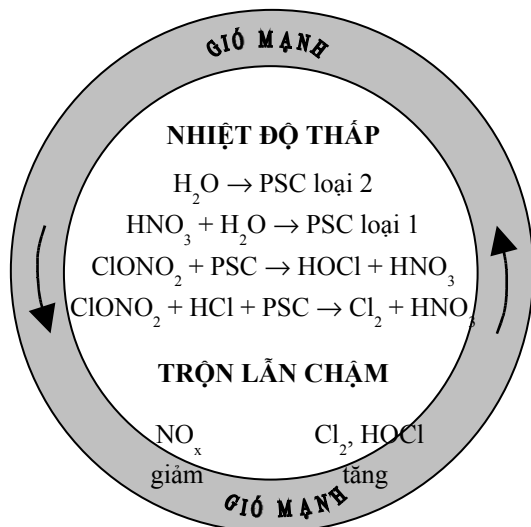
Hoạt động nhân tạo đã đưa vào tầng bình lưu ngày càng nhiều các khí gây phân hủy ozon (N_2O , NO , NO_2 , CFCs, halons, các hợp chất hydrocacbon brom hóa,...). Các hợp chất này hoặc là đóng vai trò của X, XO trong các phản ứng (e), (f), hoặc chuyển hóa để tạo ra X, XO (xem các phần trước).

Do nồng độ của ozon trong tầng bình lưu luôn biến động khoảng vài phần trăm theo ngày, mùa hay năm, nên rất khó xác định được hoạt động của con người có phải là nguyên nhân chính gây ra các thay đổi này không, trừ khi có một biến động nồng độ lớn xảy ra tại một khu vực nào đó.

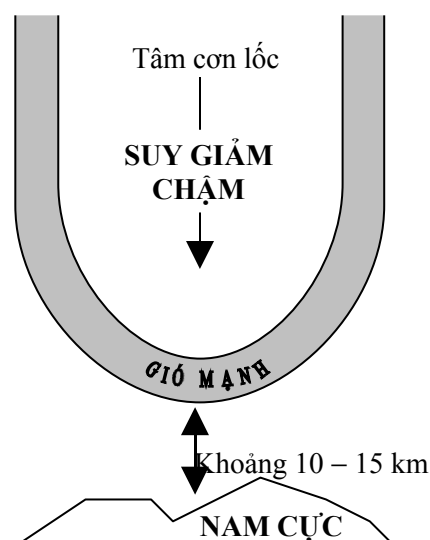
Năm 1985, các nhà khoa học của một đoàn thám hiểm Nam cực đã phát hiện thấy sự suy giảm đáng kể nồng độ ozon vào mùa Xuân tại khu vực này. Hiện tượng này tiếp tục được phát hiện vào các năm sau và được nhắc đến với tên gọi *lỗ thủng tầng ozon* (khi nồng độ ozon tại một khu vực trong tầng ozon giảm đi hơn 50% thì được xem là đã xuất hiện lỗ thủng tầng ozon tại khu vực đó).

• Nguyên nhân của lỗ thủng tầng ozon ở Nam cực

Do có sự chênh lệch nhiệt độ giữa vùng cực và các vùng ở vĩ độ thấp hơn, lại được bao quanh bởi đại dương, nên vào mùa Đông ở Nam cực thường xuất hiện các cơn gió xoáy rất mạnh tạo thành cơn lốc ở độ cao 10 đến 15 km. Với đặc điểm của địa hình và nhiệt độ riêng, nên khác với cơn lốc mùa Đông ở Bắc cực chỉ tồn tại vài ngày, cơn lốc Nam cực tồn tại suốt mùa Đông, cô lập một vùng không khí phía trên Nam cực và chỉ tan đi khi mùa Xuân đến.



(a) Mặt cắt ngang



(b) Mặt cắt đứng

Hình 2.16. Sơ đồ mô tả cơn xoáy hình thành vào mùa Đông ở Nam cực [16]

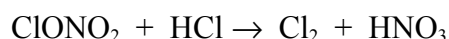
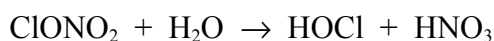
- (a): Mặt cắt ngang: một số phản ứng xảy ra trên bề mặt các hạt băng trong PSC.
 (b): Mặt cắt đứng: cơn xoáy hình thành chủ yếu ở tầng bình lưu. Vùng gió mạnh cô lập khối không khí phía trong cơn lốc với phần không khí bên ngoài.

Do không khí phía trên Nam cực rất khô (chứa khoảng 4 đến 6 ppmv hơi nước), nên quá trình ngưng tụ tạo mây chỉ xảy ra ở nhiệt độ rất thấp. Khi nhiệt độ của khu vực giữa tầng đối lưu và tầng bình lưu xuống thấp hơn -75°C thì bắt đầu tạo thành những đám mây chứa

các hạt $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nitric acid trihydrate – NAT) đông đặc gọi là *mây tầng bình lưu vùng cực loại 1* (*Type 1 PSC – polar stratospheric clouds*). Máy loại này chứa các hạt rắn nhỏ tương tự các tinh thể băng có đường kính trung bình khoảng 1 μm với diện tích bề mặt lớn.

Các hạt rắn này hấp thụ oxit nitơ và giữ chúng lại trong pha rắn dưới dạng HNO_3 , do đó trong pha khí không thể xảy ra phản ứng kết hợp ClO với NO_2 (phản ứng (i) đã nêu trên, phản ứng này có vai trò ngăn chặn quá trình phân hủy ozon của clo).

Trong lúc đó, chlorine nitrat ClONO_2 có sẵn trong tầng bình lưu lại bị phân hủy trên bề mặt các hạt rắn này:



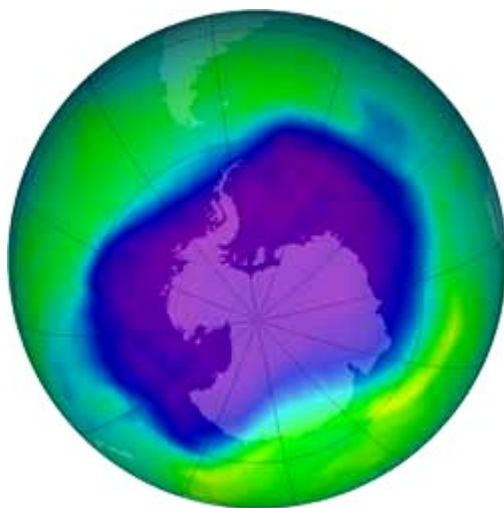
(các phản ứng này không xảy ra trong pha khí khi không có bề mặt hạt rắn) làm tăng lượng Cl_2 và HOCl là các chất cung cấp Cl cho quá trình phân hủy ozon.

Khối không khí bên trong cơn lốc bị cô lập không thể tiếp xúc, hòa trộn với không khí bên ngoài. Vì vậy, không khí bên trong cơn lốc không còn chứa các nitơ oxit, ngược lại đã tích tụ một lượng đáng kể các tác nhân (Cl_2 , HOCl) có thể bị phân hủy tạo thành gốc tự do Cl. Quá trình này tiếp diễn trong suốt các tháng mùa Đông không có ánh sáng Mặt trời.

Khi Mặt trời mọc vào mùa Xuân, bức xạ tử ngoại của ánh sáng Mặt trời phân hủy Cl_2 và HOCl tạo ra một lượng lớn Cl tự do làm phân hủy ozon rất nhanh chóng.

Vào cuối mùa Xuân, cơn lốc ở Nam cực tan dần, không khí bên ngoài và bên trong cơn lốc đã có thể hòa trộn với nhau. Lúc này lượng clo tự do tạo thành đã bị khuếch tán bớt, đồng thời do sự có mặt của nitơ oxit từ không khí bên ngoài nên quá trình phân hủy ozon chậm dần lại. Vùng ozon bị suy giảm này di chuyển về phía Xích đạo (qua Úc hay Nam Mỹ) và được hồi phục dần.

Bắc cực ít lạnh hơn so với Nam cực, tại đây cũng không tồn tại cơn lốc kéo dài suốt mùa Đông, nên sự suy giảm tầng ozon cũng không mạnh mẽ như ở Nam cực.



Hình 2.17. Lỗ thủng lớn nhất của tầng ozon ở Nam cực ghi nhận được (21-30/9/2006) [26]

• **Hậu quả của sự suy giảm của nồng độ ozon trong tầng bình lưu**

Tầng ozon hấp thụ bức xạ tử ngoại bước sóng trong khoảng 230 – 320 nm. Bức xạ này chủ yếu thuộc nhóm UV-B. Bức xạ nhóm UV-B có thể hủy hoại ADN và một số hệ sinh học.

– *Đối với thực vật:* tác hại của bức xạ UV-B đối với thực vật đã được ghi nhận, tuy

nhiên tác hại này không đáng kể nếu thời gian ảnh hưởng không đủ dài. Ngoài ra, các nhà khoa học cũng có thể chọn loại giống cây có khả năng chống chịu được loại bức xạ này. Đáng quan tâm hơn cả là tác hại của UV-B lên thực vật phù du. Đây là loại thực vật có liên quan trực tiếp đến năng suất sinh học của đại dương. 70% lượng thực vật phù du xuất phát từ đại dương ở vùng cực. Đây lại là nơi xảy ra tình trạng suy giảm tầng ozon đáng lưu ý nhất. Sự suy giảm năng suất sinh học của đại dương sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến sinh vật và xa hơn nữa là ảnh hưởng đến chuỗi thức ăn.

– *Đối với con người*: UV-B có thể gây các tác hại nhẹ đến con người như làm da cháy nắng, lóa mắt, lão hóa da, đục thủy tinh thể, ung thư da hay ung thư mắt. Ngoài ra, UV-B còn ảnh hưởng có hại đến hệ miễn dịch da, do đó làm các bệnh liên quan đến da như sởi, sốt rét, phong,... trở nên phức tạp hơn.

2.5.3. Sương khói (smog)

Sương khói là một sự cố môi trường, xảy ra do sự kết hợp sương với khói và một số chất gây ô nhiễm không khí khác. Sương khói thường tạo ra nhiều chất gây ô nhiễm thứ cấp có hại cho động thực vật và môi trường nói chung. Cho đến nay, người ta ghi nhận đã có hai kiểu sương khói xảy ra:

2.5.3.1. Sương khói kiểu London

Các sự cố sương khói kiểu này đã được ghi nhận từ thế kỷ 17. Song sương khói xảy ra tại London từ 05 đến 10/12/1952 là trường hợp điển hình và trầm trọng nhất.

Vào mùa Đông, ban đêm, nhiệt độ gần mặt đất thường xuống rất thấp, tạo ra một khối không khí lạnh có mật độ cao nằm sát mặt đất và một khối không khí tương đối ấm hơn ở bên trên, gọi là hiện tượng đảo nhiệt (*temperature inversion*). Hiện tượng đảo nhiệt hạn chế đáng kể sự di chuyển của lớp không khí gần mặt đất. Vào buổi sáng, Mặt trời thường sưởi ấm dần các lớp không khí và phá vỡ hiện tượng đảo nhiệt cũng như sương tạo thành trong lớp không khí lạnh sát mặt đất. Tất cả các hiện tượng nói trên đều là các hiện tượng tự nhiên thường xảy ra, đặc biệt với các vùng ở vĩ độ cao. Tuy nhiên, sự cố sương khói xảy ra ở London lại do một số nguyên nhân bổ sung sau:

- Sương xuất hiện vào thời điểm này quá dày đặc nên khó tan đi.
- Một lượng lớn khói đốt lò than bị giữ lại trong tầng khí lạnh sát mặt đất.



Hình 2.18. Sương khói năm 1952 tại London [24]

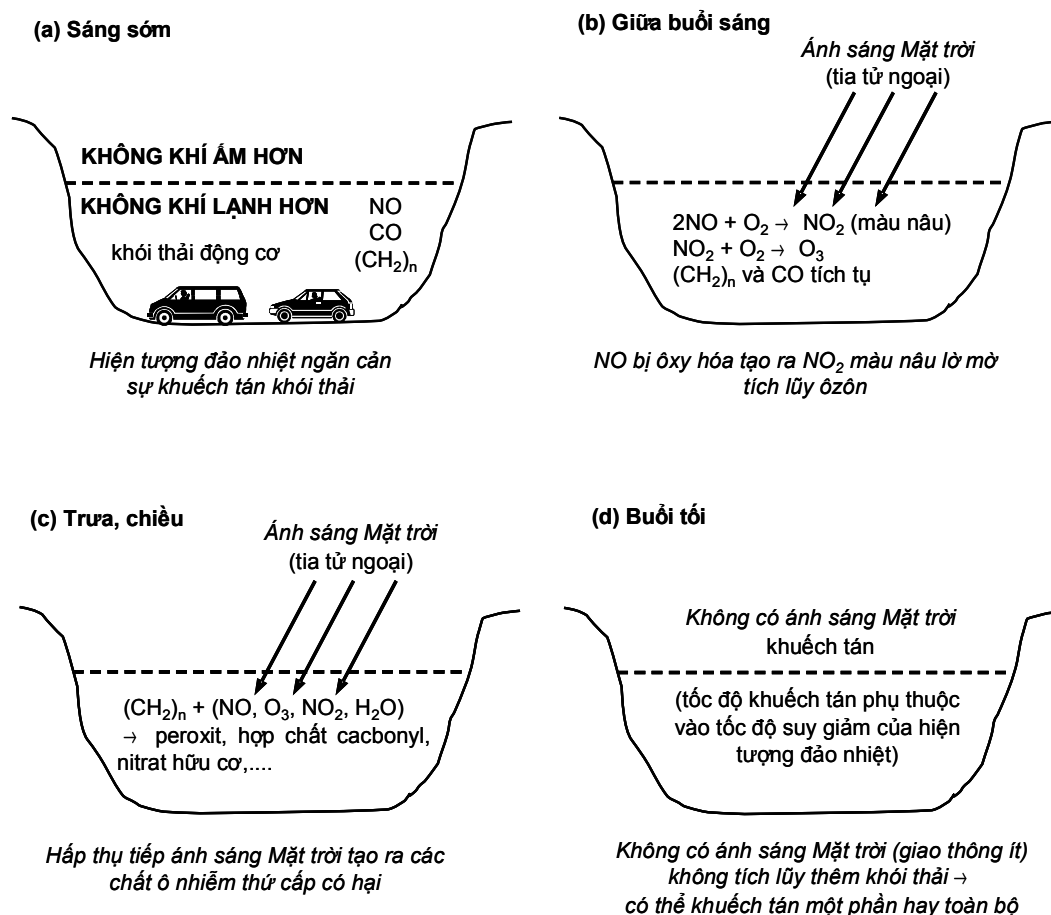
Trong điều kiện này các hạt sương phát triển chung quanh các hạt khói, tạo nên hiện tượng sương khói kéo dài và ngày càng trầm trọng hơn, do sự tích tụ tiếp khói than theo thời gian. Sau đó, sương khói tan đi nhờ gió cuốn ra Biển Bắc.

SO₂ và các hạt lơ lửng có trong khói than tạo nên hiệu ứng synergism và là các tác nhân gây hại chính của sự cố sương khói London. Trong điều kiện cùng tồn tại, SO₂ và các hạt lơ lửng thường tạo ra nhiều sản phẩm gây ô nhiễm thứ cấp (chủ yếu là axit sulfuric) gây hại cho hệ hô hấp, khí quản, phổi và có thể cả tim (do gây khó thở). Số tử vong trong sự cố sương khói này lên đến gần năm ngàn người. Về mặt bản chất, hiện tượng sương khói London chính là một ví dụ đặc biệt về mưa axit.

Do tác hại nghiêm trọng của sự cố 1952, chính phủ Anh đã ban hành Luật về chống ô nhiễm không khí (*Clean Air Act*) vào năm 1956, trong đó nhấn mạnh về việc tạo các khu vực sống không có khói đồng thời cấm sử dụng các loại than đốt sinh khói.

2.5.3.2. Sương khói kiểu Los Angeles

Ngoài kiểu sương khói London, còn có một kiểu sương khói khác đã từng hoành hành tại nhiều thành phố lớn khác ở vùng vĩ độ thấp. Sương khói dạng này lần đầu tiên gây ảnh hưởng đáng kể ở Los Angeles. Tuy nhiên sau đó, sự cố sương khói xảy ra ở thành phố Mexico và Baghdad lại là các trường hợp tác hại mạnh nhất.

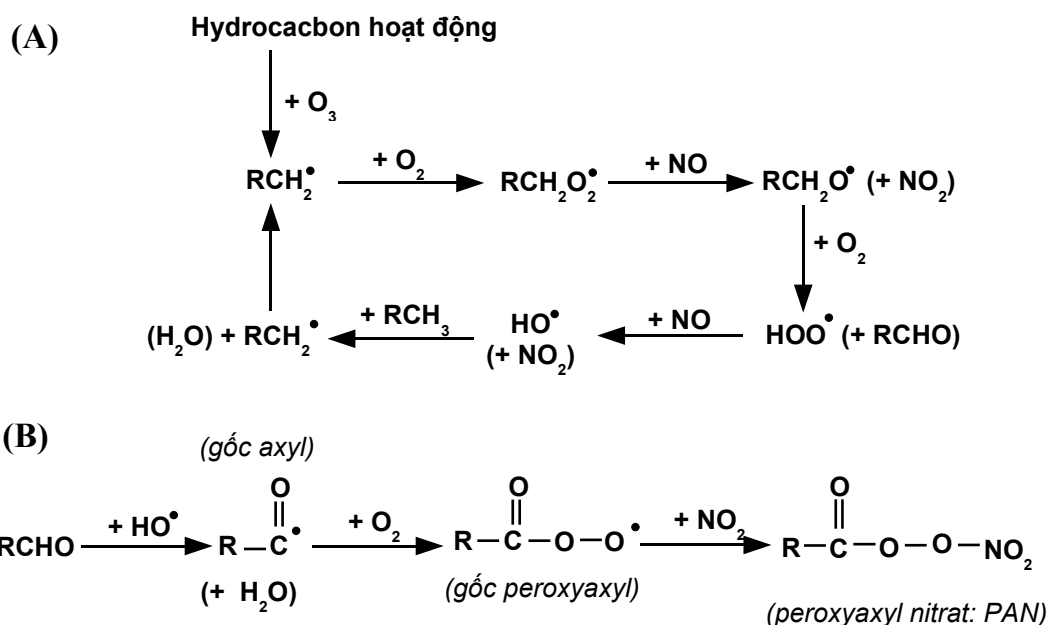
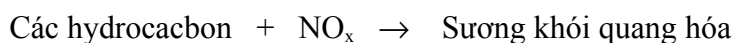


Hình 2.19. Điều kiện và sự tạo thành sương khói quang hóa [16]

Hình 2.19 minh họa điều kiện và quá trình tạo thành sương khói quang hóa.

Khác với sương khói kiểu London, sương khói kiểu Los Angeles không xảy ra vào các đêm mùa Đông khi có khói đốt than, mà xảy ra vào ban ngày khi có nắng ấm với mật độ giao thông cao. NO_x (chủ yếu là NO) và các hydrocacbon chưa bị đốt cháy hết thải ra từ ống xả

động cơ xe máy là các chất ô nhiễm sơ cấp gây ra hiện tượng sương khói kiểu này. Sau đó dưới tác dụng của ánh sáng Mặt trời, nhiều phản ứng quang hóa xảy ra tạo thành nhiều chất ô nhiễm thứ cấp (ozon, HNO_3 , andêhyt, peroxyaxyl nitrat – PANs,...). Vì vậy, sương khói kiểu Los Angeles được gọi là sương khói quang hóa (photochemical smog). Một cách đơn giản có thể biểu diễn sự hình thành sương khói quang hóa bằng phương trình sau:



Hình 2.20. (A) Các phản ứng tạo thành sương khói; (B) Các phản ứng tạo thành PAN [8]

Các quá trình xảy ra trong sương khói quang hóa chưa được biết rõ ràng, song người ta cho rằng các phản ứng quang hóa xảy ra ở đây có lẽ cũng không khác nhiều so với các phản ứng quang hóa xảy ra trong không khí không ô nhiễm.



Hình 2.21. Sương khói tại Los Angeles [25]

Các tác nhân ô nhiễm gây hại chủ yếu của sương khói quang hóa là ozon, PANs, NO_2

và hạt keo khí. Các tác nhân này gây ra hiệu ứng synergism. Do có chứa NO_2 , nên sương khói kiểu này thường có dạng khói mờ màu nâu, khác với sương khói kiểu London có màu đen.

Đối với động vật và con người, sương khói quang hóa kích thích gây cay bỏng mắt, khí quản, phổi và đường hô hấp nói chung. Đối với thực vật, sương khói quang hóa ngăn cản quá trình quang hợp, làm giảm năng suất cây trồng. Sương khói quang hóa có thể gây lão hóa, cắt mạch cao su, ăn mòn kim loại và nhiều loại vật liệu khác.

2.5.4. Mưa axit

Thông thường ngay cả khi không khí không bị ô nhiễm thì nước ngưng tụ (bao gồm mưa, mưa đá, tuyết, sương mù) cũng không phải là nước nguyên chất. Nước ngưng tụ chứa một lượng đáng kể bụi, chất rắn và khí hòa tan. CO_2 hòa tan làm cho pH của nước ngưng tụ sạch có giá trị khoảng 5,6. Vì vậy, nước mưa không bị ô nhiễm vẫn có $\text{pH} < 7$. Thuật ngữ *mưa axit* chỉ dùng cho loại nước ngưng tụ có pH nhỏ hơn pH của nước mưa sạch một cách đáng kể. Thông thường khi pH của nước ngưng tụ nhỏ hơn 5 thì mới được gọi là mưa axit.

Chất ô nhiễm sơ cấp chủ yếu gây ra mưa axit là SO_2 và NO_x .



Trong thực tế, mưa axit ít khi có pH thấp hơn 3.

Các chất ô nhiễm thứ cấp như SO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 còn gây ảnh hưởng lớn hơn SO_2 nhiều, do chúng là các axit mạnh trong môi trường nước. Trên góc độ toàn cầu, SO_2 và H_2SO_4 tạo thành từ SO_2 là các tác nhân ô nhiễm chính gây ra mưa axit. HNO_3 thường chỉ đóng góp khoảng 1/3 trong tổng lượng axit có trong không khí nhiễm axit.

Mưa axit chính là một dạng cơ chế sink để loại trừ các chất khí ô nhiễm như SO_2 , NO_x theo kiểu ngưng tụ ướt. Các kiểu sương khói đã trình bày cũng chính là một dạng mưa axit.

Mặc dù không phải là vấn đề môi trường mới phát sinh, nhưng gần đây mưa axit được các nhà khoa học rất chú ý.

Mưa axit gây ra một loạt các vấn đề về môi trường, trong đó đáng quan tâm là ảnh hưởng của nó đến các nguồn nước tự nhiên. Ảnh hưởng của mưa axit đến các vực nước tự nhiên phụ thuộc vào khả năng đệm cũng như khả năng trung hòa các ảnh hưởng của độ axit của vực nước đó. Khả năng chống chịu này lại phụ thuộc vào đặc điểm địa chất (đất, đá) ở khu vực nguồn nước. Ví dụ, khác với sông hồ ở khu vực đá granite, các sông hồ ở khu vực đá vôi, thạch cao rất ít bị ảnh hưởng của mưa axit do khả năng đệm tốt vì có chứa nhiều ion hydrocacbonat (HCO_3^-):



Mưa axit làm suy giảm mạnh tính đa dạng về loài của hệ động thực vật thủy sinh. Tuy nhiên, một số loài có khả năng chống chịu với sự thay đổi độ pH của môi trường lại phát triển mạnh do sự cạnh tranh trong môi trường sống giảm.

Cá thường rất nhạy cảm và có thể chết khi có sự thay đổi đột ngột độ axit của môi trường (do mưa axit hay tuyết axit tan).

Bên cạnh các ảnh hưởng trực tiếp đã nêu trên, mưa axit còn gây ra các ảnh hưởng gián tiếp. Mưa axit làm giảm pH các nguồn nước tự nhiên dẫn đến làm tăng nồng độ các ion kim loại độc trong nước, ví dụ nồng độ ion nhôm trong nước tăng tỷ lệ với độ axit, đây là ion độc đối với nhiều động vật thủy sinh, đặc biệt đối với cá.

Đối với thực vật, các nghiên cứu về tác hại của mưa axit chưa cho các kết quả rõ ràng. Nhìn chung, mưa axit có thể gây hại đến mùa màng do ảnh hưởng đến sự rửa trôi các nguyên tố, chất dinh dưỡng trong đất cần cho sự phát triển của thực vật. Mưa axit rửa trôi Ca và Mg trong đất đồng thời làm tăng nồng độ Al. Khi tỷ số Ca:Al nhỏ hơn 1, bộ rễ nhỏ của thực vật sẽ hấp thụ nhiều Al hơn, nhưng đây lại là nguyên tố có hại cho rễ nhỏ, do đó làm chết bộ rễ nhỏ

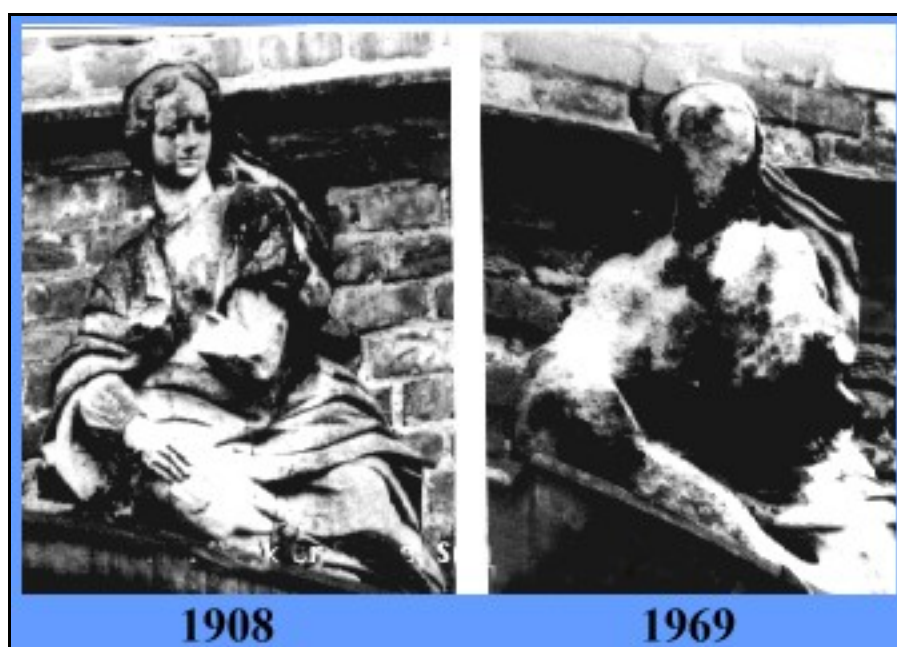
nên thực vật sẽ chậm phát triển. Thực vật chậm phát triển có thể bị nhiễm bệnh do vi khuẩn, nấm mốc,...



Hình 2.22. Mưa axit hủy hoại rừng cây ở dãy núi Blue Ridge, North Carolina [27]

Ngoài ra, mưa axit có thể ảnh hưởng đến các công trình xây dựng, bể chứa, đường ống dẫn nước do có khả năng ăn mòn.

Mưa axit ít ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người (trừ trường hợp sương khói).



Hình 2.23. Mưa axit ăn mòn tượng đá vôi [23]