



Các quá trình tự làm sạch môi trường biển khỏi những chất ô nhiễm

Bởi:

PGS. TS. NGUYỄN Phạm Văn Huân

Tự làm sạch được hiểu là tập hợp các quá trình vật lý, hóa học, vi sinh học và thủy sinh học gây nên sự phân hủy, sử dụng các chất ô nhiễm và dẫn đến phục hồi các đặc trưng tự nhiên của nước biển vốn có ở trạng thái không ô nhiễm.

Tương tự, theo Tiêu chuẩn Nhà nước của Liên Xô 17403–72, “tự làm sạch” là tập hợp tất cả những quá trình tự nhiên trong nước ô nhiễm hướng tới phục hồi các tính chất và thành phần nguyên sinh của nước.

Khả năng tự làm sạch của các bồn nước phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trước hết là các yếu tố vật lý, lý ? hóa, sinh ? hóa và sinh học. Các nhân tố thủy động lực về thực chất tuy không phải là các yếu tố tự làm sạch, nhưng có khả năng đẩy nhanh hoặc ngăn cản quá trình tự làm sạch.

Nhân tố chính của quá trình tự làm sạch nước tự nhiên khỏi tập hợp các chất ô nhiễm hữu cơ là hoạt động sống của các vi sinh vật – những chiếc máy phá hủy, có khả năng biến đổi các chất hữu cơ và chuyển hóa chúng về trạng thái khoáng. Về phương diện này, các nhân tố lý – hóa cũng có ý nghĩa nào đó.

Vấn đề mô tả chung và đánh giá định lượng tất cả các nhân tố tự làm sạch rất phức tạp và còn lâu mới giải quyết xong.

Ở đây sẽ xét những cơ chế tự làm sạch nước khỏi một số nhóm chất hữu cơ, khi các tác động sinh hóa biểu lộ rõ nhất.

Sự phân hủy dầu trong biển

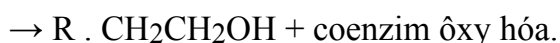
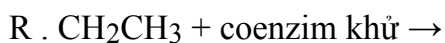
Sự phân nhóm và tác động tổng cộng của các nhân tố khác nhau sau khi dầu đi vào biển được thể hiện trên hình 1.2.

Vai trò quan trọng trong quá trình phá hủy các váng dầu thuộc về sự bay hơi. Các hydro cacbua với mạch dài các nguyên tử cacbon trong phân tử dưới C₁₅ (nhiệt độ sôi tới 250°C) bốc hơi từ mặt nước trong 10 ngày, các hydro cacbua trong dải C₁₅ – C₂₅ (250–400 °C) bị giữ lại lâu hơn nhiều, còn nhóm nặng hơn C₂₅ thực tế không bốc hơi. Nói chung, riêng sự bay hơi có thể loại trừ tới 50 % các hydro cacbua của dầu thô, tới 10 % dầu nặng và tới 75 % dầu nhiên liệu nhẹ (Mikhailov, 1985).

Các nghiên cứu ở biển Caspi (Zatuchnaia, 1975) chỉ ra rằng một phần các hydro cacbua dầu có thể phân hủy trong quá trình oxy hóa tự xúc tác lý – hóa, quá trình này được xấp xỉ bằng phương trình động học bậc nhất. Trong quá trình này diễn ra phản ứng dây chuyền gốc tự do, kết thúc bằng sự tạo thành các oxit hydro cao. Những sản phẩm phân hủy các oxit hydro lại là các chất khởi xướng các tác động oxy hóa tiếp tục đối với các hydro cacbua. Quá trình tự oxy hóa dầu bị ức chế bởi các protit, phenol và các hợp chất chứa lưu huỳnh. Cùng trong thời gian đó, quá trình được kích thích bởi các hợp chất chứa kim loại hữu cơ và được khởi xướng bằng tác động quang hóa của bức xạ Mặt Trời. Trong thời tiết quang mây, từ vết tràn dầu có thể oxy hóa tới 2 tấn dầu/(km².ngày).

Chúng ta còn chưa biết chính xác về tương quan của tất cả các nhân tố có khả năng loại bỏ dầu từ môi trường biển. Tuy nhiên, đã xác định được rằng chính hoạt động của vi sinh vật quyết định số phận cuối cùng của dầu trong biển. Tới năm 1987 đã mô tả được 70 giống vi sinh, kể cả 28 giống vi khuẩn (hơn 100 loài), 30 loài nấm và 12 loài men oxy hóa được một hay một số các hydro cacbua. Ở các vùng ven bờ thường xuyên bị ô nhiễm dầu, các vi khuẩn oxy hóa hydro cacbua thường nhiều hơn và đạt tới 10³–10⁵ kl/ml (tới 10 %), còn ở xa các nguồn thâm nhập dầu, chúng bằng 1–0,01 % tổng số toàn thể quần thể vi sinh (Artukhov, Nosov, 1987).

Những vi sinh vật có khả năng sử dụng các hydro cacbua làm nguồn cacbon và năng lượng duy nhất, đóng vai chính trong việc phân hủy các hydro cacbua dầu. Sự oxy hóa các hydro cacbua diễn ra do các phản ứng lên men theo sơ đồ:



Trong quá trình này, mỗi nòi vi khuẩn có thể có một bộ các men riêng (Mironov, 1985).

Các vi khuẩn giống *Mycobacterium* và *Arthrobacter* (khớp) có khả năng oxy hóa cao các hydro cacbua béo và sản phẩm dầu. Trong điều kiện phòng thí nghiệm, chúng oxy hóa đến 50–80 % dầu tùy theo nòi vi khuẩn và thành phần dầu. Sự tăng độ muối thường không cản trở sự phát triển của các loài vi khuẩn này (Gusev, Coronelli, Sensova, 1985).

Ban đầu, các vi sinh có trong nước biển sử dụng n -alkan. Điều này dẫn đến tăng tương đối về hàm lượng các alkan nhánh và các hợp chất thơm trong nước (Mironov, 1985). Sau đó, các quần thể vi khuẩn bị cải tổ và bắt đầu sử dụng ưu tiên các hợp chất thơm.

Trong khi phân hủy dầu ở môi trường biển, các sản phẩm oxy hóa không hoàn toàn của một số hydrocacbon được tích tụ lại, về phần mình, chúng là cơ sở cho các tác động tiếp theo của vi thực vật. Đó là các chất hydro perôxít, cồn, ketone, andehit lipit, axit hữu cơ, axit amin, pigment, đường, polisacarit, phenol.

Một kiểu trao đổi chất quan trọng, được sinh giới sử dụng rộng rãi, là kiểu đồng oxy hóa hay đồng biến dạng. Các vi sinh vật biển hoạt động như là những yếu tố một của quần thể phức tạp, phản ứng với sự xâm nhập của các chất ngoại lai như một thể thống nhất. Điều đó là do sự hiện diện của nhiều mối liên hệ và tương tác giữa các sinh vật và các tác nhân khác nhau quy định. Sự phức tạp của thành phần dầu và các sản phẩm dầu đòi hỏi phải có nhiều loài vi sinh, có khả năng tấn công vào cả các hợp phần dầu lẫn các sản phẩm biến dạng. Vì vậy, dầu thô và từng loại hydrocacbon được phân hủy bằng một quần cư nhiều loài vi khuẩn sẽ hiệu quả hơn là bằng riêng một loài nào đó. Ở các vùng nước ô nhiễm, bên cạnh những vi sinh vật oxy hóa được hydrocacbon, còn rất nhiều loài vi khuẩn phân hủy được lipit, protolithic, oxy hóa phenol, khử nitơ và các loài khác. Và càng có nhiều loài trong quần thể, thì càng có nhiều men làm chất xúc tác cho quá trình oxy hóa các chất hữu cơ khác nhau.

Những nhân tố môi trường có tác động đẩy nhanh hay làm chậm các quá trình oxy hóa hydrocacbon dầu trong biển bởi vi sinh vật. Người ta tính được rằng, để oxy hóa hoàn toàn 1 lít dầu cần 3300 gam oxy. Vì vậy, hydrocacbon dầu sẽ bị oxy hóa nhanh hơn trong điều kiện nước bão hòa oxy, và điều kiện thuận lợi nhất hình thành tại ranh giới biển ? khí quyển.

Để làm tăng quần thể vi thực vật oxy hóa hydrocacbon, cần có nguồn các hợp chất vô cơ của nitơ và photpho, vì vậy, làm giàu nước bằng các dưỡng chất sẽ đẩy nhanh quá trình oxy hóa vi khuẩn các hydrocacbon dầu. Zo Bell (1964) đã chỉ ra rằng, để oxy hóa hoàn toàn 1 mg dầu, cần khoảng 4 mg nitrat, và để có tốc độ phân hủy dầu tối ưu, phải thỏa mãn tỷ lệ $N : P = 14 : 1$. Oxy hóa dầu bằng vi khuẩn, nếu có mặt nitơ dạng amoniac sẽ diễn ra tốt hơn so với nitơ dạng nitrat, tốc độ trong trường hợp thứ nhất cao hơn gấp 1,5–2 lần.

Các khảo sát thực nghiệm với các mẫu nước biển Caspi, sử dụng các mẫu dầu thô và sản phẩm dầu (Zatuchnaia, 1978) cho thấy rằng, sự phân hủy tổng cộng dầu trong nước biển diễn ra theo định luật phản ứng đơn phân tử bậc một:

Các quá trình tự làm sạch môi trường biển khỏi những chất ô nhiễm

$$C_t = C_0 e^{-Kt}, \quad (4.1)$$

trong đó C và C_0 – nồng độ cuối và ban đầu của chất, t – thời gian chuyển hóa và K – hằng số tốc độ phản ứng.

Trong các phản ứng như vậy

$$K = \ln \frac{2}{\tau}, \quad (4.2)$$

ở đây τ – chu kỳ bán phân của chất.

Nhân tố nhiệt độ là nhân quyết định trong động học phân hủy. Người ta thường biểu diễn biến đổi tốc độ quá trình phân hủy vi sinh (ôxy hóa) qua Q_{10} – số lần tăng tốc phản ứng khi nhiệt độ tăng (hoặc giảm) 10 °C. Theo một số ước lượng, đại lượng này bằng 2,7–3,0.

Độ muối cũng có ảnh hưởng. Ở biển Caspi, độ muối tăng 1 ‰ làm chu kỳ bán phân dầu dài thêm 22 giờ.

Ảnh hưởng pH biểu lộ ít hơn: khi tăng pH lên 1,0, chu kỳ bán phân dầu giảm trung bình 24 giờ.

Nếu tổng quát hóa các kết quả nghiên cứu thực nghiệm, có thể chỉ ra rằng tỷ phân ôxy hóa hydrô cacbua dầu bằng sinh vật biển về trung bình bằng 50–60 %, dao động từ 20 đến 98 %.

Khi thiếu nitơ liên kết, lượng ôxy ít hơn 0,5 mg/l và pH dưới 6,0, hoạt tính của các loại nấm và men áp đảo trên hoạt tính của vi khuẩn, chúng có số lượng lớn nhất ở các vùng ven bờ.

Quy mô tổng quát phân hủy sinh học dầu trong biển được đánh giá từ các dữ liệu sau. Thí dụ, ở biển Caspi (Shuban và nnk, 1977), tốc độ tiêu thụ dầu của các vi sinh vật *Pseudomonas* và *Mycobacterium*, bị cách biệt khỏi các lớp mặt vi mỏng, bằng 0,7–30 mg/(l.ngày) tại nhiệt độ 22–24 °C. Quần cư vi khuẩn hỗn hợp sau một ngày phá hủy 160 mg dầu chứa trong 1 l. Với chế độ nhiệt và khí tối ưu, tốc độ ôxy hóa hydrô cacbua dầu bởi vi khuẩn đạt 2,5 mg/m² trong một ngày, hay 240 mg/m² một mùa dinh dưỡng. Trong toàn biển sẽ có con số 9000 tấn trong mùa hè. Theo các kết quả nghiên cứu biển Bantich (Shuban, 1976), lượng dầu phân hủy riêng, tính cho các vi khuẩn nổi, bằng $(1,2-5) \cdot 10^{-10}$ mg/giờ. Từ đây, sau khi chuyển sang tổng lượng vi khuẩn, có kể đến thời gian sinh ra chúng, ta được, qua một mùa hè, vi khuẩn nổi ở biển Bantich khoáng hóa được 3–12 mg dầu từ 1 m² mặt biển, hay nói chung từ toàn biển là 1200–5000 tấn.

Ở các biển Bắc cực (Izmailov, 1988), tương quan giữa các quá trình tự làm sạch hydrô cacbua dầu tỏ ra có hơi khác. Hơn 30 loạt đo thực nghiệm trong tất cả các mùa những năm 1978–1984 cho thấy rằng, bốc hơi (50–70 %), ôxy hóa quang hóa (15–30 %) và sử dụng sinh học (2–7 %) đóng vai trò chính trong cơ chế tự làm sạch. Các ước lượng này ứng với các thời kỳ xuân hè ở trung tâm Bắc Băng Dương và với biên tiếp

Các quá trình tự làm sạch môi trường biển khỏi những chất ô nhiễm

xúc của khí quyển với nước và băng. Khi có ánh sáng, với các điều kiện này, sẽ chuyển hóa được 50–60 % tổng khối lượng các váng dầu thô sau 40 ngày. Vào mùa đông, tổng hiệu quả của cơ chế tự làm sạch giảm khoảng 3 lần so với mùa hè.

Sự phân hủy sinh học các chất tẩy tổng hợp

Theo mức bền vững đối với sự ôxy hóa sinh hóa trong nước, tất cả các chất tẩy được chia thành loại mềm (các alkylsulphat và alkylsulphonat), 50 % chúng bị phân hủy trong vòng một số ngày, và loại cứng (các alkylbenzolsulphonat, các chất không tạo ion và các chất hoạt hóa kation), để phân hủy cần đến hai tháng và hơn nữa.

Khi ôxy hóa sinh hóa các chất tẩy dạng anion, xảy ra các phản ứng: 1) thủy phân, 2) α -ôxy hóa (ôxy hóa nhóm methyl), 3) β -ôxy hóa (ôxy hóa các axit béo), 4) ôxy hóa (phân mạch) vòng thơm.

Sự ôxy hóa sinh hóa các chất tẩy diễn ra thông qua các phản ứng lên men, trong đó nếu như một phản ứng bị ngừng, thì quá trình phân hủy chất không diễn ra đến cuối cùng và các sản phẩm phân rã trung gian được tích tụ lại (Chernhaeva và nnk, 1982).

Vì phân tử ô xy liên kết với chất bị ôxy hóa mà không tách thành các nguyên tử riêng biệt, nên vào thời điểm đầu tạo ra các hợp chất trung gian dạng perôxit. Sau đó, nhóm perôxit chuyển hóa thành nhóm cồn, nhóm này tiếp tục bị ôxy hóa qua nhóm andehit, và biến thành nhóm carbôxil. Khi ôxy hóa nhóm methyl xuất hiện axit carbon, và về phần mình, nó lại bị β -ôxy hóa, rất phổ biến trong các tế bào sống. Do đó, sự ôxy hóa các chất tẩy diễn ra qua một loạt các sản phẩm trung gian, như cồn, axit, hợp chất carbonil, phenol và sulphat.

Giai đoạn thứ nhất của sự phân nhánh các alkylsulphat là thủy phân đơn giản, tạo thành cồn và axit lưu huỳnh. Cồn dễ bị ôxy hóa bằng nhiều vi khuẩn đến axit cacbon và nước.

Mức ôxy hóa sinh hóa các alkylbenzolsulphonat phụ thuộc vào độ dài và đặc điểm của nhóm alkyl nhánh và các tính chất của nguyên tử cacbon, liên kết vòng benzol với nhóm alkyl. Số nhánh của nhóm alkyl, cũng như sự có mặt các đồng đẳng và đồng phân làm chậm quá trình ôxy hóa sinh hóa. Trong khi ôxy hóa sinh hóa các alkylbenzolsulphonat, lúc đầu nhóm methyl nằm xa vòng benzol nhất bị ôxy hóa, sau đó đến các mạch alkyl và cuối cùng vòng benzol bị phân mạch. Các chất alkylbenzol-sulphonat với những mạch alkyl dài không rẽ nhánh bị ô xy hóa nhanh hơn so với các mạch ngắn không rẽ nhánh.

Các nghiên cứu thực nghiệm về phân hủy sinh học thuốc tẩy “Novost”, một chất tẩy phổ biến trên gốc các alkylsulphat, trong nước biển với độ muối khác nhau (Aphanaseva, 1978) đã cho thấy rằng quá trình phân hủy các chất tẩy tương ứng với phản ứng bậc một, khi hằng số tốc độ phản ứng được biểu diễn bằng phương trình

Các quá trình tự làm sạch môi trường biển khỏi những chất ô nhiễm

$$K = \frac{2.3}{t} \lg \frac{C_0}{C_t} \quad (4.3)$$

ở đây t - thời gian.

Cũng có thể mô tả các quá trình ôxy hóa sinh hóa nhiều loại chất tẩy khác bằng các phương trình phản ứng bậc một (Chernhaeva và nnk, 1982).

Như có thể mong đợi, tốc độ tự làm sạch nước tự nhiên khỏi các chất tẩy được quy định bởi nhiều yếu tố: cấu tạo hóa học của chất tẩy, nồng độ ban đầu của chúng, độ muối, nhiệt độ, pH, hàm lượng ôxy hoà tan và sự có mặt các chất ô nhiễm khác trong nước. Nồng độ của các alkylsulphat thường giảm khá nhanh, nồng độ của các alkylsulphonat giảm chậm hơn và nồng độ của các alkylbenzolsulphonat thì giảm rất chậm (bảng 4.1).

Khi tăng độ muối, các hằng số phân hủy các chất tẩy giảm (bảng 4.2), tuy nhiên trong các khối nước có độ muối gần như nhau, thì mức ô nhiễm có một vai trò nhất định, vì mức ô nhiễm đòi hỏi sự thích nghi của vi thực vật đối với sự tiêu thụ các chất ô nhiễm đó. Nếu có mặt các sản phẩm dầu, sự ôxy hóa sinh hóa các chất tẩy bị chậm lại, bởi vì với nồng độ các hydrocacbua dầu trên 0,05 mg/l, các vi sinh vật sẽ dùng dầu trước tiên như một nguồn thức ăn, chỉ khi nồng độ dầu giảm tới 0,03 mg/l, vi sinh vật mới bắt đầu dùng các chất tẩy.

Bảng 4.1. Các hằng số tốc độ ôxy hóa các chất tẩy trong nước tự nhiên

trong các điều kiện tĩnh (Đolgienko, 1971)

Chất	Nồng độ đầu, mg/l	K (ngày) ⁻¹
“Novost” (alkylsulphat từ cồn tự nhiên)	2,013,0	0,640,58
“Progress” (alkylsulphat từ cồn nhân tạo bậc một và bậc hai)	1,09,1	0,500,46
AS?1 (alkylsulphonat)	1,816,5	0,130,10
NP?1 (alkylbenzolsulphonat)	0,9511,4	0,010,02

Bảng 4.2. Phụ thuộc các hằng số tốc độ phân hủy các chất tẩy vào độ muối và loại nước (Aphanaseva, 1978)

Dạng nước	Độ muối
K (ngày đêm) ⁻¹	

Các quá trình tự làm sạch môi trường biển khỏi những chất ô nhiễm

Alkilsulphat	Alkilbenzolsulphonat		
Sông Daugava	Nước ngọt	2,56	-
Cửa biển sông Daugava	5,12	2,90	-
Vịnh Riga	7,06	2,49	-
Hắc Hải	18,34	2,04	2,86
Địa Trung Hải	36,99	1,58	2,56
Đại Tây Dương(gần quần đảo Canari)	36,99	1,91	1,86

Hằng số tốc độ phụ thuộc vào nhiệt độ bằng công thức

$$K_T = \frac{K_{293}}{Q_{10}} \frac{283}{(T-10)} \left(\frac{293}{T} - 1 \right) \quad (4.4)$$

ở đây Q – hệ số nhiệt Vant-Goff (~ 3,2), T – nhiệt độ (Kelvin), số 283, 293 – giá trị nhiệt độ đo bằng độ Kelvin.

Bảng 4.3. Các hằng số tốc độ phản ứng oxy hóa chất tẩy phụ thuộc vào nhiệt độ trung bình tháng của biển Bantich (Aphanaseva, 1978)

Tháng	Nhiệt độ	K (ngày) ²¹
1	0,7	0,0283
3	2,3	0,0320
5	8,2	0,0474
8	17,7	0,1617

Tác động của nhiệt độ có thể theo dõi trên thí dụ biển Bantich (bảng 4.3). Về pH: môi trường kiềm nhẹ như nước biển là thuận lợi nhất. Trong môi trường axit và môi trường kiềm, tốc độ phản ứng oxy hóa chất tẩy bị giảm 2-3 lần.

Bảng 4.4. Hằng số tốc độ chuyển hóa detergent anion trong điều kiện ưa khí và kỵ khí (ngày đêm)⁻¹ (Kaplin, Phesenco, 1975)

Chất	
Điều kiện	

Ưu khí	Kỵ khí	
“Novost”	0,59	0,12
“Progress”	0,45	0,10
Sulphonol clo	0,14	0,04
AS?1	0,10	0,02
Sulphonol NP?3	0,12	0,002
Sulphonol NP?1	0,02	0,001

Sự oxy hóa sinh hóa các chất tẩy diễn ra có tiêu thụ oxy, vì vậy, khi hàm lượng oxy trong nước giảm, tốc độ phân hủy các chất tẩy giảm. Quy luật này được biểu hiện khi so sánh các tốc độ chuyển hóa một số chất tẩy trong điều kiện ưa khí và kỵ khí (bảng 4.4).

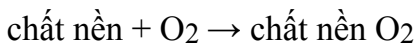
Sự phân hủy các chất tẩy trong nước biển chủ yếu là do các vi sinh vật. Những nhân tố quyết định trong quá trình này là nhiệt độ nước và các đặc điểm chế độ thủy hóa. Đồng thời sự tiêu hủy các chất tẩy từ nước tự nhiên cũng diễn ra nhanh hơn nhờ các quá trình hấp phụ, bởi vì gần 20 % khối lượng chất tẩy hoà tan trong nước bị hấp phụ bởi các chất lơ lửng và đi vào bùn trong quá trình lắng đọng trầm tích. Tại các vùng nước nông, các chất tẩy bị hấp phụ có thể là nguồn ô nhiễm thứ sinh của môi trường nước.

Sự tự làm sạch khỏi các chất phenol

Tùy thuộc vào bản chất hóa học của các phenol, quá trình oxy hóa chúng có thể diễn ra bằng con đường sinh hóa và lý hóa.

Ôxy hóa sinh hóa được thực hiện dưới tác động của các men do các vi sinh vật tiết ra. Trong quá trình tách các phân tử phenol, có sự tham gia của các men loại sinh oxy và loại chuyển hóa oxy. Để tạo ra các men, có tác dụng xúc tác tách vòng thơm (men cảm ứng), thì quá trình thích nghi vi sinh vật với ô nhiễm phenol là rất quan trọng. Những vi thực vật như vậy sẽ xuất hiện ở những nơi nước thường xuyên bị ô nhiễm phenol.

Trong điều kiện có mặt không ít hơn hai nhóm oxy ở trong nhân của phân tử, thì phenol sẽ tách nhóm hydroxin đến pirokatexin và chất cuối cùng bị tách nhánh. Sự tách nhỏ các hợp chất phenol được thực hiện nhờ các men chứa sắt được kích thích bằng Fe^{2+} . Chúng xúc tác quá trình liên kết với chất nền của hai nguyên tử ô xy theo mỗi liên hệ kép:



và biểu lộ hoạt tính của mình trong điều kiện ưa khí.

Các quá trình tự làm sạch môi trường biển khỏi những chất ô nhiễm

Trong điều kiện tự nhiên, tất cả các quá trình oxy hóa các phenol xảy ra đồng thời, bổ sung và phát triển lẫn nhau. Trong đó sự oxy hóa phenol đi kèm theo với các phản ứng ngưng tụ và trùng hợp tạo thành axit humin.

Số lượng và vị trí nhóm OH trong những phân tử của các phenol có vai trò quan trọng. Các nghiên cứu của V. T. Kaplin (1966) đã xác định được rằng, trong số các phenol một nguyên tử, thì oxi-benzol là có tốc độ phân hủy cực đại, krezol và ksilenol được oxy hóa với tốc độ nhỏ hơn. Càng nhiều nguyên tử hydro trong vòng benzol được thay bằng các nhóm alkyl, thì các phenol càng thể hiện độ bền lớn hơn đối với sự oxy hóa sinh hóa.

Cường độ phân hủy các phenol trong nước biển phụ thuộc vào độ muối, pH, các chất dinh dưỡng và chất lơ lửng.

Hằng số tốc độ phân hủy giảm rất mạnh, khoảng hai lần, nếu tăng độ muối từ cực tiểu lên 4–6 ‰. Tiếp theo, trong dải độ muối từ 6 đến 10–12 ‰, hằng số chỉ giảm 1,5 lần.

Khi pH tăng, tốc độ phân hủy các phenol tăng. Các chu kỳ bán phân của phenol tại pH bằng 7,45; 8,56 và 8,85 tuần tự là 1000, 200 và 100 giờ (Simonov, Likova, 1972).

Tốc độ phân hủy phenol tăng mạnh khi thêm vào nước các chất dinh dưỡng (các photphat và muối kim loại). Điều này chứng tỏ về sự tăng số lượng vi thực vật tích cực sử dụng phenol trong trường hợp đủ chất dinh dưỡng.

Nhận thấy rằng, tốc độ phân hủy phenol phụ thuộc nhiều vào nồng độ xuất phát của nó. Khoảng nồng độ 0,03–3,0 mg/l là khoảng tối ưu nhất, chu kỳ bán phân gần 100 giờ. Với các nồng độ khác, chu kỳ bán phân của phenol tăng lên. Điều này được giải thích là do: trong trường hợp nồng độ thấp, phenol không còn giữ vai trò nguồn năng lượng đối với các vi sinh vật oxy hóa phenol, còn khi nồng độ lớn quá, thì phenol trở thành chất khử trùng.

Sự tồn tại ô nhiễm dầu làm chậm quá trình phân hủy phenol, bởi vì trong quá trình phân hủy sinh học các hydro cacbua dầu tạo thành các phenol tự tạo, làm tăng mức ô nhiễm chung. Ngược lại, các chất hữu cơ (đạm, mỡ, cacbon), có mặt trong nước thải sinh hoạt và công nghiệp, làm tăng tốc độ phân hủy phenol.

Sự có mặt oxy tự do trong dung dịch có ý nghĩa lớn, bởi vì sự phân hủy phenol trong nước biển diễn ra chủ yếu theo cơ chế oxy hóa. Thí dụ, trong nước có độ muối 4 và 10 ‰, chi phí oxy cho phân hủy phenol về trung bình bằng 138,1 mg O₂ cho 1 mmol phenol. Để oxy hóa phenol hoàn toàn, cùng với các sản phẩm trung gian và sản phẩm dư của quá trình phân hủy, đòi hỏi 445,6 mg O₂ cho 1 mmol phenol (Likova, Simonov, 1978).

Các quá trình tự làm sạch môi trường biển khỏi những chất ô nhiễm

Sự phân hủy sinh học các chất poli-hydrô cacbua thơm

Phân hủy các chất gây ung thư trong môi trường nước có thể xảy ra dưới tác động của các nhân tố lý hóa của sinh cảnh và các sinh vật.

Những phân tử của các hydrô cacbua thơm vòng kín (PAH) có độ bền vững lớn đối với sự oxy hóa nhờ độ vững chắc nâng cao của các mối liên hệ nội phân tử do sự liên hợp π -electron trong các vòng thơm. Do nồng độ PAH trong nước rất thấp, nên quá trình chúng tự oxy hóa chỉ diễn ra rất chậm, nhưng vì trong nước có oxy, các vết tích O_3 và H_2O_2 , tác động của tia bức xạ cực tím nên xuất hiện quá trình oxy hóa quang học, tác động hiệu quả hơn khoảng 10 lần so với quá trình tự oxy hóa. Do đó, oxy hóa quang học có thể là một trong những hợp phần của tổ hợp tự làm sạch môi trường nước khỏi PAH (Kirso và nnk, 1988).

Trong biển, vai trò của oxy hóa vi sinh đối với benzapiren (BP) rất quan trọng. Các công trình khảo sát trên biển Bantich (Shuban và nnk, 1980) đã phát hiện ra sự phong phú về các loài vi sinh vật có khả năng chịu đựng được BP, với số lượng từ vài chục đến hàng nghìn tế bào trong 1 ml nước. Hàm lượng lớn nhất của chúng được xác định ở các lớp sát mặt và lớp nửa mét bên trên của biển. Hàm lượng tế bào cực đại tìm thấy ở phần phía nam biển Gotlan, ở các vùng Cattegat, các vũng sâu Arcon và Bornholm. Chính ở những nơi ấy cũng tìm thấy hàm lượng BP cao trong phù du sinh vật và trầm tích đáy. Những giới hạn về số lượng vi sinh vật BP- chịu đựng và BP- phân rã tìm thấy ở nhiều vùng của Đại Tây Dương, phía bắc vĩ tuyến $10^\circ N$ trong các công trình khảo sát các năm 1978–1979 (Shiban, Volod-kovich, Panov, 1985).

Trong các thí nghiệm mô hình *in situ* kèm theo phân tích hóa học sau đó, đã nhận được: tốc độ phá hủy BP bởi vi khuẩn bằng 2,3–5,5 $\mu g/l$ sau 10 ngày, tức chịu phân hủy sinh học khoảng 10–20 %. Nếu có mặt glucoza, phân hủy BP đạt 45 %. Điều này nói lên khả năng đồng oxy hóa BP cùng với các chất hữu cơ khác.

Theo đánh giá của Iu. A. Izrael (1984), vi khuẩn nổi của Đại dương Thế giới có khả năng phá hủy đến 400 tấn BP trong một năm.

Sự kết vón sinh học các chất ô nhiễm

Các quá trình bẫy sinh học, tích tụ sinh học và kết vón sinh học các chất ô nhiễm liên quan mật thiết với cường độ của quá trình quang hợp và truyền thức ăn theo các khâu của mạng dinh dưỡng. Tập hợp các quá trình này đảm bảo sự tích tụ những chất độc hại trong sinh quần, sự lưu chuyển trong các hệ sinh thái và loại bỏ một phần vào trầm tích đáy. Theo những quan niệm hiện đại, gần 50 % chất hữu cơ tổng hợp cùng với các chất độc bị loại khỏi tầng giàu ánh sáng. Tùy thuộc độ sâu, 2–10% khối lượng vật liệu này đạt tới đáy, phần còn lại khoáng hóa trong các lớp nước và lại bị cuốn hút vào các chu trình sinh địa hóa.

Các quá trình tự làm sạch môi trường biển khỏi những chất ô nhiễm

Với tư cách thí dụ, có thể xét sự kết vón sinh học các kim loại nặng. Ước lượng dòng các kim loại với chất lơ lửng dinh dưỡng từ lớp 0–400 m dẫn trong bảng 4.5.

Bảng 4.5. Tốc độ gia nhập và loại bỏ một số kim loại (tấn/năm) tại độ sâu 400 m

và tốc độ tích tụ chúng trong trầm tích đáy Đại dương Thế giới (Izrael, Shiban, 1985)

Quá trình	Thủy ngân	Chì	Cađimi
Nhập từ bên ngoài	$(7?11).10^3$	$(3?40).10^5$	$(1,5?34).10^3$
Kết vón sinh học tại độ sâu 400 m	$3,2.10^3$	$8,5.10^4$	$2,6.10^4$
Tích tụ trong trầm tích đáy	$5,4.10^2$	$1,4.10^4$	$4,3.10^3$

Mặc dù tính chất gần đúng của các dữ liệu hiện có, thấy rằng khối lượng kim loại do chất lơ lửng mang đi khỏi lớp hoạt động đại dương nhỏ hơn nhiều so với khối lượng nhập vào đại dương từ các nguồn tự nhiên và nhân tạo. Điều này chứng tỏ về xu hướng tích tụ kim loại trong các khối nước đại dương và, như hệ quả, về tăng cường liên tục dòng kim loại cùng với vật liệu trầm tích đi xuống các lớp trầm tích đáy. Thí dụ, ở lòng chảo Santa – Barbara gần bờ Caliphocnia, tại độ sâu 580 m, hàm lượng thủy ngân trong trầm tích đáy tạo thành sau năm 1960 gần hai lần lớn hơn hàm lượng trong trầm tích đáy đã tích lũy được cho đến năm 1920 (Gerlax, 1985). Tương tự, hàm lượng thủy ngân, chì, cađimi và kẽm trong các mẫu khoan trầm tích đáy hiện đại ở vịnh Phần Lan và phần phía bắc biển Bantich đã tăng 3–5 lần so với những gì quan trắc được vào đầu thế kỉ 20 (Voipio, 1981).

Đánh giá định lượng về kết vón sinh học các hydrô cacbua dầu, thuốc bảo vệ thực vật chứa clo hữu cơ và các chất ô nhiễm khác hiện còn khó khăn.