

# MƯA ACID VÀ TÁC ĐỘNG ĐẾN MÔI TRƯỜNG

Lắng tụ acid và khả năng tác động của nó lên nơi sinh sống(habitat), sinh vật, vật chất và sức khỏe con người đã được biết đến từ lâu. Đã có tài liệu về mưa acid từ thời kỳ trước thiên chúa giáng sinh, nhưng đến giữa thế kỷ thứ 19 lúc cuộc cách mạng kỹ nghệ bắt đầu thì vấn đề mưa acid được ghi nhận đầy đủ. Thuật ngữ “mưa acid “đã được dùng đầu tiên vào năm 1872.

Vấn đề mưa acid rất phức tạp và mang tính chất lâu dài do nó đòi hỏi những nghiên cứu về các mối tương tác hóa học, sinh lý học, sinh thái học. Ngoài ra nó còn là vấn đề quốc tế, không chỉ hạn chế trong biên giới của một nước nào và ảnh hưởng đến các vấn đề kinh tế. Vì vậy cần phải có những hiểu biết đầy đủ về mưa acid, đặc biệt là tác động của nó đối với tài nguyên thủy sinh.

## 1. NGUỒN GÂY MƯA ACID

### Thành phần của mưa acid

Acid có thể lắng tụ ở dạng hạt, khí hoặc hỗn hợp của cả hai lên trên môi trường nước, đất hoặc cây trồng. **Các thành phần gồm có: ion hydrogen ( $H^+$ ), khí sulfate ( $SO_4$ ), khí nitric monoxide (NO), và khí nitrogen dioxide ( $NO_2$ ).** Các chất khác như những hợp chất hữu cơ bay hơi (VOC=volatile organic compounds) góp phần trong phản ứng quang hóa để tạo ra các phân tử mang tính acid. Ammonia ( $NH_3$ ) là chất có tác dụng trung hòa trong khí quyển. Ngoài ra còn có những hợp chất hữu cơ có tác dụng cân bằng ion trong nước và đất.

Các vật chất acid có thể lắng tụ xuống đất nước ở dạng hạt khô (dry particulates) hay dạng nước (mưa, sương mù, tuyết).

Sulfate bắt nguồn từ khí  **$SO_2$  sinh ra do đốt các địa khai chứa nhiều lưu huỳnh** tại các nhà máy phát điện, máy sưởi ấm ở gia đình và một số nguồn khác trong sản xuất kỹ nghệ.  **$SO_2$  còn có thể sinh ra từ các núi lửa** và sự **phân giải chất đạm** do các vi khuẩn sulphate.  $SO_2$  có thể lắng tụ ở dạng khô hay bị oxid hóa bởi ozone ( $O_3$ ), peroxides, hoặc các gốc hydroxyl tự do (OH) để biến thành  $SO_4^{2-}$  và **acid sulfuric ( $H_2SO_4$ ),** hiện diện trong không khí ở thể aerosol và sẵn sàng kết hợp với nước ngưng tụ trong mây và rơi xuống thành mưa.

Con số ước lượng cho toàn thế giới về lắng tụ S nguồn gốc tự nhiên vào khoảng  $50-100 \times 10^6$  tấn/năm, thêm vào đó là  $80 \times 10^6$  tấn/năm do con người tạo ra. Phần S do

con người tạo ra thay đổi từ 1-3% ở các nước không kỹ nghệ hóa cho đến 43,8% ở các nước kỹ nghệ hóa mạnh (Xem bảng 1).

Bảng 1 Mức phát tán SO<sub>2</sub> từ khu vực kỹ nghệ và đốt nhiên liệu (x10<sup>6</sup> tấn S/năm)

Lục địa	Nhiên liệu đốt	Kỹ nghệ	Tổng số	Phần trăm so với toàn thế giới
Châu Phi	1,0	1,3	2,3	3,0
Châu Á	15,0	3,2	18,2	23,0
Châu Đại Dương	0,4	0,3	0,7	1,0
Châu Âu	30,0	4,8	34,8	43,8
Bắc Mỹ	15,3	3,8	19,1	24,0
Nam và Trung Mỹ	2,4	1,7	4,1	5,2
Thế giới	64,1	15,1	79,2	100,0

Khí nitric oxide (NO<sub>x</sub>) cũng bắt nguồn từ việc đốt nhiên liệu địa khai, nhưng phần lớn NO<sub>x</sub> do hoạt động con người là từ các loại **xe cộ**. Các nguồn khác như việc **đốt các trảng (savannah) và vùng rừng bị chặt trắng, do sấm sét và sự phân hủy của vi khuẩn, quang phân giải của N ở biển, oxy hóa của NH<sub>4</sub> và N trong không khí**. Mức lắng tụ trên toàn thế giới có vào khoảng 25-99 x 10<sup>6</sup> tấn N/năm, trong đó khoảng 1/3 là nguồn gốc thiên nhiên .

Phân tử nitric monoxide (NO) hầu như không tan trong nước và phần lớn bị oxi hóa bởi ozone hoặc bởi các phản ứng quang hóa khác thành (NO<sub>2</sub>). NO<sub>2</sub> có thể rơi xuống ở dạng khô hoặc bị oxi hóa tiếp tục thành **HNO<sub>3</sub>** , HNO<sub>3</sub> rơi xuống đất ở dạng khô hoặc lỏng. Sự lắng tụ SO<sub>4</sub> và NO<sub>x</sub> làm tăng nhanh quá trình acid hòa vốn có sẵn do các hợp chất hữu cơ có trong tự nhiên. Sự phân hủy chất mùn tạo ra acid humic và fulvic, sau đó tiếp tục phân giải cho ra các acid dây thẳng (aliphatic) hoặc thơm (aromatic). Sự phong hòa tự nhiên của pyrites, đặc biệt là ở các vùng mỏ, có thể làm tăng tính acid của nước và đất.

### Sự acid hóa của đất và nước

**Vẫn chưa có sự thống nhất hoàn toàn về định nghĩa mức độ acid gây ra tác động xấu của thủy sa, nước mặt và đất.** Mức độ chua gây tác hại thay đổi tùy theo mức H<sup>+</sup> trong khí quyển, tính đệm của đất và nước mặt, tùy theo tính chịu đựng khác nhau của các loài và cộng đồng sinh vật. Có người cho rằng pH 5,6 là trị số của nước mưa sạch, có ý kiến khác cho rằng nếu không có sự tác động của con người thì mức acid của nước

mưa vào khoảng 5. Ở những vùng xa xôi, nguyên thủy của địa cầu, độ chua của mưa có thể từ 4 đến 6. Ở những vùng có núi lửa phun, pH mưa có thể nhỏ hơn hay bằng 3.

Đất và nước có một **khả năng trung hòa mưa acid rất lớn**. Khả năng đệm chủ yếu của đất do các cation sau:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  và  $\text{K}^+$ , trong đó  $\text{Ca}^{2+}$  có vai trò quan trọng nhất. Các loại đất phát triển trên đá **granite** thường thiếu các cation kiềm và có tính đệm kém. Nước mặt phản ánh trung thực tính đệm của vùng đất trong lưu vực do nước chảy tràn và trực di qua các lớp đất.

Trong các vực nước tự nhiên xảy ra nhiều loại phản ứng giữa các acid mạnh có nguồn gốc khoáng vật có trong mưa acid với các acid hữu cơ yếu hơn có sẵn trong đất và nước. Các acid mạnh có khả năng phân ly  $\text{H}^+$  rất lớn, trái lại các acid yếu có thể cung cấp hoặc lấy đi  $\text{H}^+$  tùy vào pH của môi trường. Ở pH 5-6, các acid yếu có tác dụng đệm vừa phải, do vậy đo lượng  $\text{H}^+$  tổng số khó chính xác. Để tiện lợi, người ta thường dùng độ kiềm hay khả năng trung hòa acid (ANC=acid-neutralizing capacity) thay vì đo đạt trị số của  $\text{H}^+$

**ANC** =  $\{\text{HCO}_3^-\} + \{\text{CO}_3^{2-}\} + \{\text{OH}^-\} + \{\text{CÁC CHẤT NHẬN H}^+ \text{ KHÁC}\} - \{\text{CHẤT CHO H}^+\}$ .

Trong thực tế, nước có  $\text{ANC} \leq 200$  được xem là nhạy với độ chua  $\text{ANC} \leq 100$  được xem là rất nhạy  $\text{ANC} \leq 0$  nước có tính acid cao

## 2. TÁC ĐỘNG CỦA MƯA ACID LÊN HỆ SINH THÁI THỦY

### Tác động tổng quát lên hệ sinh thái thủy

Tác động của sự giảm pH lên sinh vật và sinh hoạt của các quần thể gồm:

1) Nồng độ  **$\text{H}^+$  cao** gây độc trực tiếp trên thủy sinh vật. pH thấp thường làm tổn hại đến cân bằng  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , và  $\text{K}^+$  trong cơ thể sinh vật như bọ sinh vật đáy vô sống, cá và bò sát.

2) Ở pH thấp, **nhôm sẽ di động** và thay đổi cấu tạo. Nhôm là kim loại phổ biến nhất trên bề mặt trái đất và là loại khoáng phổ biến đứng hàng thứ ba. Nhôm bị rửa trôi khỏi vùng lưu vực bị acid hóa và tích lũy lại trong các vực nước đến mức gây độc. Độc tính của nhôm trong nước rất phức tạp và tùy thuộc vào nồng độ nhôm, loại sinh vật, pH, nồng độ của các ligand (có tác dụng làm thay đổi đặc tính của nhôm) cả mức calci. Ở pH khoảng 4-5,5 tác động của nhôm biến đổi từ chỗ giảm bớt độc tính của  $\text{H}^+$  đến mức thực sự gây thêm mức tử vong cho sinh vật. Ở pH lớn hơn 6, nhôm hòa tan ít và bị kết tủa vào bùn đáy hoặc các đài chất. Ở pH dưới 5,5 độ hòa tan của nhôm gia tăng và nằm ở dạng ion vô cơ  $\text{Al}^{3+}$ , hydroxide ( $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  hoặc  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ), hoặc ở

dạng ( $\text{AlF}_3$ ). Các dạng nhôm vô cơ này thường độc hại hơn các loại nhôm kết hợp với các chất hữu cơ, nhất là đối với cá. Đối với các giai đoạn sinh trưởng đầu tiên của một số cá và bò sát, ở pH thấp nhôm tạm thời ức chế độc tính  $\text{H}^+$  gây ra do nó làm giảm tính thấm ion qua màng cơ thể. Nhôm có thể nối kết với P để tạo ra một phức hợp không hòa tan không thể hấp thu bằng con đường sinh học. Bởi vì P là yếu tố giới hạn trong các vực nước nghèo, sự nối kết này có khả năng làm giảm năng suất sơ khởi. Sự kết tủa P do nhôm xảy ra mạnh nhất ở pH từ khoảng 5-6.

3- Các kim loại khác cũng trở nên di động và độc hại ở pH thấp. Đặc biệt, chì ở dạng hòa tan có thể do sự lắng tụ chung với các chất gây acid khác, trái lại cadmium có thể gia tăng trong nước do sự rửa trôi từ vùng đất trong lưu vực. **Nhiều nghiên cứu cho thấy rằng nồng độ Hg trong cá biến thiên nghịch chiều với pH của nước.** Sự gia tăng của Hg có thể do sự tăng thêm mức lắng tụ hoặc di động trực tiếp hay gián tiếp thông qua sự tăng cường methyl hoá các kim loại. Các sinh vật đồng hóa methyl thủy ngân dễ nhất và pH thấp có ảnh hưởng tới tốc độ methyl hóa của các quá trình hoạt động của vi sinh

4- Sự có mặt của các cation kiềm làm giảm bớt độc tính của  $\text{H}^+$ . Nồng độ Ca thấp ở các vực nước nhạy với độ acid bởi vì vùng đất lưu vực phát triển trên đá granit không có nhiều đá vôi. Mức pH gây tác hại đến các động vật đáy vô sống và cá thường cao ở các loại nước rất mềm ( $< 100\text{-}150 \text{ meq/l Ca}$ ) hơn là nước có nhiều vôi. **Nồng độ Ca thấp làm gia tăng tính thấm của màng nguyên sinh đối với các ion cũng như ảnh hưởng đến sự trao đổi nước và tăng độc tính của  $\text{H}^+$ .** Các loại nhuyễn thể và giáp xác hấp thu Ca để cấu tạo vỏ rất nhạy cảm đối với nồng độ Ca thấp và là những loài bị tiêu diệt trước tiên một khi có sự acid hóa vực nước .

5- pH càng thấp thì vực nước càng trong suốt do những sự thay đổi thành phần của các chất hữu cơ hòa tan hoặc do sự kết tụ của các phức hợp nhôm hữu cơ hơn là do sự giảm lượng phiêu sinh thực vật. Độ trong suốt của nước cao làm tăng sự quang tổng hợp ở vùng nước sâu và làm cho các thủy sinh vật dễ bị chìm nước sâu bắt.

6- Các hợp chất mùn (lơ lửng hoặc hòa tan) có mối quan hệ phức tạp với độ pH. Ở pH 4 và 5 chúng là chất đệm giúp duy trì pH nước. Nước mặt ở những hồ do nước thấm (seepage) tạo thành có DOC cao thì ít biến động do sự tích tụ acid hơn là các hồ có nước trong. Các chất mùn có thể nối kết với các chất dinh dưỡng, nhôm và các kim loại khác và ngăn cản sinh vật hấp thụ các chất này. Tùy theo loại nồng độ của chất mùn mà mức hấp thụ biến đổi. Chẳng hạn độc tính của nhôm thường thấp ở nước có mức DOC trung bình ( $5\text{-}10\text{mg/l}$ ) hơn là nước có DOC thấp. Lượng chất mùn cao ( $>10 - 20 \text{ mg/l}$ ) có thể gây độc trực tiếp cho ấu trùng bọ sán và cộng lực với các chất gây acid lắng tụ.

7- **Độ phong phú của loài thay đổi tùy theo độ chua.** Khi độ chua tăng thì độ phong phú của phiêu sinh thực và động, periphyton các loại vô sống lớn và một số bò sát bị giảm.

8- Thành phần loài của vi khuẩn, phiêu sinh động thực vật, bọ thực vật thượng đẳng thủy sinh (macrophyte) và các sinh vật vô sống trong nước có thể thay đổi mà không có sự suy giảm rõ rệt lượng sinh khối hoặc sản lượng. Độ nhạy cảm đối với pH thấp thay đổi tùy theo loài: các loài nhạy cảm với acid dễ bị diệt sớm do sự acid hóa nước mặt. Một số loài có tính chống chịu acid gia tăng dân số do sự giảm cạnh tranh từ các loài không chịu nổi độ chua. Các loài phổ biến và nhạy với độ acid hoá của nước. Một số acidobiontic, tảo khuê (diatom), sinh vật bám (periphyton), amphipods tôm (crayfish), ấu (leeches) và cá chép (cyprinid) là những sinh chỉ thị (bioindicator) tốt nhất. Thêm vào đó ốc sên (gastropoda) và trai nước ngọt (Pelecypoda) có tính chịu đựng mức Ca thấp và độ acid cao. Amphipod, *Gammarus pulex* và nhiều loài *Daphnia* (Branchiopoda) cũng nhạy cảm với pH nhỏ hơn 5,5.

### **Một số tác động đặc thù lên các thủy sinh vật**

#### **Tác động lên nhóm thực vật thượng đẳng thủy sinh (macrophytes)**

Về tác động của mưa acid lên nhóm bọ thực vật thượng đẳng thủy sinh vẫn còn nhiều ý kiến khác biệt, có người cho rằng nghiên cứu về kim loại nặng và sự phối hợp của nó với pH để tác động lên thủy thực vật cho thấy rằng nhôm có thể tích lũy đến 5000mg/kg theo trọng lượng khô, đây là mức có thể gây độc cho một số loài động vật. Nhiều loài thực vật của vùng đất ướt tỏ ra dễ bị hại do Al, Cd và Pb trong điều kiện pH thấp.

#### **Tác động lên bọ sinh vật không xương sống (vô sống)**

Khảo sát các hồ và suối cho thấy độ phong phú của các loài phiêu sinh thực thuộc lớp Tảo vàng ánh (Chrysophyceae) và Tảo khuê (Bacillariophyceae) giảm đi theo độ giảm của pH. Khi hồ bị acid hóa thì thành phần sinh vật phân hủy chủ yếu chuyển từ nhóm vi khuẩn sang nhóm nấm. Các cộng đồng nguyên sinh động vật, phiêu sinh động thực vật và sinh vật bám suy giảm về độ phong phú của loài ở pH từ 3 đến 5.

Trong số các loài côn trùng, bọ hai cánh, bọ cánh cứng và chuồn chuồn chịu được nước pH thấp, trái lại caddisfly và stonefly dễ bị hại do pH thấp. Bọ giáp xác thường nhạy cảm với sự acid hóa. Các giống *Daphnia*, *Diaptomus*, *Branchinecta* và *Lepidurus* không thể điều hòa được mức Na, Cl, K và Ca cơ thể khi chúng sống ở pH bằng 2,8. Trái lại ấu trùng của côn trùng thì không bị ảnh hưởng gì.

So sánh 6 loài vô sống cho thấy:

*Hyalella afteca* (amphipod) có pH gây chết 4,3-4,9 trong khi các loài vô sống khác chịu được pH 3 hoặc thấp hơn. Bọ 2 mảnh (*Pisidium* spp) và chân bụng (*Amnicola* sp) có thể chịu được pH 2,3- 3 mặc dù chúng ít có mặt ở nước do chúng thiếu Ca.

Tôm (giống *Orconectes*) khó hấp thu Ca khi pH nhỏ hơn 5,5 và không sinh sản được ở pH 5,0- 5,5. Trái lại một loại tôm khác (giống *Cambarus* spp) có thể chịu được pH thấp cỡ 2,4. Thông thường sinh khối nhóm vô sống giảm đi ở các hồ và suối bị acid hóa, có khi toàn bộ nhóm nhạy cảm biến đi và nhóm chịu acid phát triển mạnh lên do đó không làm thay đổi tổng sinh khối.

### Tác động lên cá

Tác động của pH lên các loài cá rất phức tạp. Những thí nghiệm trong phòng về tác động của pH thấp thay đổi rất nhiều tùy theo (1) lượng Al và Ca; (2) dạng Al; (3) cách tiếp xúc (tiếp xúc theo lối dòng chảy hay tĩnh tại); (4) thời gian tiếp xúc; (5) giai đoạn sinh trưởng của vật thí nghiệm; (6) chỉ tiêu đo đạc (tử vong, sinh trưởng, độ mất để...)

Tương tự các khảo sát ngoài đồng cũng khó khăn. Trước khi kết luận một sự tổn hại về mặt sinh học cần phải thỏa mãn 3 điều kiện:

- (1) Loài cá hiện không tồn tại trước đây đã từng sinh sản tự nhiên ở vực nước khảo sát.
- (2) Có độ gia tăng acid trong thời gian gần đây.
- (3) Không có lý do nào khác gây ra sự suy giảm độ phong phú của giống loài.

Tác động trực tiếp của pH thay đổi tùy loài cá, giai đoạn sinh trưởng và sự tương tác của các chất gây acid với các hóa chất khác. Trứng đang phân cắt nhạy cảm với độ chua của nước.

Tác động sơ cấp của pH thấp lên cá là do nó cản trở sự điều hòa ion. Cá tiếp xúc với mức  $H^+$  cao sẽ mất các cation cuối cùng chết đi. Cá nhạy cảm với  $Al^{3+}$  và  $Al(OH)^{+2}$  hơn là với các dạng nhôm vô cơ khác, chúng không nhạy cảm đối với các nhôm hữu cơ. Vôi giúp giảm tác động của pH do chúng làm giảm tính thấm của màng tức là giảm thoát ion ra ngoài.

Khảo sát tính độc và pH gây tử vong của 43 loài cá (xem bảng) cho thấy phần lớn đối với các loài mức pH gây độc vào # 5,0 nhưng đối với một số loài khác như cá chép có độ nhạy cảm cao nên có thể chết ở pH 6.

Các tác động dưới mức tử vong cho cá do acid hóa vực nước bao gồm:

- 1) Những sự thay đổi về hành vi.
- 2) Giảm sinh trưởng.
- 3) Sự biến dạng cơ thể.

#### 4) Xương bất bình thường.

Giống cá *Catostomus commersoni* bắt ở hồ có pH 4,8 có tỉ lệ Ca/P thấp, Mg giảm và Mn, Ba, S và Z tăng cao hơn so với hồ có pH trung tính.

Trứng cá *Salvelinus fontinalis* tiếp xúc với pH 5,5 thì cá con nở ra bị ảnh hưởng sức sống. sau 60 ngày tiếp xúc thì tính hoạt động, tầm di chuyển, khả năng bắt mồi đều bị suy yếu. Cá thường di chuyển từ vùng có pH thấp đến vùng có pH cao hơn. Cá *Salmo gairdneri* nhạy với pH thấp và nhôm (75 µg/l). Cá bị ảnh hưởng nặng ở pH # 4-4,5, thiệt hại vừa ở pH # 5,0-5,5. Ở pH 6,1 cá chết vì giảm oxy trong mô (hypoxia) và 90% trường hợp cá chết ở pH 4-4,5 là do mất các chất điện giải ra khỏi cơ thể.

Sự thay đổi các thực vật thượng đẳng thủy sinh, hoặc sự thay đổi thành phần loài trong chuỗi thực phẩm sẽ tác động gián tiếp lên cá. Bọn thực vật thượng đẳng thủy sinh rất cần thiết cho nơi sinh sống của cá. Chúng cung cấp tán che phủ, thực phẩm cho một số loài cá ăn cỏ, và là chỗ để cho nhiều loài cá. Chúng cũng đồng thời là nơi sinh sản của các sinh vật trong chuỗi thức ăn và còn cung cấp oxygen cho nước. Nói tóm lại, chắc chắn rằng pH acid làm suy giảm độ phong phú của loài. Tuy nhiên những thay đổi về thành phần loài làm ảnh hưởng đến thức ăn của cá vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ.

#### **Tác động lên loài lưỡng thê**

Nơi sinh sống có ảnh hưởng đến sự tác động của mưa acid lên dân số bọn lưỡng thê.Ếch và bọn bò sát sống ở nhiều loại vực nước, từ các ao tạm thời, đầm lầy, hồ, sông, suối và trên mặt đất. Mỗi một nơi sinh sống khi bị acid hóa sẽ tác động khác nhau lên sự sinh sản của bọn lưỡng thê. Bọn lưỡng thê sống ở các vực nước tạm thời dễ bị ảnh hưởng do sự gia tăng acid nhất thời, nhất là ở giai đoạn bào thai và ấu trùng.

Ở các hồ lớn, sự tác động do tăng acid diễn ra chậm hơn là ở các vực nước tạm thời, tuy nhiên chúng có thể phải tiếp xúc lâu dài với pH thấp và nồng độ kim loại cao. Các đầm lầy có thể bị acid hóa do sự tích lũy khoáng chất hoặc các acid fulvic, acid humic. Con người cũng tham gia vào việc làm tăng độ acid của vùng đầm lầy do đó các lưỡng thê nhạy cảm với acid phải di trú. Các carbon hữu cơ hòa tan ở nồng độ cao sẽ gây độc trực tiếp đến bọn bò sát.

Đất rừng vốn tự nhiên có tính acid do sự phân hủy các vật chất hữu cơ và phóng thích các acid hữu cơ. Do vậy nếu độ pH giảm thêm một mức và kim loại trở nên di động thì độ độc tăng nhanh. pH đất rừng # 3,7 làm một số loài bò sát phải bỏ đi. Bọn bò sát có khả năng chịu đựng tính acid cao hơn cá. Mức pH mà mỗi loại bò sát chịu được có khác nhau (xem bảng phụ lục 2).

Mức pH cực trọng là mức thấy được các trở ngại về sinh sản thường cao hơn 0,5-0,7 đơn vị so với mức pH gây tử vong. Cũng như các nồng độ  $H^+$  cao làm biến đổi cân bằng ion. Giai đoạn bào thai nhạy cảm nhất, kể đến là ấu trùng mới nở và đến các ấu trùng già tuổi hơn. Nhôm có một tác động phức tạp trong trường hợp tử vong liên quan đến acid của các loài bò sát. Nhôm chỉ độc cho thai ở pH nhỏ hơn 4,5. Nhôm gia tăng mức tử vong ở pH # 4,6-6 nhưng ở pH thấp hơn thì nhôm làm giảm độc tính của  $H^+$  [ở pH rất thấp (#4,2)] nhưng gia tăng độc tính ở pH >5, có lẽ do nhôm bao phủ bề mặt bào thai và làm giảm tính thấm qua màng cơ thể. Độ nhạy cảm của bọn bò sát đối với các dạng nhôm vô cơ ít thay đổi nhưng chúng nhạy cảm với các nhôm hữu cơ hơn cá. Cũng có nhiều trường hợp sự thay đổi pH không ảnh hưởng gì đến dân số của nhóm bò sát.

Tác động dưới mức tử vong của pH đối với bò sát thể hiện thông qua sự suy giảm tăng trưởng, biến thái chậm và hư hại bào thai. Biến thái chậm làm bò sát không thể hoàn thành chu kỳ sống ở các mực nước tạm thời và trở nên kém tính cạnh tranh hoặc bị làm mồi cho các sinh vật khác ở vực nước lưu cữu.

### **Tác động lên các loài chim nước**

Mưa acid tác động đến các loài chim nước một cách gián tiếp qua việc làm giảm thiểu các thành phần trong chuỗi thực phẩm, các loài côn trùng và qua sự gia tăng độ kim loại trong các sinh vật thức ăn. Bản thân độ chua của nước không đủ gây độc cho các chim nước khi chúng uống nước mặt. Khi vực nước bị acid hóa, các loài chim nước bỏ đi do giảm lượng và loại thực phẩm thích hợp. Ở khu vực nước bị acid hóa chim ít làm tổ hơn, trứng đẻ ra có vỏ mỏng hơn tỉ lệ thuận với độ chua của nước (do các sinh vật giàu Ca bị biến mất ở các vực nước chua). Người ta đã tìm thấy mức calci trong huyết thanh của chim sống ở vùng nước chua thấp hơn chim sống ở vùng nước trung tính. Đôi khi có một số loài chim nước ăn thủy động vật không xương sống được hưởng lợi do số lượng các loài cá ăn thủy động vật không xương sống ít đi vì nước hóa chua, do đó chim tăng trưởng tốt hơn (trường hợp chim *Anas rubripes*)

Có khả năng lượng nhôm tích lũy trong các sinh vật làm thức ăn của chim gia tăng tới mức gây độc, do đó làm giảm độ cứng cáp của vỏ trứng và tỉ lệ nở trứng. Nói chung trong các vực nước lượng nhôm tỉ lệ nghịch với pH, còn Ca tỉ lệ thuận với pH. Tuy nhiên vẫn không thấy có sự tương quan giữa lượng nhôm trong nước và nhôm trong các động vật vô sống cũng như giữa độ dày vỏ trứng và lượng nhôm trong thức ăn.

### **3. Tác động của mưa acid lên hệ sinh thái trên cạn**

Ít có thông tin về vấn đề này. Một số tác giả thí nghiệm trên vịt (*Sturnus vulgaris* với lượng nhôm 1000 hoặc 5000 ppm) cho thấy là nếu thức ăn của chúng có mức Ca và P



bình thường và nhôm cao thì vịt đẻ trứng nhiều hơn. Tuy nhiên nếu Ca thấp thì lượng trứng trong ổ ít đi. Khi Ca và P đều thấp thì chim ăn ít và giảm thể trọng.

Đối với các gia cầm, nhôm cũng cản trở sự biến dưỡng Ca và P chẳng hạn: với 300mg/kg nhôm sulphat làm cho *Coturnix* (chim cút Nhật Bản) ngưng đẻ trứng; 1500mg/kg nhôm làm gà nhà đẻ trứng giảm hẳn.

Một số sinh vật đất như giun ít tơ (oligochaetes), côn trùng và các sinh vật phân hủy chất bã hữu cơ có thể ảnh hưởng bởi pH và sự di động của các khoáng chất.

### **Tác động trên cây rừng**

Trong vòng 30 năm qua, người ta đã khảo sát thấy hiện tượng suy thoái cây rừng, chết ngọn cây ở Đức, Trung Âu, Scandinavia, Mỹ và Canada. Trên 50% rừng có dấu hiệu suy thoái, rừng cây **linh sam** (fir) bị hại nhiều nhất, kế đến là **sồi** (oak), **thông** (pine) và **vân sam** (spruce).

Ở Bắc Mỹ cũng xảy ra suy thoái và chết ngọn cây rừng (cây vân sam đỏ = red spruce; cây thông = *Pinus taeda.v.v..*). Lý do của sự suy thoái rừng gồm có:

- (1) Sự acid hóa đất/ độc chất nhôm gia tăng làm giảm mức hấp thu Ca qua rễ cũng như sự vận chuyển Ca trong thân cây con.
- (2) Các bệnh phức hợp do hiệu ứng tổng hợp của ozone, sự lắng tụ acid và giảm dưỡng liệu.
- (3) Bệnh lá đỏ trên cây vân sam ở Đức do một loài nấm ký sinh gây ra, nấm này gây hại mạnh nếu có thêm tác động của NO<sub>x</sub>, ozone và sulfure dioxide.
- (4) Hội chứng suy thoái tổng quát gồm giảm quang hợp và tăng trưởng do các chất ô nhiễm không khí.
- (5) Các chất ô nhiễm trong không khí như aniline, ethylene, dinitrophenol làm suy giảm sức sống của cây.
- (6) Sự gia tăng quá mức chất đạm dưới dạng NH<sub>4</sub> và NO<sub>3</sub> gây ra:
  - a- Gia tăng sinh khối nhanh quá mức bình thường gây ra thiếu Mg, P và K.
  - b- Trực tiếp ức chế sự phát triển của bọ mycorrhizae hoặc sự thành lập biểu bì cây.
  - c- Làm cây dễ bị các loại bệnh và côn trùng gây hại.
  - d- Làm biến đổi cơ cấu tăng trưởng bình thường của cây, đặc biệt là tỉ số thân/rễ.

Ngoài việc ảnh hưởng trực tiếp đến cây rừng ở những vùng có độ cao, các chất gây ô nhiễm không khí có tính acid lắng tụ còn ảnh hưởng đến nồng độ của kim loại trong đất và cây trồng. Tổng quát, khi đất bị acid hóa có pH nhỏ hơn 4 thì các kim loại hòa tan nhiều hơn, do vậy cây sẽ hút kim loại nhiều hơn, hoặc kim loại bị rửa trôi đi. Tốc

độ rửa trôi của Al và Cd gia tăng ở tầng đất A bị acid hóa nhưng Pb vẫn không thay đổi. pH và Al có xu hướng tích tụ ở tầng B. Ở các lớp đất Cd đều bị rửa trôi. Hg thay đổi phức tạp vì chúng thường có ái lực với các hợp chất hữu cơ. Trong các loại đất nhiều khoáng Hg có thể bị rửa trôi nhưng ở đất giàu hữu cơ chúng bị giữ chặt ngay cả khi pH giảm thấp, loại Hg liên kết với chất hữu cơ này có thể bị rửa trôi khỏi đất khi các cacbon hữu cơ hòa tan.