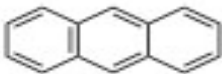

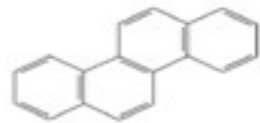


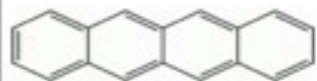



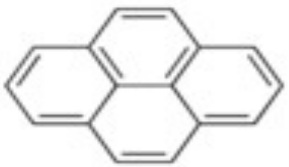








CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ MẠCH VÒNG

Hợp chất hữu cơ mạch vòng thơm PAHs

Chemical compound		Chemical compound	
Anthracene		Benzo[a]pyrene	
Chrysene		Coronene	
Corannulene		Naphthacene	
Naphthalene		Pentacene	
Phenanthrene		Pyrene	
Triphenylene		Ovalene	



Nguồn gốc

- Không sử dụng và thải trực tiếp ra môi trường.
 - Được đưa vào môi trường một cách gián tiếp qua các hoạt động công nghiệp, giao thông, hoạt động đô thị
 - Khi đốt cháy các nguyên liệu chứa cacbon và hydro
 - Từ các bãi xử lý chất thải.
 - Do các sự cố về môi trường.
 - Có khoảng 16 loại PAHs rất độc hại
- 
- 



2. Nồng độ

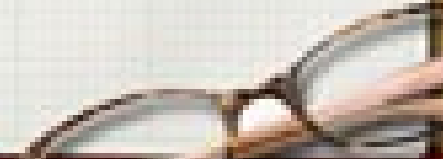



Trong nước bề mặt thường nhỏ hơn $0,4\mu\text{g/l}$,

Trong đất vào khoảng $3\mu\text{g/kg}$

Trong cặn lắng ở nước nguồn vùng công nghiệp tới $30000\mu\text{g/l}$.

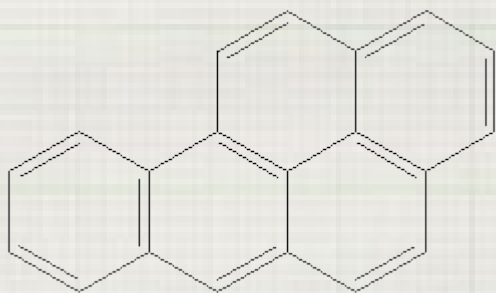
WC=có khả năng gây ung thư; C=gây ung thư; SC=gây ung thư mạnh;



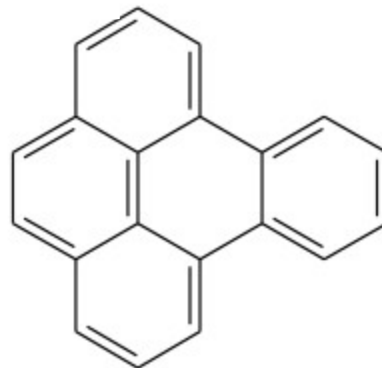
PAHs	Log Kow	Gây ung thư	Số vòng benzen
Benz[a]anthracene	5.63 (5.30)	C	4
Naphthacene	5.65	NC	4
Chrysene	5.63 (5.30)	WC	4
Triphenylene	5.63		4
Benzo[b]fluoranthene	6.04 (5.74)	C	4 (5)
Benzo[j]fluoranthene	6.21	C	4 (5)
Cholanthrene	6.28	C	4 (5)
7,12-Dimethylbenz[a]anthracene	6.36	SC	4
Dibenzo[a,h]fluorene	6.57	WC	4 (5)
Dibenzo[a,g]fluorene	6.57	C	4 (5)
Dibenzo[a,c]fluorene	6.57	WC	4 (5)
3-Methylcholanthrene	6.64	SC	4 (5)
Benzo[ghi]fluoranthene	6.78	NC	4 (5)
Benzo[a]pyrene	6.06 (5.74)	SC	5
Benzo[e]pyrene	6.21	NC	5
Perylene	6.21	NC	5
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	6.58 (6.20)	C	5(6)
Dibenz[a,h]anthracene	6.86 (6.52)	C	5
Benzo[ghi]perylene	6.78 (6.20)	NC	6

Benzopyrene

Công thức hóa học $C_{20}H_{12}$, gồm 5 vòng benzene, có hai đồng phân là Benzo(a)pyrene và Benzo(e)pyrene



Benzo(a)Pyrene



Benzo(e)Pyrene

Benzopyrene

<p>Số CAS: 50-32-8 Nhiệt độ sôi là: 496°C. Nhiệt độ nóng chảy là: 178.1°C. Tỷ trọng: 1,4 g/Cm³. Độ tan trong nước là nhỏ hơn 3.8mg/L. Áp suất bốc hơi ở 20°C không đáng kể. Ở 25°C áp suất bay hơi là 5.5x10⁻⁹mm Hg.</p>	<p>Số CAS:192-97-2 Nhiệt độ sôi:450 Nhiệt độ nóng chảy:228.6°C Tỷ trọng:1.286 g/Cm³ Độ tan trong nước nhỏ hơn 2.4 mg/L. Áp suất bốc hơi ở 20°C không đáng kể. Ở 25°C áp suất bay hơi là 5.5x10⁻⁹mm Hg.</p>
Benzo(a)Pyrene	Benzo(e)Pyrene

Tính chất hóa học.

- Ít tan trong nước, ethanol và methanol.
- BP hòa tan trong dung môi hữu cơ: lipid, benzen, toluene và xylene,
- BP có thể bị phân hủy bởi axit mạnh.
- BP phản ứng mạnh với các tác nhân oxy hóa.
- BP can thiệp tới quá trình phiên mã gây biến dị, ung thư.
- BP tồn tại trong không khí dưới dạng hơi và thể rắn,
- BP có thể phân hủy bởi những phản ứng quang hóa trong khí quyển
- Còn lại sẽ được tích tụ trong môi trường nước, đất...và đi vào chuỗi thức ăn của các sinh vật bao gồm cả con người


Benzopyrene

- Mọi sinh vật sẽ dễ dàng tiếp xúc BP thông qua da, và qua các con đường khác như hô hấp, thực phẩm, hoặc nguồn nước bị nhiễm.
- Khi BP đi vào cơ thể thì một phần được hấp thụ ở máu phần còn lại sẽ được chuyển tới các cơ quan trong cơ thể, xu hướng tích tụ ở gan thận và các mô mỡ, khi tích tụ thì kết hợp hay phản ứng với một số chất khác hình thành nhiều loại hợp chất khác nhau tạo nên sự độc hại hơn so với BP ban đầu.
- Ở chuột sau khi tiếp xúc với liều lượng benzopyrene 46.5 mg/m^3 chuột sẽ giảm tuổi thọ từ 109 tuần xuống còn 60 tuần.



- Chuyển hóa của BP chủ yếu xảy ra ở trong gan, phần ít ở thành mạch máu và ở trong ruột non.
- Sau 24 giờ thì 65% đã được bài tiết qua phân và 18% qua nước tiểu và 1.8% tích tụ ở gan.
- EPA đưa ra nồng độ BP an toàn không gây ảnh hưởng tới sức khỏe con người là: $0.3\text{ng}/\text{m}^3$

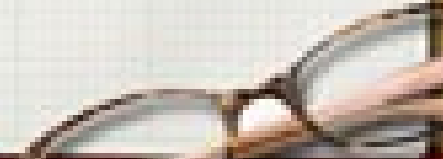





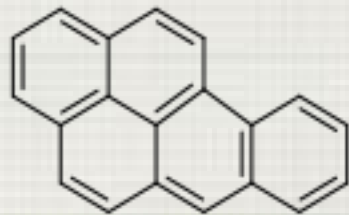
Có 2 giai đoạn chuyển hóa:

+ Giai đoạn 1: Giai đoạn này được thực hiện bởi enzym mixed function oxidase (MFO) và epoxydohydrase (EH) tạo ra sản phẩm chuyển hóa ở dạng idols và epoxides.

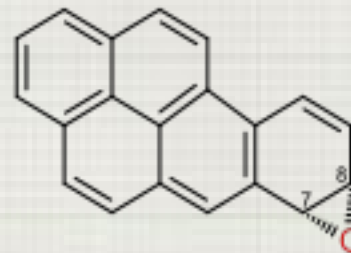
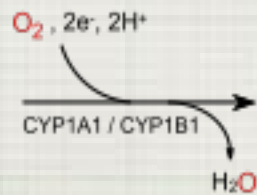
+ Giai đoạn 2: Các sản phẩm chuyển hóa của giai đoạn 1 là những chất có hoạt tính mạnh tham gia vào các phản ứng: liên kết với glucuronic acid, glutathione tạo thành hợp chất dễ tan và được đào thải qua nước tiểu. Liên kết với AND và protein gây đột biến gen và biến tính protein.



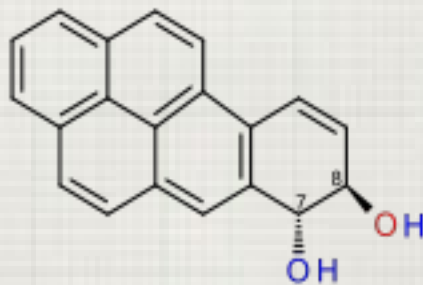
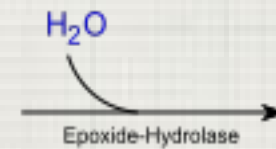
benzopyrene-7,8 dihydrodiol-9,10 liên kết với DNA gây ung thư



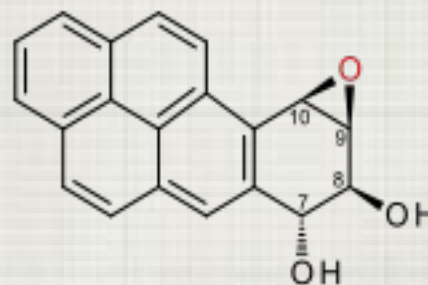
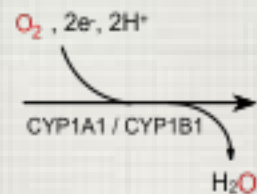
benzo[a]pyrene



(+)-benzo[a]pyrene-7,8-epoxide





(-)-benzo[a]pyrene-7,8-dihydrodiol

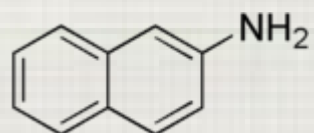


(+)-benzo[a]pyrene-7,8-dihydrodiol-9,10-epoxide



Biểu hiện nhiễm độc.

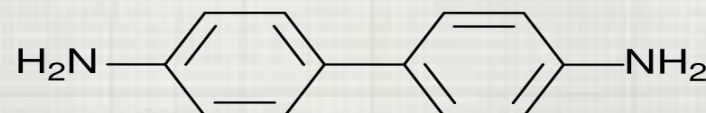
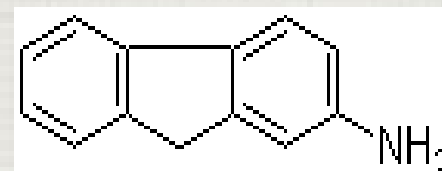
- + Suy giảm miễn dịch: ảnh hưởng đến tủy, tế bào bạch huyết, lách,
 - + BP còn ảnh hưởng đến sự phân bào của tế bào T.
 - + Ảnh hưởng tới khả năng sinh sản như: sảy thai, sinh con quái thai, giảm khả năng sinh sản. Nguyên nhân là do sản phẩm chuyển hóa có hoạt tính mạnh được hấp thụ qua nhau thai và đi vào bào thai gây ảnh hưởng trực tiếp tới sự phát triển của thai nhi.
 - + Đột biến gen: Ảnh hưởng tới kiểu hình và kiểu gen, ảnh hưởng đến sự tổng hợp AND.
 - + Gây ung thư.
- 
- 



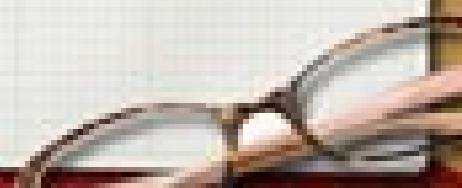
Benzidine

2-Naphthylamin

2- Fluorenamine



Hợp chất thơm chứa gốc amin



ĐỘC HỌC CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ CHỨA CHLOR

Đất nước	Năm nghiên cứu	PCBs	DDT dichlorodiphenyltrichloroethane	HCHs Hexachlorocyclohexane	CHLs Chlordanes	HCB Hexachlorobiphenyls
Nhật bản	1999	1200	1600	920	780	48
Phần lan	1982-1983	1100	550	292	50	20
Na uy	1977	1900	800	ND	ND	150
Thụy điển	1997	1100	840	ND	ND	58
Ý	1989	ND	310	89	ND	ND
Anh	1992-1994	42000	2900	390	2900	750
Mỹ và Canada	1980s	280	3600	ND	ND	87

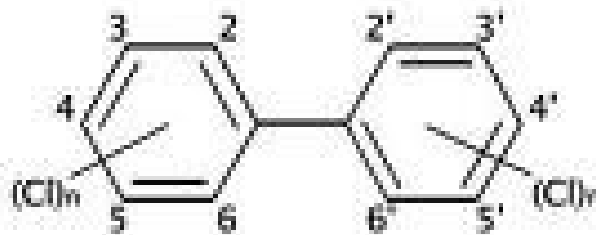
Thành phần một số chất hữu cơ halogen thường gặp trong môi trường



Hợp chất	Nước biển (mg/l)	Nước mặt (mg/l)	Nước ngầm (mg/l)	Tảo (mg/kg)	Cá (mg/kg)	Động vật biển (mg/kg)	Người (mỡ) (mg/kg)
CHCl_3	0.015	0.3	0.5	5	100	20	60
CCl_4	0.005	0.1	0.5	0.5	40	15	20
C_2HCl_3	0.01	0.5	0.5	1	50	6	30
C_2Cl_4	0.01	0.5	1.0	3	40	20	30
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	0.01	0.1	0.25	10	15	25	25

Phân loại	Số hiệu	Đồng phân PCBs	Giới hạn TEF
Dạng không phân cực	81	3,4,4',5- tetrachlobiphenyl	0.0001
	77	3,3',4,4'- tetrachlobiphenyl	0.0001
	126	3,3',4,4',5- pentachlobiphenyl	0.1
	169	3,3',4,4',5,5'- hexachlobiphenyl	0.01
Dạng phân cực	105	2,3,3',4,4'- pentachlobiphenyl	0.0001
	114	2,3,4,4',5- pentachlobiphenyl	0.0005
	123	2,3,4,4', 5- pentachlobiphenyl	0.0001
	156	2,3,3',4,4',5'- hexachlobiphenyl	0.0005
	157	2,3,3',4,4',5- hexachlobiphenyl	0.0005
	167	2,2',4,4',5,5'- hexachlobiphenyl	0.00001
	189	2,3,3',4,4',5,5'- heptachlobiphenyl	0.0001

Nguồn gốc

- Khi đốt cháy không hòa toàn các nguyên liệu chứa PCBs
- Từ các bãi xử lý chất thải.
- Do rò rỉ từ các thiết bị điện: máy biến thế, tụ điện
- Có khoảng 240 loại PCBs khác nhau





Diễn tiến của PCB (Polychlorinated Biphenyls)

1881 báo cáo đầu tiên về tổng hợp PCB

1929 Cty US Swan (tiền thân của Cty Monsanto) Bắt đầu sản xuất PCB

1968 Sự cố PCB nhiễm trong sản phẩm của Cty Kanemi Shoko

1979 Sự cố tương tự tại Đài Loan

Thập niên 1970-1980 thế giới bắt đầu cấm sản xuất PCB (nhưng không cấm sử dụng)


1989 Hội nghị Basel (Thụy sĩ) về việc kiểm soát chất PCB xuyên biên giới, phong trào chống chất thải độc hại (có 152 nước cam kết—năm 2002)

1995 Tuyên ngôn Washington ra chương trình hành động cụ thể có 100 nước tham gia

1996 Cộng đồng Châu Âu đề xuất phương hướng đến năm 2010 không sử dụng PCBs, luật hoá việc quản lý chặt chẽ PCBs và PCTs

2001 Hội nghị Stockholm ra tuyên bố loại trừ và

2002 Hạn chế sản xuất sử dụng POP. 50 nước phê chuẩn sẽ phải ngưng sử dụng các trang thiết bị có chứa PCBs vào năm 2025.

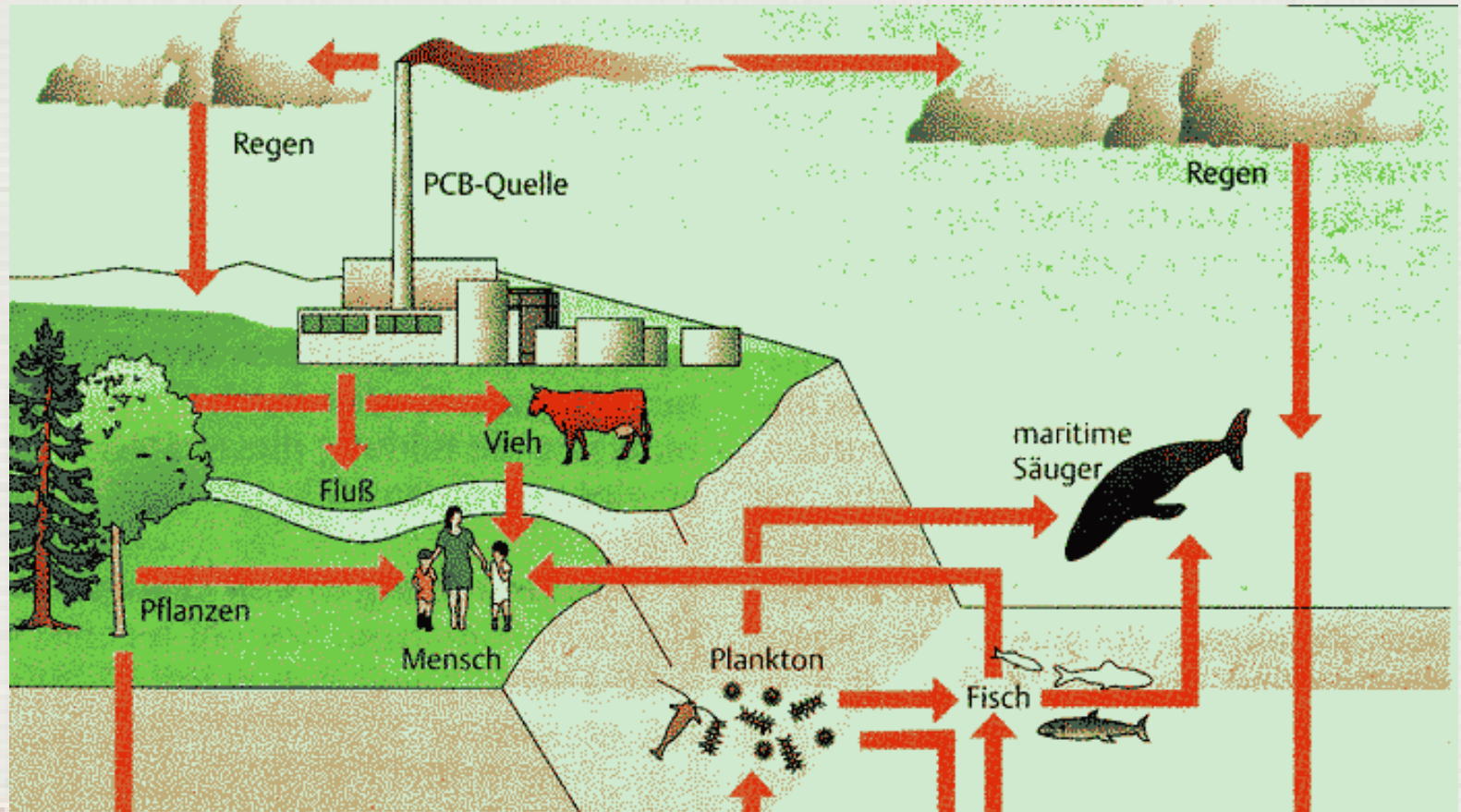


Sự cố PCB nhiễm trong sản phẩm của Cty Kanemi Shoko

- 1968 đã gây vụ độc hoá chất nghiêm trọng cho hơn 14.000 người trong đó 1.853 người là những nạn nhân bị phơi nhiễm PCB (Polychlorinated Biphenyls) rất nặng
- Nhiều gia đình ở vùng Fukuoka và Nagasaki mang các chứng bệnh kỳ quái tập thể như chân tay run rẩy, màu da nổi chàm
- Nguyên nhân các triệu chứng lạ ở người bệnh là do dầu ăn có hàm lượng PCB 2000-3000 ppm từ sản phẩm “Kaneclor 400” một hoá chất có chứa PCB khi gia nhiệt-chiên xào tạo ra hợp chất PCDF (Polychlorinated Dibenzofuran—một loại dioxin) độc hại. “Kaneclor 400” là sản phẩm của công ty hoá chất Kanegafuchi được sử dụng làm dung môi trong qui trình khử mùi dầu cá của Kanemi
- Công bố người bị nhiễm PCB bình quân là 0.67 g và PCDF (dioxin) là 5.1 mg
- Tháng 3.1985 tòa thượng thẩm tỉnh Fukuoka quyết định chính phủ phải nhận trách nhiệm cho 719 nạn nhân khác, ra lệnh phải trả 1,4 tỷ yen và hai công ty hoá chất liên quan phải bồi thường tổng cộng 3,3 tỷ yen

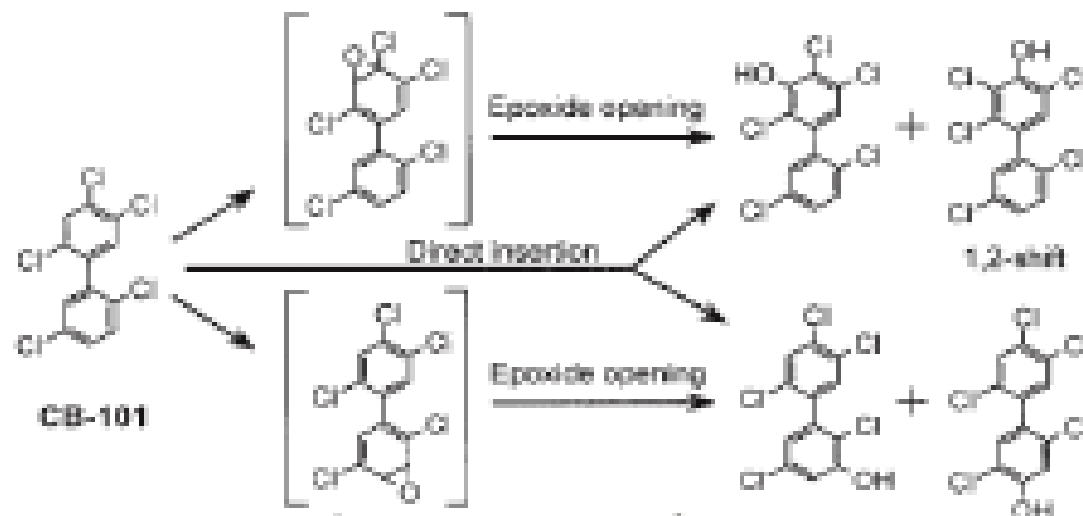


1980-1984: 16.000
tấn/năm
1984-1989: 10.000
tấn/năm
1992: hạn chế sử dụng

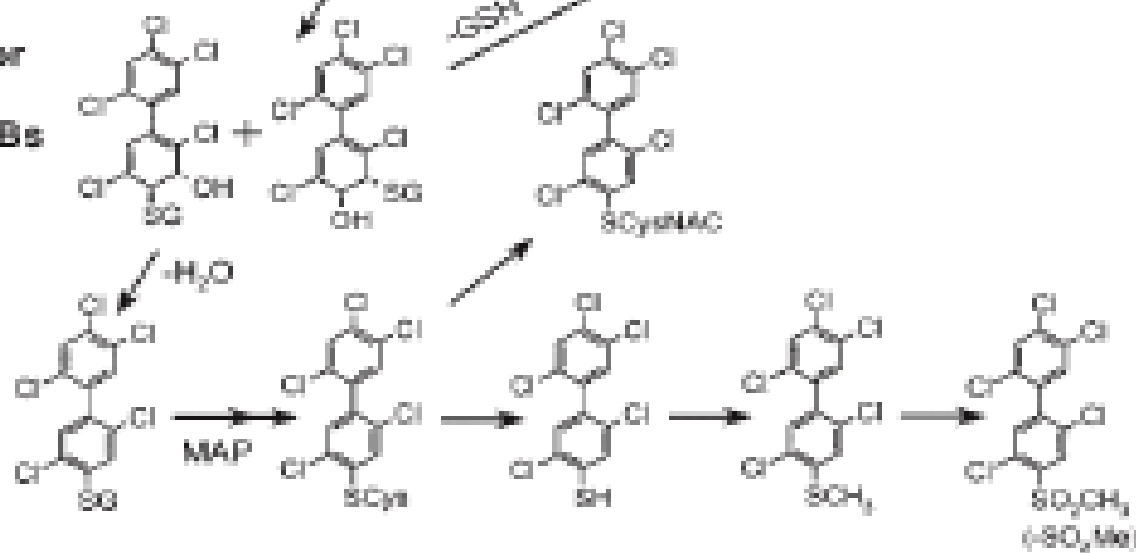




OH-PCB Formation Pathways



Formation Pathway for Persistent MeSO₂-PCBs



ChloroFluoroCacbua (CFC)

ODP: Khả năng phá hủy ozon (*Ozone Depletion Potential*)

Hợp chất	Công thức	ODP	Thời gian tồn tại (năm)
CFC-11	CFCl_3	1.0	60
CFC-12	CF_2Cl_2	1.0	120
CFC-113	$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$	0.8	90
CFC-114	$\text{CF}_2\text{ClF}_2\text{Cl}$	0.6-0.8	200
Halon -1211	$\text{CF}_2\text{Br}_2\text{Cl}$	2.2-3.5	25
Halon -1301	CBrF_3	7.8-16	80-110
Halon -2402	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	5.0-6.2	23-28
HCFC-22	CHF_3Cl	0.04-0.06	15-20
HCFC-123	CF_2CHCl_2	0.02-0.16	1-2
HCFC-141b	CH_3CFCl_2	0.03-0.11	6-11
HCFC-124	CF_3CHFCl	0.016-0.024	5-10



1 In the upper atmosphere, some O_3 molecules exist and CFC molecules are introduced.

2 In the upper atmosphere UV light breaks down a chlorine CFC atom from a CFC molecule.

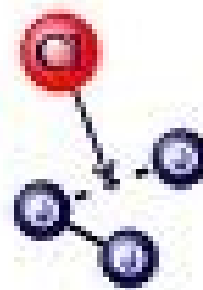
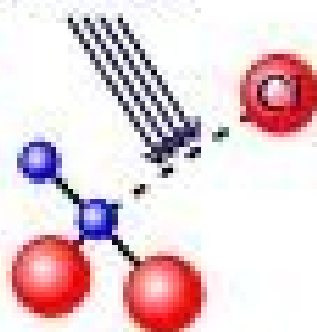
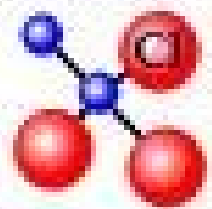
3 The chlorine (Cl) atom attacks an oxygen (O_3) molecule, breaks it apart, and then disappears.

4 The breaking forms an ordinary oxygen (O_2) molecule and a chlorine monoxide (CO) molecule.

Ozone (O_3) Molecule

CFC Molecule

UV Radiation



Oxygen (O_2) Molecule

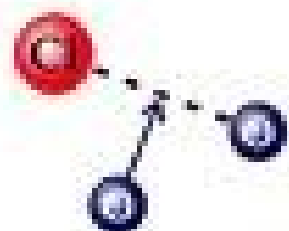
Chlorine Monoxide (CO) Molecule

5 When oxygen atoms leave the atmosphere, the chlorine monoxide (CO) molecule, acting as a catalyst, starts.

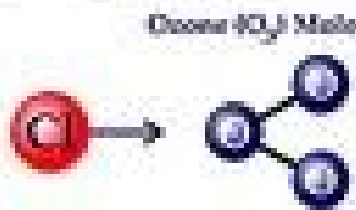
6 The free oxygen atoms from the atmosphere and the oxygen atoms from the broken chlorine monoxide molecule combine to form oxygen molecules.

7 The free chlorine atoms from the CO are available to repeat the process of breaking down ozone molecules for the next 100 years.

8 In addition, more CFC molecules remain available for breakdown from UV radiation on step 1.



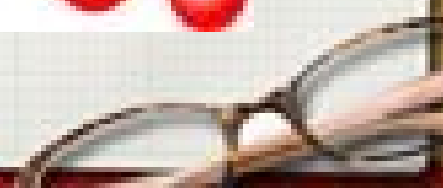
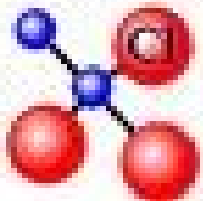
Oxygen (O_2) Molecule

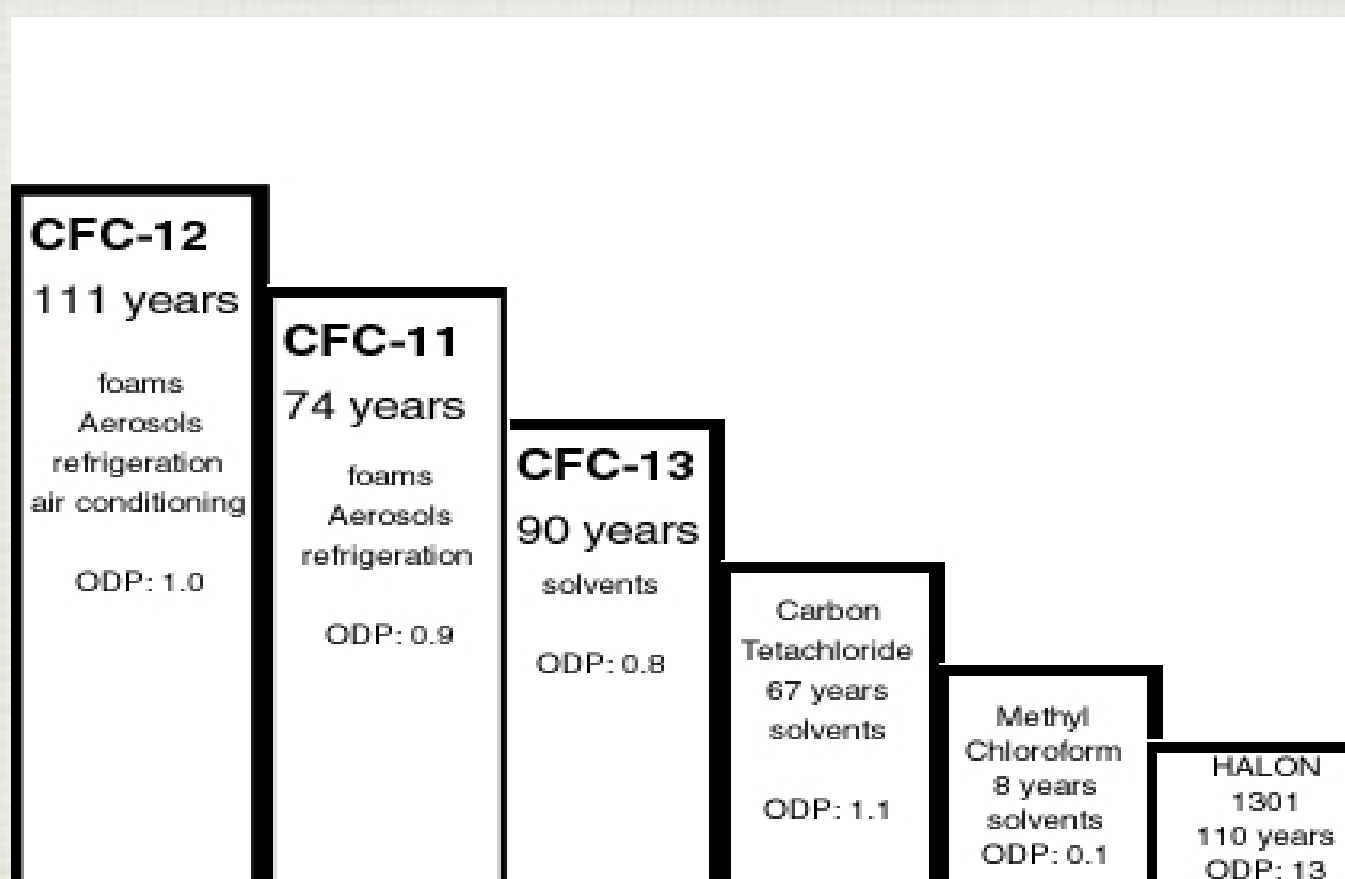


Ozone (O_3) Molecule

CFC Molecule

UV Radiation







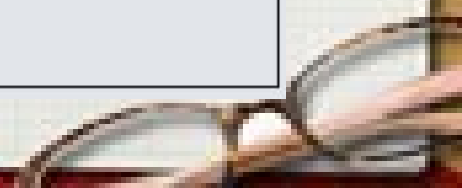
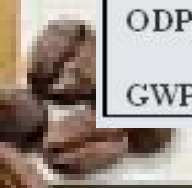
Giới hạn cháy trong không khí (%thể tích)	Không	Không	Không	12-19
TLV (ACGIH) hay OEL (ppm)	1000	1000	N/A	35-100
Khả năng suy giảm Ozone (ODP) (với CFC-11 = 1)	1	1	0	0.007
Khả năng ấm lên toàn cầu (GWP) (100 năm., CO2 = 1))	4600	10600	1	0.02
Thời gian sống trong khí quyển	45	100	120	0.5

TLV: giá trị ngưỡng giới hạn theo quyết định của hội nghị vệ sinh công nghiệp chính phủ Mỹ

OEL: nghề nghiệp hạn chế tiếp xúc

ODP: Suy giảm Ozone tang bình lưu theo đơn vị khối lượng so với CFC-11

GWP: đóng góp khối lượng nhất định hóa chất vào sự ấm lên toàn cầu so với cùng khối lượng CO2



Bảng 2: Nghị định thư Montreal kế hoạch loại bỏ CFC(1)

Ngày	Số đo kiểm soát (ODP, giảm % khối lượng)	
	Nhóm không thuộc A5	Nhóm A5
01/06/1989	Hạn chế bằng mức 1984	-
01/01/1994	75% mức 1986	-
01/01/1996	Loại bỏ	-
01/06/1999	-	Hạn chế mức trung bình 1995-1997
01/05/2005	-	50% mức trung bình 95-1997
01/01/2007	-	85% trung bình 95-1997
01/01/2010	-	Loại bỏ

(1) Cập nhật bổ sung đến 1997 áp dụng cho sản xuất và tiêu thụ

