

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Lê Minh Thùy

NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH VÀ ĐÁNH GIÁ RỦI RO
PHƠI NHIỄM MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ NHÓM PARABEN,
BISPHENOL VÀ PHTHALATE TRONG MÔI TRƯỜNG

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội – 2024

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Lê Minh Thùy

NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH VÀ ĐÁNH GIÁ RỦI RO
PHƠI NHIỄM MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ NHÓM PARABEN,
BISPHENOL VÀ PHTHALATE TRONG MÔI TRƯỜNG

Chuyên ngành: Hóa Hữu cơ

Mã số: 9440112.02

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

- PGS. TS. TRẦN MẠNH TRÍ
- TS. VŨ ĐỨC NAM

Hà Nội - 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu được thực hiện bởi chính nghiên cứu sinh trong khoảng thời gian học tập. Các số liệu và kết quả nghiên cứu trong luận án là trung thực, khoa học và chưa được công bố trong bất kỳ công trình khoa học nào bởi một tác giả nào không thuộc nhóm nghiên cứu. Việc sử dụng số liệu trong luận án đều được sự đồng ý của các đồng tác giả của các công trình đã công bố và có nguồn gốc rõ ràng.

Nghiên cứu sinh

Lê Minh Thùy

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin được bày tỏ lòng biết ơn tới **PGS. TS. Trần Mạnh Trí**- Khoa Hóa học- Trường Đại học Khoa học Tự nhiên- Đại học Quốc Gia Hà Nội và **TS. Vũ Đức Nam**- Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã gợi ý đề tài, hướng dẫn và tạo mọi điều kiện giúp đỡ em trong quá trình thực hiện luận án.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy cô giáo công tác tại Khoa Hóa học- Trường Đại học Khoa học Tự nhiên- Đại học Quốc Gia Hà Nội đã giúp em tiếp cận những kiến thức quý báu, tạo nền tảng cho em trong môi trường nghiên cứu khoa học, cảm ơn các anh, chị và các bạn trong nhóm nghiên cứu phân tích hữu cơ đã nhiệt tình cùng em tìm hiểu tài liệu, triển khai thí nghiệm trong quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin cảm ơn chân thành tới Ban lãnh đạo, các đồng nghiệp tại Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao công nghệ, nay là Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo mọi điều kiện thuận lợi để tôi được học tập, trao đổi nâng cao chuyên môn và kỹ năng nghiên cứu khoa học, cho tôi nhiều lời khuyên quý báu để tôi hoàn thành luận án.

Cuối cùng, trong quá trình làm nghiên cứu sinh không thể tránh khỏi những lúc khó khăn, nản chí, tôi xin được cảm ơn tới gia đình và bạn bè đã luôn ở bên động viên và chia sẻ cùng tôi.

NCS. Lê Minh Thùy được tài trợ bởi Tập đoàn Vingroup- Công ty CP và hỗ trợ bởi Chương trình học bổng thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), Viện Nghiên cứu Dữ liệu lớn, mã số VINIF.2020.TS.58 và VINIF.2021.TS.045.

NCS. Lê Minh Thùy, VNU.2021.NCS.07, cảm ơn Quỹ Phát triển Đại học Quốc gia Hà Nội đã tài trợ cho nghiên cứu này.

Hà Nội, ngày tháng năm 2024

Nghiên cứu sinh

Lê Minh Thùy

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	
LỜI CẢM ƠN.....	
MỤC LỤC	1
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT.....	4
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	6
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	8
MỞ ĐẦU.....	10
Chương 1. TỔNG QUAN.....	12
1.1. Tổng quan chung về đối tượng nghiên cứu.....	12
1.1.1. Tổng quan về các hợp chất nhóm paraben.....	12
1.1.2. Giới thiệu chung về bisphenol A (BPA) và một số đồng loại của BPA.....	21
1.1.3. Giới thiệu chung về nhóm phthalate.....	23
1.1.4. Con đường và mức độ phơi nhiễm paraben, bisphenol, phthalate.....	27
1.2. Ô nhiễm paraben, bisphenol, phthalate trong môi trường.....	29
1.2.1. Ô nhiễm trong không khí, bụi mịn, bụi lắng.....	30
1.2.2. Ô nhiễm trong môi trường nước.....	32
1.2.3. Ô nhiễm trong môi trường trầm tích.....	32
1.3. Thực trạng khu vực nghiên cứu.....	33
1.4. Tổng quan phương pháp phân tích paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu môi trường.....	34
1.4.1. Phương pháp lấy mẫu, xử lý mẫu sơ bộ và bảo quản mẫu.....	34
1.4.2. Phương pháp xử lý mẫu.....	36
1.4.3. Phương pháp phân tích sắc ký ghép nối khối phổ.....	38
1.4.3.1. Phương pháp tách sắc ký khí (GC) và sắc ký lỏng (LC).....	38
1.4.3.2. Định tính và định lượng bằng đầu dò khối phổ (detector MS).....	39
Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM.....	42
2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu.....	42
2.2. Phương pháp nghiên cứu.....	42

2.3. Thực nghiệm.....	43
2.3.1. Thiết bị - Dụng cụ	43
2.3.2. Hóa chất	44
2.3.3. Thu thập mẫu, xử lý sơ bộ và bảo quản mẫu	46
2.3.3.1. Mẫu bụi	46
2.3.3.2. Mẫu nước	47
2.3.3.3. Mẫu trầm tích	48
2.3.4. Tối ưu điều kiện phân tích paraben, bisphenol và phthalate trên thiết bị	48
2.3.4.1. Khảo sát điều kiện phân tích paraben trên thiết bị UHPLC/MS/MS	48
2.3.4.2. Khảo sát điều kiện phân tích BPA và BPF trên thiết bị HPLC/MS/MS	50
2.3.4.3. Khảo sát điều kiện phân tích phthalate trên thiết bị GC/MS/MS	51
2.3.5. Tối ưu quy trình xử lý mẫu	52
2.3.5.1. Chuẩn bị mẫu trắng thêm chuẩn	52
2.3.5.2. Khảo sát các điều kiện xử lý mẫu	52
2.3.6. Kiểm soát chất lượng và xử lý số liệu phân tích.....	55
2.3.6.1. Kiểm soát chất lượng kết quả phân tích.....	55
2.3.6.2. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích.....	56
2.3.6.3. Tính toán nồng độ paraben, bisphenol và phthalate trong mẫu	57
2.3.7. Ước tính rủi ro phơi nhiễm paraben, bisphenol và phthalate tới hệ sinh thái và sức khỏe con người	58
2.3.7.1. Ước tính rủi ro tới hệ sinh thái trầm tích và dưới nước	58
2.3.7.2. Ước tính rủi ro phơi nhiễm tới sức khỏe con người.....	59
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN.....	61
3.1. Kết quả khảo sát điều kiện phân tích trên thiết bị.....	61
3.1.1. Kết quả khảo sát điều kiện phân tích paraben trên UHPLC/MS/MS	61
3.1.2. Kết quả tối ưu điều kiện phân tích bisphenol trên HPLC/MS/MS	63
3.1.3. Kết quả tối ưu điều kiện phân tích phthalate trên GC/MS/MS	65
3.2. Kết quả khảo sát quy trình xử lý mẫu.....	68
3.2.1. Lựa chọn cột SPE.....	68

3.2.1.1. Phân tích paraben	68
3.2.1.2. Phân tích bisphenol	69
3.2.1.3. Phân tích phthalate	70
3.2.2. Lựa chọn dung môi chiết cho mẫu dạng rắn (đại diện nền bụi lắng) và thể tích dung môi rửa giải paraben, bisphenol	71
3.2.2.1. Phân tích paraben	71
3.2.2.2. Phân tích bisphenol	74
3.2.2.3. Phân tích phthalate	77
3.3. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích.....	80
3.3.1. Phương pháp phân tích paraben trong mẫu bụi, nước và trầm tích	80
3.3.2. Phương pháp phân tích bisphenol trong mẫu bụi, nước, trầm tích	81
3.3.3. Phương pháp phân tích phthalate trong mẫu bụi, nước và trầm tích	84
3.4. ô nhiễm paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu bụi	84
3.4.1. Ô nhiễm paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu bụi lắng	84
3.4.1.1. Nồng độ và phân bố các chất trong mẫu bụi lắng.....	84
3.4.1.2. Đặc trưng ô nhiễm của paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu bụi lắng..	88
3.4.2. Hàm lượng phthalate trong mẫu bụi mịn	93
3.5. ô nhiễm paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu nước.....	94
3.5.1. Nồng độ và phân bố các chất trong mẫu nước.....	94
3.5.2. Đặc trưng ô nhiễm của paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu nước.....	99
3.6. ô nhiễm paraben, bisphenol, phthalate trong trầm tích.....	105
3.6.1. Nồng độ và phân bố của các chất trong mẫu trầm tích.....	105
3.6.2. Đặc trưng ô nhiễm paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu trầm tích.....	108
3.7. Ước tính ảnh hưởng của paraben, bisphenol, phthalate tới hệ sinh thái và sức khỏe con người	112
3.7.1. Rủi ro tới các sinh vật sống trong môi trường nước và trầm tích bị ô nhiễm paraben, bisphenol và phthalate	112
3.7.2. Rủi ro phơi nhiễm sức khỏe con người.....	114
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN.....	118

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	119
DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN ..	121
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	123
PHỤ LỤC.....	

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt	Giải thích – Tiếng Anh	Giải thích – Tiếng việt
AOAC	Association of Official Analytical Collaboration	Hiệp hội các nhà hóa phân tích chính thức
Ac	Acetic acid	Acid acetic
BBzP	Benzyl butyl phthalate	Hợp chất benzyl butyl phthalate
BPA	Bisphenol A	Hợp chất bisphenol A
BPF	Bisphenol F	Hợp chất Bisphenol F
BuP	Butyl paraben	Hợp chất butyl paraben
BzP	Benzyl paraben	Hợp chất benzyl paraben
CTPT	Formula	Công thức phân tử
DBP	Di- <i>n</i> -butyl phthalate	Hợp chất di- <i>n</i> -butyl phthalate
DCHP	Dicyclohexyl phthalate	Hợp chất dicyclohexyl phthalate
DCM	Dichloromethane	Dichloromethane
DEHP	Di-(2-ethyl)hexyl phthalate	Hợp chất di-(2-ethyl)hexyl phthalate
DEP	Diethyl phthalate	Hợp chất diethyl phthalate
DiBP	Diisobutyl phthalate	Hợp chất diisobutyl phthalate
DMP	Dimethyl phthalate	Hợp chất dimethyl phthalate
DnHP	Di- <i>n</i> -hexyl phthalate	Hợp chất di- <i>n</i> -hexyl phthalate
DnOP	Di- <i>n</i> -octyl phthalate	Hợp chất di- <i>n</i> -octyl phthalate
DPrP	Di- <i>n</i> -propyl phthalate	Hợp chất di- <i>n</i> -propyl phthalate
EI	Electron impact	Va chạm điện tử
EPA	Environmental Protection Agency	Cục Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ
ESI	Electron spray ionization	Ion hóa kiểu phun điện tử

Viết tắt	Giải thích – Tiếng Anh	Giải thích – Tiếng việt
EtP	Ethyl paraben	Hợp chất ethyl paraben
GC	Gas chromatography	Sắc ký khí
HepP	Heptyl paraben	Hợp chất heptyl paraben
IDL	Instrumental Detection limit	Giới hạn phát hiện của thiết bị
IQL	Instrumental Quantification limit	Giới hạn định lượng của thiết bị
<i>i</i> PrP	<i>isopropyl</i> paraben	Hợp chất <i>isopropyl</i> paraben
LC	Liquid chromatography	Sắc ký lỏng
LS	Labelled/ Surogate standard	Chất chuẩn đồng hành
MDL	Method Detection limit	Giới hạn phát hiện của phương pháp
MeP	Methyl paraben	Hợp chất methyl paraben
MQL	Method Quantification limit	Giới hạn định lượng của phương pháp
MS	Mass spectrometry	Phổ khối lượng
NS	Native Standard	Chất chuẩn phân tích
PrP	<i>n</i> -propyl paraben	Hợp chất <i>n</i> -propyl paraben
QC	Quality control	Kiểm soát chất lượng
Re	Recovery	Độ thu hồi/Hiệu suất thu hồi
RSD	Relative Standard Deviation	Độ lệch chuẩn tương đối
RT	Retention time	Thời gian lưu
SPE	Solid-phase extraction	Chiết pha rắn
Spic	Peak area	Diện tích pic sắc ký
XNGTSD	Method validation	Xác nhận giá trị sử dụng

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Thông tin các chất nghiên cứu trong luận án.....	14
Bảng 1.2. Quy định về BPA trong vật liệu tiếp xúc trực tiếp với thực phẩm ở Việt Nam.....	23
Bảng 1.3. Giới hạn nguy cơ về sức khỏe của một số phthalate	26
Bảng 2.1. Danh sách chất chuẩn trong luận án	44
Bảng 2.2. Đường chuẩn làm việc của các nhóm chất	45
Bảng 2.3. Các hóa chất khác dùng thực nghiệm.....	46
Bảng 2.4. Các mảnh khối được lựa chọn để phân tích paraben.....	49
Bảng 2.5. Các mảnh khối được lựa chọn để phân tích BPA và BPF.....	51
Bảng 2.6. Các thí nghiệm khảo sát quy trình xử lý mẫu.....	52
Bảng 2.7. Giá trị liều tham chiếu qua đường miệng của một số chất	59
Bảng 3.1. Điều kiện tối ưu phân tích paraben trên UHPLC/MS/MS.....	61
Bảng 3.2. Thời gian lưu và năng lượng phân mảnh của các paraben	62
Bảng 3.3. Độ ổn định của tín hiệu phân tích, đường chuẩn làm việc, IDL, IQL.....	63
Bảng 3.4. Điều kiện tối ưu phân tích BPA và BPF trên HPLC/MS/MS	64
Bảng 3.5. Thời gian lưu và năng lượng phân mảnh của BPA và BPF	65
Bảng 3.6. Độ ổn định của tín hiệu phân tích, đường chuẩn làm việc, IDL, IQL.....	65
Bảng 3.7. Điều kiện tối ưu phân tích phthalate trên GC/MS/MS	66
Bảng 3.8. Thời gian lưu và mảnh đặc trưng của các phthalate	67
Bảng 3.9. Độ ổn định của tín hiệu phân tích, đường chuẩn làm việc, IDL, IQL.....	67
Bảng 3.10. Độ thu hồi của các paraben khi sử dụng các loại cột SPE (%).....	68
Bảng 3.11. Độ thu hồi của các bisphenol khi sử dụng các loại cột SPE (%).....	69
Bảng 3.12. Độ thu hồi các phthalate trong khảo sát lựa chọn cột SPE.....	70
Bảng 3.13. Độ thu hồi các paraben khảo sát tỉ lệ dung môi chiết (%).....	71
Bảng 3.14. Độ thu hồi các paraben tương ứng với các thể tích rửa giải (%).....	72
Bảng 3.15. Độ thu hồi BPA và BPF ứng với các tỉ lệ dung môi chiết (%)	74
Bảng 3.16. Độ thu hồi BPA và BPF tương ứng với các thể tích rửa giải (%)	75
Bảng 3.17. Kết quả độ thu hồi khảo sát dung môi chiết phthalate (%)	78

Bảng 3.18. Kết quả XNGTSD của PP phân tích paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu bụi, nước, trầm tích	82
Bảng 3.19. Tương quan Spearman nồng độ paraben trong các mẫu bụi lắng	89
Bảng 3.20. Tương quan Spearman nồng độ phthalate trong các mẫu bụi lắng	90
Bảng 3.21. Tương quan Spearman nồng độ paraben trong các mẫu nước hồ	99
Bảng 3.22. Tương quan Spearman nồng độ phthalate trong mẫu nước hồ	100
Bảng 3.23. Tương quan Spearman nồng độ paraben trong mẫu nước sông	103
Bảng 3.24. Tương quan Spearman nồng độ phthalate trong mẫu nước sông	104
Bảng 3.25. Tương quan Spearman nồng độ paraben trong các mẫu trầm tích	108
Bảng 3.26. Tương quan Spearman nồng độ các cặp phthalate trong trầm tích	110
Bảng 3.27. RQ ước tính đối với D.magnia trong môi trường nước bị nhiễm paraben, bisphenol, phthalate.....	112
Bảng 3.28. RQ ước tính cho loài cá (mekada) trong mẫu trầm tích có tích tụ paraben, bisphenol, phthalate.....	113
Bảng 3.29. Rủi ro phơi nhiễm ở người do ăn nuốt bụi (ng/kg/ngày).....	114
Bảng 3.30. Giá trị rủi ro không gây ung thư (HQ).....	116

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Công thức cấu tạo chung của paraben	12
Hình 1.2. Sự chuyển hóa của paraben trong cơ thể người	13
Hình 1.3. Chuyển hóa của BPA trong nghiên cứu in vivo.....	22
Hình 1.4. Công thức cấu tạo chung của phthalate	24
Hình 1.5. Chuyển hóa sinh học của phthalate trong cơ thể người	25
Hình 2.1. Các vị trí lấy mẫu bụi lắng	47
Hình 2.2. Các vị trí lấy mẫu nước mặt ở Hà Nội	47
Hình 2.3. Các vị trí lấy mẫu trầm tích mặt.....	48
Hình 2.4. Cơ chế phân mảnh của paraben ở chế độ ion hóa âm	49
Hình 2.5. Phổ MS của BPA và BPF ở chế độ ion hóa âm	50
Hình 2.6. Sơ đồ quy trình xử lý mẫu dự kiến.....	55
Hình 3.1. Sắc ký đồ tách 7 paraben trên UHPLC/MS/MS TSQ Quantis™	62
Hình 3.2. Sắc đồ tách BPA và BPF trên hệ HPLC/MS/MS (8040, Shimadzu).....	64
Hình 3.3. Sắc đồ tách 10 phthalate trong dung dịch chuẩn 100 ng/mL.....	66
Hình 3.4. Độ thu hồi của các paraben khi sử dụng các cột SPE	69
Hình 3.5. Độ thu hồi của các bisphenol khi sử dụng các cột SPE	70
Hình 3.6. Độ thu hồi của phthalate khảo sát cột SPE	71
Hình 3.7. Kết quả khảo sát dung môi chiết paraben	72
Hình 3.8. Kết quả khảo sát thể tích dung môi rửa giải phân tích paraben	72
Hình 3.9. Quy trình xử lý mẫu phân tích paraben.....	74
Hình 3.10. Kết quả khảo sát dung môi chiết BPA, BPF	75
Hình 3.11. Kết quả khảo sát thể tích dung môi rửa giải BPA và BPF.....	75
Hình 3.12. Quy trình xử lý mẫu phân tích bisphenol.....	77
Hình 3.13. Kết quả khảo sát lựa chọn dung môi phân tích phthalate	78
Hình 3.14. Quy trình xử lý mẫu phân tích phthalate.....	79
Hình 3.15. Nồng độ paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu bụi lắng	85
Hình 3.16. Phân bố nồng độ paraben, bisphenol, phthalate trong bụi lắng	86
Hình 3.17. Tương quan Spearman nồng độ BPA-BPF trong các mẫu bụi lắng	90

Hình 3.18. Biểu đồ phân tích thành phần chính trong mẫu bụi lắng	92
Hình 3.19. Biểu đồ phân loại mẫu theo nồng độ các thành phần chính trong mẫu bụi lắng	92
Hình 3.20. Tổng nồng độ paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu nước	95
Hình 3.21. Phân bố nồng độ paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu nước	97
Hình 3.22. Tương quan Spearman nồng độ BPA-BPF trong mẫu nước	100
Hình 3.23. Biểu đồ phân tích thành phần chính trong mẫu nước hồ, nước sông....	101
Hình 3.24. Biểu đồ phân nhóm mẫu nước hồ và nước sông theo nồng độ các thành phần chính	102
Hình 3.25. Tổng nồng độ paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu trầm tích.....	105
Hình 3.26. Phân bố nồng độ paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu trầm tích ...	106
Hình 3.27. Tương quan Spearman nồng độ BPA – BPF trong mẫu trầm tích	109
Hình 3.28. Biểu đồ phân tích thành phần chính trong mẫu trầm tích	111
Hình 3.29. Biểu đồ phân loại mẫu trầm tích theo nồng độ các thành phần chính ..	111

MỞ ĐẦU

1. Lý do lựa chọn đề tài

Quá trình công nghiệp hóa đã làm môi trường đất, nước, trầm tích, không khí trở nên ô nhiễm bởi các hóa chất độc hại, trong đó có các hợp chất nhóm paraben, bisphenol, phthalate – là các nhóm hóa chất công nghiệp tổng hợp. Paraben (*p*-hydroxybenzoic acid) là các chất kháng khuẩn phổ rộng được sử dụng nhiều trong dược phẩm, thực phẩm, sản phẩm chăm sóc cá nhân. Bisphenol (bisphenol A và các hợp chất có cấu trúc tương tự bisphenol A) có tính dẻo cao nên được sử dụng trong các đồ gia dụng bằng nhựa, mỹ phẩm, dược phẩm, sản phẩm chăm sóc cá nhân. Phthalate (phthalic acid ester) với tính chất mềm dẻo, dễ tạo khuôn, ổn định nhiệt nên được biết đến là chất hóa dẻo trong sản phẩm nhựa và sản phẩm chăm sóc cá nhân. Con người có thể bị phơi nhiễm do hít thở, ăn nuốt và tiếp xúc với da với các hóa chất này khi tiếp xúc với môi trường sống bị ô nhiễm. Đặc điểm chung về tính độc của các hợp chất này là gây nên những biến đổi bất thường về nội tiết tố của động vật thử nghiệm như thay đổi khả năng vận động, hệ thần kinh, hô hấp và làm rối loạn hormone sinh sản. Chúng được phân loại vào nhóm các hóa chất gây rối loạn nội tiết mới nổi. Đáng lo ngại là mối tương quan đáng kể giữa sự xuất hiện của phthalate và paraben trong sữa và nước tiểu người mẹ với những sự thay đổi tập tính của trẻ em mới sinh cũng được chỉ ra. Ở Việt Nam, 5 paraben và bisphenol A đã bị hạn chế sử dụng trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân và dược phẩm. Bộ Y tế cũng đã quy định ngưỡng cho phép của Di-(2-ethylhexyl) phthalate (một chất phổ biến trong nhóm phthalate) trong thực phẩm.

Hiện nay, sự phân bố về nồng độ của các paraben, bisphenol, phthalate trong môi trường, thực phẩm và sinh phẩm ở Việt Nam vẫn còn hạn chế do thiếu các phương pháp tiêu chuẩn, chưa đồng bộ cơ sở vật chất của các phòng thí nghiệm. Nhằm góp phần bổ sung thông tin về sự ô nhiễm của ba nhóm hợp chất này trong môi trường, những rủi ro với sức khỏe cộng đồng và hệ sinh thái, tác giả đã lựa chọn đề tài luận án: “Nghiên cứu phân tích và đánh giá rủi ro phơi nhiễm một số hợp chất hữu cơ nhóm paraben, bisphenol và phthalate trong môi trường”.

2. Mục đích nghiên cứu của đề tài

- Nghiên cứu khảo sát quy trình phân tích và xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích một số hợp chất nhóm paraben, bisphenol và phthalate trong mẫu bụi lắng, nước mặt và trầm tích.

- Đánh giá sự ô nhiễm của các hợp chất này trong mẫu bụi lắng, nước mặt và trầm tích mặt sông thu thập tại Hà Nội; mở rộng phân tích mẫu bụi siêu mịn ở Bắc Ninh.

- Bước đầu ước tính rủi ro phơi nhiễm paraben, bisphenol, phthalate qua đường tiêu hóa bụi và rủi ro đối với sinh vật thủy sinh trong môi trường nước và trầm tích.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu của đề tài

- Đối tượng nghiên cứu: 7 hợp chất nhóm paraben, bisphenol A, bisphenol F, 10 hợp chất nhóm phthalate.

- Phạm vi nghiên cứu:

+ Mẫu bụi lắng: thu tại nhà ở, xưởng sửa chữa xe, xưởng tái chế chất thải.

+ Mẫu bụi mịn: thu tại các nút giao thông ở tỉnh Bắc Ninh.

+ Mẫu nước: mẫu nước mặt thu ở hồ và sông ở Hà Nội.

+ Mẫu trầm tích: thu tại sông Tô Lịch, sông Nhuệ, sông Đáy.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài nghiên cứu

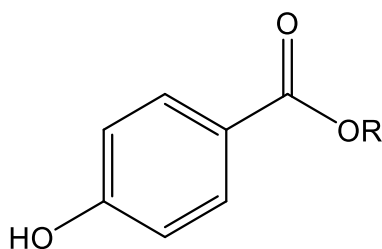
Nghiên cứu phân tích và đánh giá rủi ro phơi nhiễm từ các paraben, bisphenol, phthalate trong bụi lắng, trầm tích và nước mặt trên địa bàn Hà Nội là hướng nghiên cứu còn rất mới ở Việt Nam. Luận án tập trung khảo sát xây dựng quy trình xác định các chất này trong các đối tượng môi trường, từ đây làm cơ sở xác định nguồn gốc cũng như mức độ ảnh hưởng tới sức khỏe con người và hệ sinh thái.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. TỔNG QUAN CHUNG VỀ ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

1.1.1. Tổng quan về các hợp chất nhóm paraben

Paraben (*p*-hydroxybenzoate) là ester của acid *p*-hydroxybenzoic có công thức cấu tạo chung như Hình 1.1, với bộ khung là vòng benzene, nhóm hydroxyl và nhóm ester thế ở vị trí para, trong đó, R ở nhóm thế ester có thể là gốc alkyl (methyl – heptyl) hoặc aryl (benzyl, phenyl). Dựa vào cấu trúc R mà paraben được phân thành paraben mạch ngắn (gồm MeP và EtP) và paraben mạch dài (gồm PrP, *i*PrP, BuP, *i*BuP, BBzP, HepP, PheP [31, 79]. Chúng được tổng hợp theo phương pháp truyền thống thông qua phản ứng acid-base hoặc quá trình ester hóa acid *p*-hydroxybenzoic và một alcohol (R-OH) với xúc tác thionyl chloride. Paraben là chất khó bay hơi, nhiệt độ sôi tương đối cao, tan vừa phải trong nước (160 mg/L (BzP)–2500 mg/L (MeP) ở 25 °C), độ hòa tan tỉ lệ nghịch với chiều dài mạch carbon trong nhóm thế ester [31].

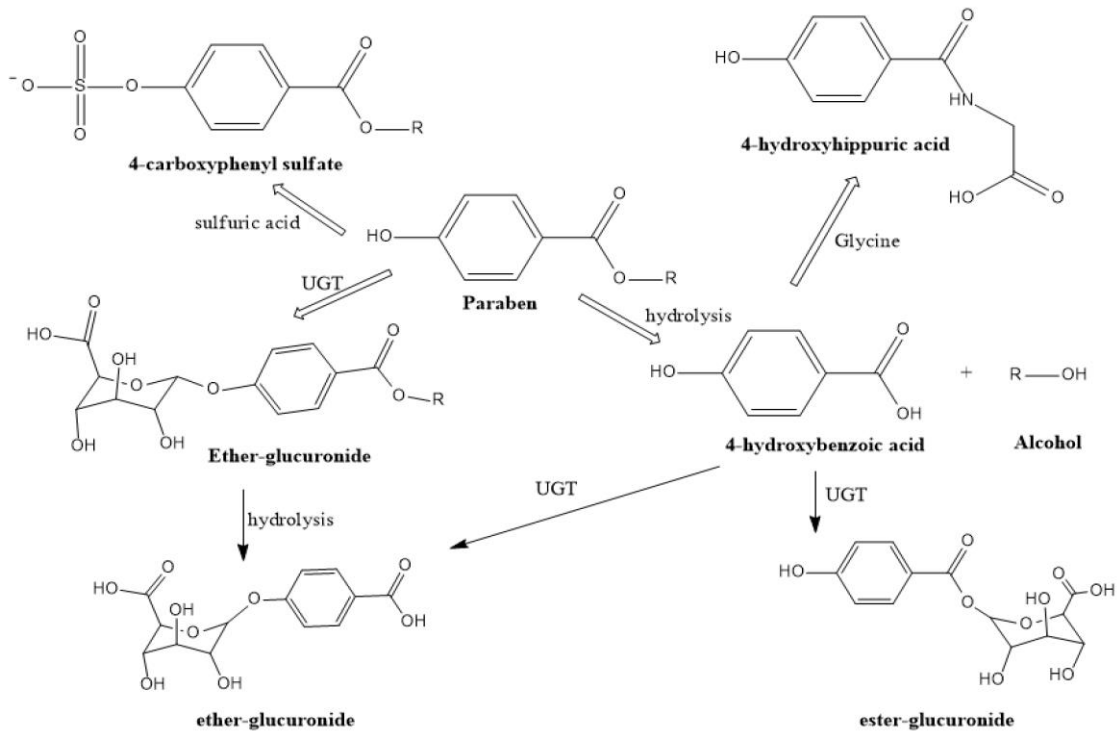


Hình 1.1. Công thức cấu tạo chung của paraben

Paraben được tìm thấy trong các nguồn tự nhiên như trong vi khuẩn, thực vật, một số loại quả. Từ giữa những năm 1920, chúng được tổng hợp và sử dụng trong công nghiệp, đặc biệt là trong dược–mỹ phẩm và thực phẩm do có đặc tính hoạt động như chất bảo quản [31]. Trong công nghiệp dược phẩm, paraben được sử dụng như tá dược với hàm lượng <1% để hạn chế sự phát triển của vi sinh vật và ngăn ngừa sự phân hủy của các thành phần hoạt tính và làm chất hóa dẻo của vỏ dược phẩm. Theo số liệu năm 2008, người ta ước tính paraben được sử dụng trong hơn 22000 loại mỹ phẩm với hàm lượng tối đa 0,4% cho một hợp chất riêng lẻ hoặc lên tới 0,8% ở dạng hỗn hợp. Hơn nữa, nhờ phổ hoạt động chống vi khuẩn rộng, đặc tính ổn định về sự thay đổi của độ pH, khả năng hòa tan trong nước đủ để tạo thành

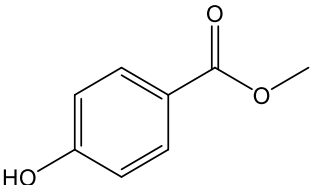
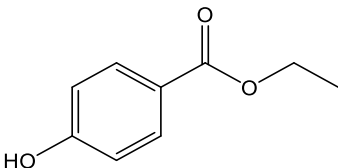
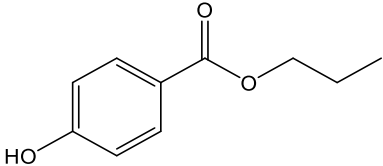
dung dịch, không làm thay đổi màu sắc, mùi khó nhận biết và chi phí sản xuất thấp làm cho chúng trở thành lựa chọn tối ưu được sử dụng trong các ngành công nghiệp nói trên [31]. Tên thường gọi của MeP, EtP và PrP trong công nghiệp lần lượt là E-218, E-214 và E-216. MeP và PrP thường có mặt cùng nhau trong các sản phẩm thương mại.

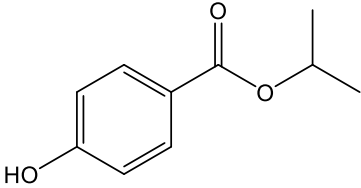
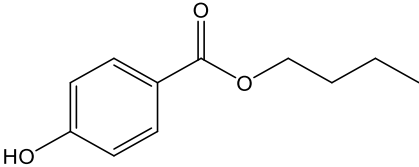
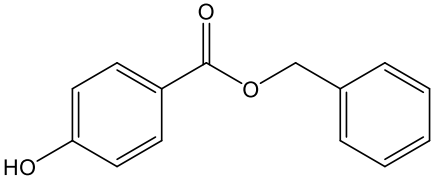
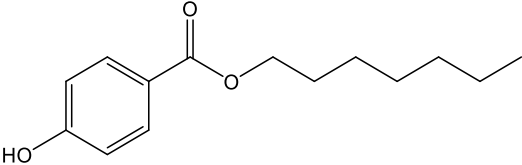
Qua nghiên cứu các mẫu nước tiểu, mẫu sữa, huyết tương, quá trình chuyển hóa sinh học của paraben ở người được mô tả như sau: đầu tiên, chúng thủy phân thành acid 4-hydroxybenzoic dưới tác dụng của enzyme esterase, rồi liên hợp với sulfate nhờ enzyme sulfotransferase (ST) sử dụng 3'-phosphoadenosine 5'-phosphosulfate (PAPS) làm cơ chất, glucuronid nhờ enzyme UDP glucuronosyltransferase (UGT) sử dụng acid UDP-glucuronic (UDPGA) làm cơ chất hoặc glycine nhờ acid amine transferase (AT) trước khi được bài tiết qua nước tiểu. Dạng liên hợp paraben glucuronid được sử dụng làm chất chỉ thị sinh học trong nước tiểu ở người thay vì acid 4-hydroxybenzoic- là một chất chuyển hóa không đặc hiệu của tất cả các paraben [10].

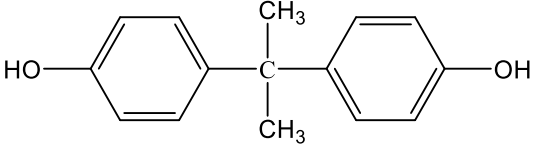
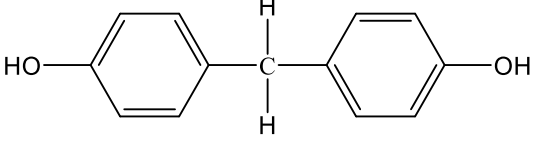
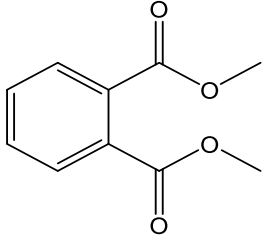


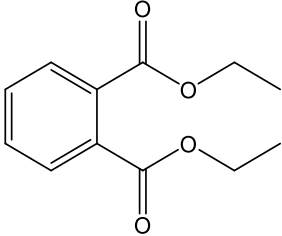
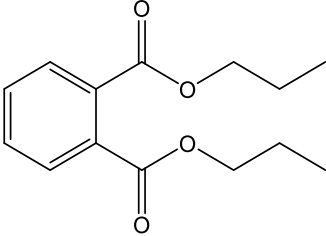
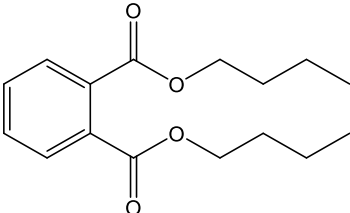
Hình 1.2. Sự chuyển hóa của paraben trong cơ thể người

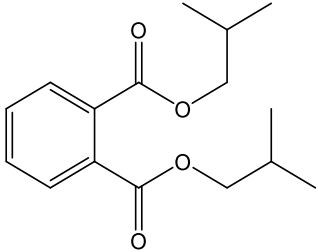
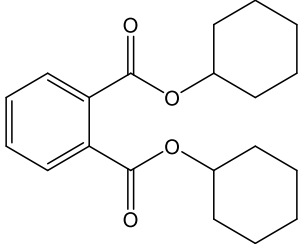
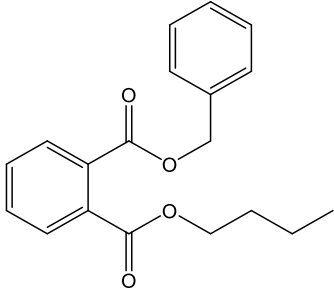
Bảng 1.1. Thông tin các chất nghiên cứu trong luận án

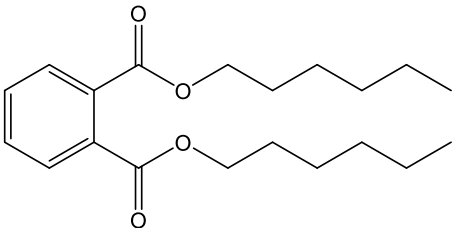
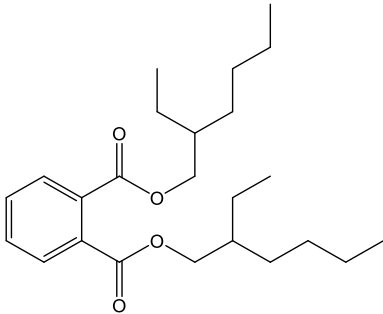
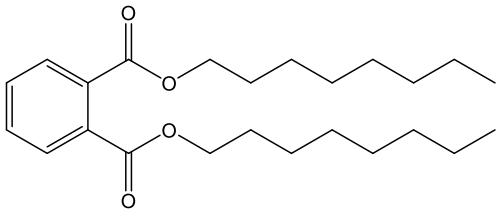
Chất	Số CAS	CTPT	MW (g/mol)	t_{nc}° (°C)	t_s° (°C)	Độ tan trong nước ở 25 °C (mg/mL)	Log Kow	pKa
<i>Nhóm paraben</i>								
Methyl paraben (MeP)								
	99-76-3	C ₈ H ₈ O ₃	152,2	131,0	270,5	2,50	1,96	-
Ethyl paraben (EtP)								
	120-47-8	C ₉ H ₁₀ O ₃	166,2	116–117	297–298	8,85	2,47	8,34
Propyl paraben (PrP)								
	94-13-3	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180,2	96,1	294–295	5,00	3,04	

Chất	Số CAS	CTPT	MW (g/mol)	t_{nc}° (°C)	t_s° (°C)	Độ tan trong nước ở 25 °C (mg/mL)	Log Kow	pKa
Isopropyl paraben (<i>i</i> PrP) 	4191-73-5	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180,2					
Butyl paraben (BuP) 	94-26-8	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194,2	68,5	156–157	2,07	3,57	8,47
Benzyl paraben (BzP) 	94-18-8	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	228,2	-	-	-	-	-
Heptyl paraben (HepP) 	1085-12-7	C ₁₄ H ₂₀ O ₃	236,3	-	-	-	-	-

Chất	Số CAS	CTPT	MW (g/mol)	t ^o _{nc} (°C)	t ^o _s (°C)	Độ tan trong nước ở 25 °C (mg/mL)	Log Kow	pKa
Nhóm bisphenol								
Bisphenol A (BPA)								
	80-05-7	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228,3	160	360,5	0,12	3,32	9,6
Bisphenol F (BPF)								
	620-92-8	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	200,2	162,5	-	Không tan	2,91	pKa1=7,55 pKa2=10,8
Nhóm phthalate								
Dimethyl phthalate (DMP)								
	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194,2	5,5	283,7	0,004	1,60	-

Chất	Số CAS	CTPT	MW (g/mol)	$t_{nc}^{\circ}(\text{C})$	$t_s^{\circ}(\text{C})$	Độ tan trong nước ở 25 °C (mg/mL)	Log Kow	pKa
Diethyl phthalate (DEP)								
	84-66-2	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$	222,2	-40,5	295	Không tan	2,47	
Di- <i>n</i> -propyl phthalate (DPrP)								
	131-16-8	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$	250,3	-	579- 581 °F	-	-	-
Di- <i>n</i> -butyl phthalate (DBP)								
	84-74-2	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$	278,3	-35	340	0,112	4,50	-

Chất	Số CAS	CTPT	MW (g/mol)	t ^o _{nc} (°C)	t ^o _s (°C)	Độ tan trong nước ở 25 °C (mg/mL)	Log Kow	pKa
Diisobutyl phthalate (DiBP) 	84-69-5	C ₁₆ H ₁₆ O ₄	278,3	-37	320	0,001	4,11	-
Dicyclohexyl phthalate (DCHP) 	84-61-7	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	330,4	66	-	0,004	5,6	-
Butyl benzyl phthalate (BBzP) 	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312,4	-35	370	Rất kém	4,73	-

Chất	Số CAS	CTPT	MW (g/mol)	$t_{nc}^{\circ}C$	$t_s^{\circ}C$	Độ tan trong nước ở 25 °C (mg/mL)	Log Kow	pKa
Di- <i>n</i> -hexyl phthalate (DnHP) 	84-75-3	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334,5	-58	-	Không tan	6,82	-
Di(2-ethyl)hexyl phthalate (DEHP) 	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390,6	-55	384	Rất kém	7,60	-
Di- <i>n</i> -octyl phthalate (DnOP) 	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390,6	25	-	Rất kém	8,10	-

Việc sử dụng rộng rãi các hóa chất này gây ra rủi ro cho hệ sinh vật sống dưới nước (tảo nước ngọt, cá) và sức khỏe con người ngay cả ở khoảng nồng độ thấp (cỡ ng/L). Sự tăng lên về chiều dài mạch C hoặc phân nhánh trong phân tử tỉ lệ thuận với độc tính của paraben đối với sinh vật sống dưới nước [17–18, 89]. Trên thực tế, paraben không được sử dụng riêng lẻ mà sử dụng ở dạng hỗn hợp các paraben để tăng tác dụng bảo quản của sản phẩm. Thí nghiệm trên chuột đã chỉ ra paraben làm giảm nồng độ testosterone trong tinh trùng của chuột đực. Nhiều nghiên cứu dịch tễ học cũng đã chỉ ra paraben hoạt động như chất gây rối loạn nội tiết dẫn đến những ảnh hưởng không mong muốn tới sức khỏe con người. Tiếp xúc với paraben lâu dài với hàm lượng từ vài chục đến hàng nghìn ng/g khiến nguy cơ mắc ung thư vú và các vấn đề về sinh sản do hấp thụ qua da ngày càng tăng. Bên cạnh đó, mối liên hệ giữa việc tiếp xúc của con người với PrP và BuP gắn với những tổn thương tinh trùng ở nam giới và chứng aeroallergen ở trẻ nhỏ [56].

Ở Mỹ, việc sử dụng paraben trong mỹ phẩm mới chỉ dừng lại ở mức khuyến cáo chứ chưa có quy định cụ thể và chúng đang dần được thay thế hoặc giảm sử dụng ở một số nhà sản xuất. Trong lĩnh vực phụ gia thực phẩm, cơ quan Quản lý thực phẩm và dược phẩm Mỹ (FDA) cho phép sử dụng paraben ở ngưỡng 0,1%. Năm 1974, Ủy ban chuyên gia hỗn hợp của tổ chức FAO và WHO về phụ gia thực phẩm đã đưa ra ngưỡng tổng lượng MeP, EtP và PrP tiêu thụ hàng ngày ở mức 10 mg/kg-bw/ngày. Ở Châu Âu, Liên minh châu Âu cho phép sử dụng paraben làm phụ gia thực phẩm theo quy định EC số 1333/2008 của Nghị viện Châu Âu và của Hội đồng châu Âu ngày 16/12/2018. Trong ngành công nghiệp thực phẩm, PrP không được phép sử dụng. Đối với ngành công nghiệp mỹ phẩm, quy định số 358/2014 và quy định số 1004/2014 đã cấm sử dụng *iPrP*, *iBuP*, PheP, BzP và PeP. Còn MeP, PrP, EtP và BuP vẫn được sử dụng phổ biến. Riêng PrP, BuP và các muối của chúng đã bị cấm trong các sản phẩm dành cho trẻ em dưới 3 tuổi. Ở ngành công nghiệp dược phẩm, PrP bị hạn chế sử dụng ở mức ảnh hưởng có thể quan sát được là 100 mg/kg/ngày. Ở Nhật Bản, EtP, PrP, *iPrP*, BuP, *iBuP* được phép sử dụng trong mỹ phẩm hoặc phụ gia thực phẩm với hàm lượng tối đa tính theo tổng acid *p*-

hydroxybenzoic là 1% [53]. Ở Việt Nam, cục Quản lý Dược đã ban hành công văn số 6577/QLD-MP quy định về việc sử dụng paraben trong mỹ phẩm, trong đó, cấm sử dụng *iPrP*, *iBuP*, *PheP*, *BzP* và *PeP*. *PrP*, *BuP* và các muối của chúng được dùng riêng lẻ với nồng độ tối đa 0,14% (tính theo acid) và dạng hỗn hợp các paraben với tổng nồng độ tối đa là 0,8% (tính theo acid) [5].

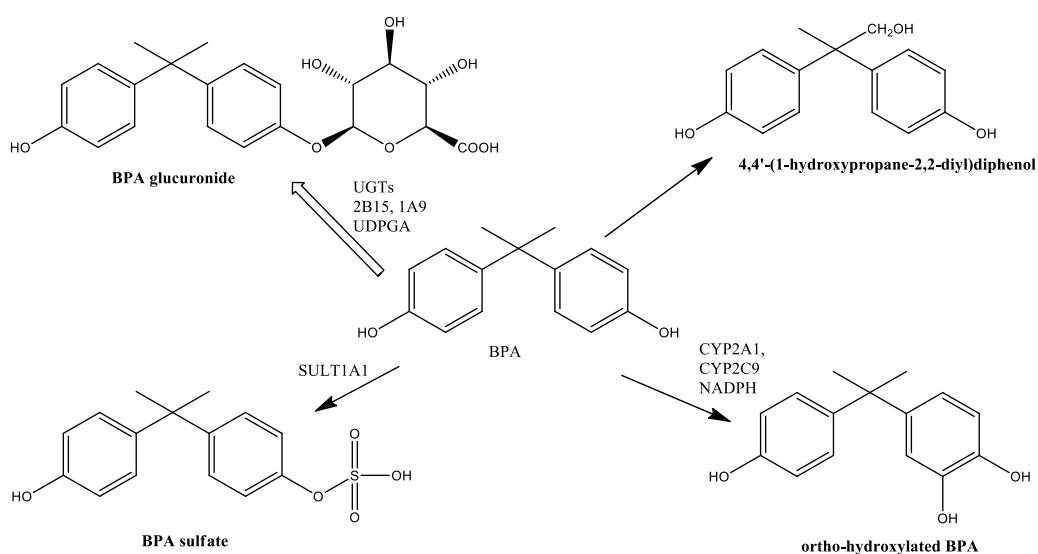
1.1.2. Giới thiệu chung về bisphenol A (BPA) và một số đồng loại của BPA

Bisphenol A và các chất tương tự bisphenol A (bisphenol) là một nhóm hợp chất có chung cấu trúc gồm 2 hợp phần phenol với các nhóm hydroxyl thế ở vị trí para và nối với nhau qua cầu carbon hoặc cầu lưu huỳnh. BPA được coi là hợp chất được quan tâm nhất trong nhóm bisphenol. Ở điều kiện thường, BPA tồn tại dạng rắn không màu, áp suất bay hơi thấp, khả năng hòa tan trong nước trung bình và tan tốt trong các dung môi hữu cơ như acetone, alcohol. Độ hòa tan trong dung môi hữu cơ phụ thuộc vào các nhóm thế của chúng.

Bisphenol được sản xuất bằng phản ứng của các diols hoặc dihalide nhờ ngưng tụ ketone hoặc aldehyde với phenol. Năm 1905, BPA lần đầu tiên được tổng hợp bằng phản ứng ngưng tụ phenol với acetone có acid làm chất xúc tác. Đến nay, BPA là một trong những chất có sản lượng sản xuất cao nhất trên toàn thế giới với khoảng 95% được sử dụng trong sản xuất nhựa epoxy và poly-carbonate (nhựa PC) với vai trò làm tăng độ dày và độ bền của vật liệu [57]. Nhựa PC được sử dụng trong nhiều loại sản phẩm tiêu dùng như chai nước, dụng cụ thể thao, thiết bị y tế, đồ điện tử gia dụng. Nhựa epoxy được sử dụng làm lớp lót bảo vệ cho thực phẩm và đồ uống đóng hộp, làm lớp phủ trên nắp kim loại cho chai, lọ thủy tinh. Khoảng 200 chất có cấu trúc tương tự BPA được tìm thấy trong công nghiệp. Sản lượng BPA toàn cầu đã vượt 4,6 triệu tấn vào năm 2012 và tăng 4,6% từ năm 2013–2019 [49].

Nghiên cứu về chuyển hóa sinh học của bisphenol thực hiện trên mẫu sinh học của động vật thí nghiệm, con người như nước tiểu, huyết tương, sữa mẹ (in vivo) hoặc thực hiện các nghiên cứu trong phòng thí nghiệm (in vitro) cho thấy bisphenol có thể liên kết với nhiều nhân thụ thể trong cơ thể con người như hoạt tính estrogen, hoạt động trên androgen, glucocorticoid và hormone tuyến giáp. Ở người BPA được

glucuronide hóa và bài tiết qua nước tiểu, còn ở chuột, BPA trải qua chu trình chuyển hóa ở ruột nhờ các enzyme 5'-diphospho-glucuronosyltransferase (UGTs) 2B15 và 1A9. Ngoài ra, dưới tác động của enzyme sulfotransferase (SULT) 1A1 còn xảy ra quá trình sulfate hóa tạo ra BPA sulfate. Các nghiên cứu này chỉ ra rằng BPA được bài tiết qua nước tiểu dưới dạng glucuronide là chủ yếu (chiếm 94,6%), BPA sulfate chỉ chiếm lượng nhỏ (3,7%), còn lại là BPA không liên hợp [70].



Hình 1.3. Chuyển hóa của BPA trong nghiên cứu in vivo

Các bisphenol có khả năng tác động trực tiếp lên các enzyme chống oxy hóa và bài tiết testosterone. Theo các nghiên cứu dịch tễ học, việc tiếp xúc lâu dài với BPA liên quan đến béo phì, tiểu đường, ung thư tuyến tiền liệt, các vấn đề về thần kinh và sinh sản ở người, đặc biệt ở trẻ em [14, 85]. BPA có thể đi qua nhau thai người và gây ra các nguy cơ tiêu cực tới sự phát triển của thai nhi. Hàm lượng BPA trong nước tiểu của mẹ mang thai tỉ lệ nghịch với sự tăng cân của trẻ sơ sinh. Cơ quan An toàn thực phẩm Châu Âu đã đưa ra mức cảnh báo giới hạn hấp thụ tối đa BPA là 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ -trọng lượng cơ thể/ngày và năm 2011 đã cấm sản xuất, nhập khẩu bình sữa trẻ em chứa BPA. Hiện nay, việc sử dụng BPA đã bị kiểm soát bởi nhiều tổ chức, quốc gia trên thế giới như bị cấm sử dụng trong các vật liệu tiếp xúc với thực phẩm ở Nhật Bản và Canada. Việt Nam chưa có quy định nào về giới hạn cho phép của bisphenol trong môi trường và thực phẩm ngoài yêu cầu kỹ thuật đối với bao bì, dụng cụ từ nhựa PC được quy định trong QCVN-12-1:2011/BYT đối với BPA [4].

Bảng 1.2. Quy định về BPA trong vật liệu tiếp xúc trực tiếp với thực phẩm ở Việt Nam

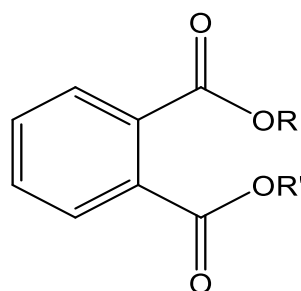
Thử vật liệu		Thử thôi nhiễm			
Chỉ tiêu kiểm tra	Giới hạn tối đa	Chỉ tiêu kiểm tra	Điều kiện ngâm thôi	Dung dịch ngâm thôi	Giới hạn tối đa
BPA	≤ 500 μg/g	BPA	25 °C trong 1 giờ	Heptane	2,5 μg/mL
			60 °C trong 30 phút	Ethanol 20%	
			60 °C trong 30 phút	Nước	
			60 °C trong 30 phút	Acid acetic	

Từ đây, nhu cầu của thị trường về các sản phẩm không chứa BPA cùng với sự phát triển của khoa học kỹ thuật đã và đang thúc đẩy việc tìm ra và sử dụng các chất thay thế BPA, có thể kể đến như BPAF, BPF, BPS. Trong đó, BPF là chất thay thế phổ biến nhất. Chất này được dùng để sản xuất nhựa epoxy và lớp phủ, đặc biệt đối với các hệ thống cần tăng độ dày và độ bền như lớp lót bể và đường ống, sàn công nghiệp, lớp phủ mặt cầu đường, chất kết dính kết cấu, vữa, vecni điện. Nhựa epoxy BPF cũng được sử dụng cho một số sản phẩm tiêu dùng như sơn mài, vecni, lớp lót chất kết dính, chất dẻo, ống nước, chất trám răng và bao bì thực phẩm [14, 61]. Tuy vậy, những đặc điểm tương đồng trong cấu trúc ngoài việc đem tới kỳ vọng làm chất thay thế lý tưởng thì các hợp chất thay thế này cũng gây lo ngại về các nguy cơ rủi ro sức khỏe và ảnh hưởng tới hệ sinh thái tương tự như BPA. Nghiên cứu về BPF đã chỉ ra rằng nó có thể làm rối loạn chức năng hệ thống nội tiết như nồng độ hormone tuyến giáp, các thông số máu, hoạt động của enzyme, rối loạn chức năng tế bào, tổn thương gen và bất thường nhiễm sắc thể [67].

1.1.3. Giới thiệu chung về nhóm phthalate

Phthalate là diester của acid 1,2-benzenedicarboxylic, trong đó R và R' là 2 gốc hydrocarbon, có thể giống hoặc khác nhau, được tạo thành từ phản ứng giữa anhydride phthalic với các alcohol có độ dài mạch carbon từ 1 carbon (methanol) đến 13 carbon (tridecyl alcohol) [38]. Dựa vào cấu trúc mạch carbon của nhóm alcohol mà phthalate được phân thành 2 nhóm: các phthalate khối lượng phân tử thấp với độ dài mạch alcohol từ 3-6 carbon và các phthalate cao phân tử với độ dài

mạch alcohol từ 7-13 carbon. Ở điều kiện thường, phthalate tồn tại dạng lỏng dầu, gần như không có màu và rất khó nhận biết mùi vị, nhiệt độ sôi cao, tan kém trong nước nhưng tan tốt trong hầu hết các dung môi hữu cơ. Khả năng hòa tan trong nước tỉ lệ nghịch với chiều dài mạch carbon trong phân tử và khối lượng phân tử. Cấu trúc của 2 nhánh R, R' quyết định tính chất hóa học và vật lý riêng biệt của từng chất, làm thay đổi hoạt tính sinh học cũng như độc tính của chúng.

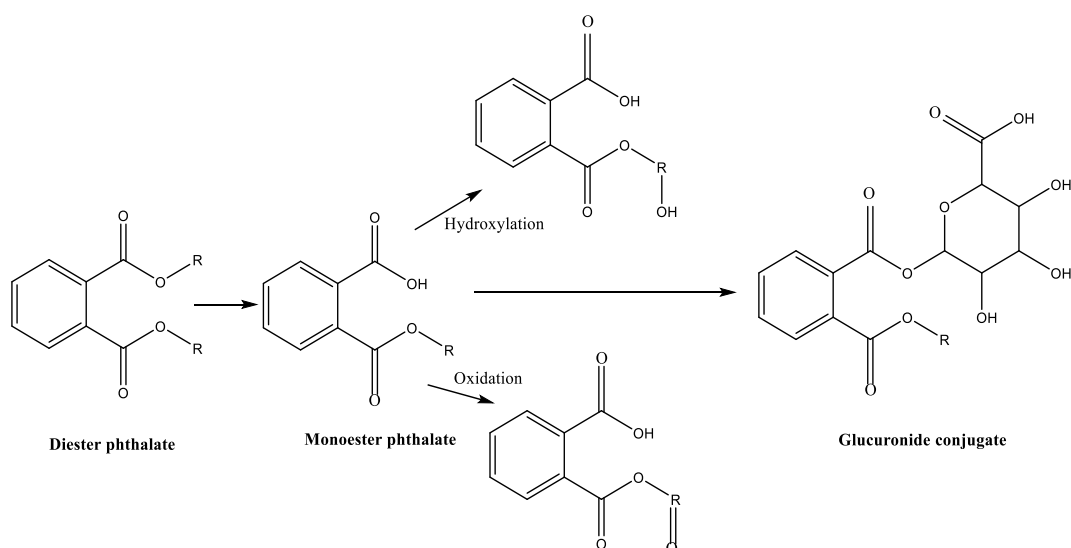


Hình 1.4. Công thức cấu tạo chung của phthalate

Những năm 1920, phthalate lần đầu được giới thiệu với vai trò là chất phụ gia trong nhựa PVC, sau đó, được sản xuất và sử dụng rộng rãi để làm chất phụ gia hóa dẻo trong nhiều sản phẩm công nghiệp và đồ gia dụng như nhựa PVC, vật liệu xây dựng, sợi bao bì thực phẩm, đồ chơi trẻ em, sản phẩm chăm sóc cá nhân. Đến nay, hơn 25 phthalate đã được ứng dụng trong công nghiệp và thương mại. Mười hợp chất phổ biến nhất là dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), diisobutyl phthalate (DiBP), butyl benzyl phthalate (BBzP), dicyclohexyl phthalate (DCHP), di(2-ethyl)hexyl phthalate (DEHP), di-*n*-octyl phthalate (DnOP), diisononyl phthalate (DiNP) và diisodecyl phthalate (DiDP). DEHP là một trong số những phthalate có nhiều ứng dụng quan trọng trong công nghiệp [40]. Theo số liệu thống kê năm 2017, phthalate chiếm tới 65% lượng tiêu thụ chất dẻo trên toàn thế giới, thì lượng DEHP tiêu thụ ước tính lên tới 3,07 triệu tấn. Từ năm 2017 đến 2022, mức tiêu thụ nhóm hợp chất này ước tính có xu hướng tăng trung bình 1,3% mỗi năm. Phthalate khối lượng phân tử trung bình (DBP, DiBP, BBzP) được dùng trong sản xuất vật liệu nhựa PVC như thiết bị y tế, chất kết dính, sơn, mực; một số khác như DMP, DEP được dùng làm dung môi, chất giữ mùi hương trong nước hoa cũng như phụ gia cho vật dụng y tế, mỹ phẩm, sản phẩm gia

dụng và sản phẩm chăm sóc cá nhân. Các phthalate cao phân tử (DiDP, DiNP, DPHP và DEHP) thường được sử dụng trong công nghiệp để cải thiện độ linh hoạt và tính đàn hồi của các vật liệu polymer cũng như nâng cao tuổi thọ của các sản phẩm công nghiệp như dây cáp, sàn, tấm phủ tường.

Nghiên cứu về chuyển hóa của phthalate đã được tiến hành thông qua việc phân tích các phthalate dạng diester trong các mẫu sinh học như mẫu nước tiểu, mẫu máu và mẫu sữa mẹ. Kết quả cho thấy, chỉ tìm thấy dạng mono-ester trong các mẫu thu thập được là chủ yếu. Các hợp chất có cấu trúc mạch ngắn thường bị thủy phân thành dạng mono-ester rồi bài tiết luôn qua nước tiểu còn hợp chất có cấu trúc mạch lớn hơn thì còn trải qua các quá trình hydroxyl hóa và oxy hóa rồi mới được bài tiết qua nước tiểu dưới dạng các hợp chất liên hợp. Trong cơ thể người, quá trình trao đổi chất của phthalate được đề xuất diễn ra theo 2 giai đoạn: đầu tiên là thủy phân từ dạng di-ester thành dạng mono-ester sau khi hấp thụ vào tế bào; sau đó, dưới tác dụng của enzyme uridine 5'-diphosphoglucuronyl transferase tạo thành liên hợp glucuronid ưa nước. Sơ đồ quá trình chuyển hóa sinh học chung của phthalate trong cơ thể người được trích dẫn theo tài liệu của Frederksen và cộng sự [23].



Hình 1.5. Chuyển hóa sinh học của phthalate trong cơ thể người

Mặc dù mang tới lợi ích rất lớn cho cuộc sống nhưng phthalate cũng có khả năng can thiệp vào hệ thống nội tiết trong cơ thể người và động vật. Các nghiên cứu

trên chuột thí nghiệm đã báo cáo về sự ảnh hưởng của việc phơi nhiễm phthalate đến hệ thống sinh sản và phát triển của chuột đực. Việc tiếp xúc với phthalate cũng dẫn tới những thay đổi ở cấu trúc và chức năng của gan, thậm chí như sự gián đoạn tín hiệu tuyến giáp, suy giảm chức năng miễn dịch. Tuy nhiên, phthalate có độc tính cấp tính thấp với mức trung bình liều gây chết 50% số động vật thí nghiệm (LD₅₀) từ 1-30 g/kg trọng lượng cơ thể. Đáng chú ý, các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra mối liên hệ giữa phơi nhiễm phthalate với các nguy cơ rối loạn nội tiết, lạc nội mạc tử cung, giảm chất lượng tinh dịch, giảm testosterone, các bệnh tiểu đường, béo phì, hen suyễn, ung thư vú hay nhiễm độc gan, tuyến giáp, thận và phổi ở người. Một số nghiên cứu tập trung vào độc tính của phthalate đối với hệ sinh sản, đặc biệt ở nam giới [63]. Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (EPA) đã phân loại DEHP và BBzP vào nhóm các chất có khả năng gây ung thư ở người. Còn ở châu Âu, phthalate có từ 3–6 carbon trong phân tử được xếp vào nhóm những chất độc sinh sản của con người (nhóm 1B Agents). Chúng cũng được báo cáo là một trong số những tác nhân gây dị tật trong quá trình phát triển ở thai nhi, được gọi là “hội chứng phthalate”.

Bảng 1.3. Giới hạn nguy cơ về sức khỏe của một số phthalate

Quốc gia	Chất	MRL/ADI/R _f D	mg/kg-bw/ngày
Hoa Kỳ	DEHP	R _f D phơi nhiễm mãn tính	0,020
		MRL phơi nhiễm mãn tính	0,060
		MRL tiếp xúc cấp tính qua miệng	7
		MRL tiếp xúc miệng mãn tính	5
	BBzP	R _f D tiếp xúc mãn tính	0,2
	DnOP	MRL tiếp xúc cấp tính qua miệng	3
Châu Âu	DEHP	ADI	0,05
	DBP	ADI	0,1
	BBzP	ADI	0,2
	DnOP	ADI	0,37
	DiNP	ADI	0,15
	DiDP	ADI	0,25

Quốc gia	Chất	MRL/ADI/RfD	mg/kg-bw/ngày
Canada	DEHP	ADI	0,044
	DBP	ADI	0,06

MRL; RfD; ADI: mức độ rủi ro tối thiểu; liều lượng tham chiếu; liều lượng tham chiếu hàng ngày có thể chấp nhận được.

Việc sử dụng các phthalate đã dần bị hạn chế và được quản lý chặt chẽ ở nhiều quốc gia có nền công nghiệp tiên tiến trên thế giới. Năm 2001, Nhật Bản cấm DiNP và DEHP trong đồ chơi và DEHP trong gang tay xử lý thực phẩm. Kể từ năm 2007, liên minh Châu Âu đã cấm sử dụng 6 phthalate gồm DEHP, DBP, BBzP, DiDP, DiNP và DnOP trong đồ chơi và sản phẩm dành cho trẻ em. Năm 2018, DiBP được thêm vào danh sách các chất bị hạn chế sử dụng tại 28 quốc gia EU. Năm 2008, Đạo luật Cải thiện An toàn Sản phẩm tiêu dùng Hoa Kỳ (CPSIA) đã quy định đồ chơi và đồ dùng cho trẻ em không được phép chứa BBzP, DBP và DEHP với hàm lượng vượt quá 0.1% trọng lượng. Tại Australia, hàm lượng DEHP được cho phép có mặt trong các sản phẩm bình đựng thức ăn, đồ chơi, đồ dùng dành cho trẻ em không quá 1% về khối lượng. Năm 2017, Trung Quốc đã đặt ra các giới hạn phát hiện của 16 phthalate trong thực phẩm, hộp đựng thực phẩm và bao bì sản phẩm. Hàm lượng DEHP hòa tan trong thiết bị truyền dịch phải nhỏ hơn 10 mg/mL. Ở Việt Nam, mới chỉ có quyết định 2204/QĐ-BYT năm 2011 của Bộ Y tế ban hành tạm thời mức giới hạn nhiễm chéo DEHP trong thực phẩm là 1,5 mg/kg đối với dạng rắn và 1,5 mg/L đối với dạng lỏng [4]. Tuy vậy, con người, đặc biệt là trẻ em ở nhiều nơi khác vẫn có nguy cơ tiếp xúc với phthalate thông qua mỹ phẩm, sản phẩm chăm sóc cá nhân, đồ dùng học tập làm bằng nhựa PVC như đồ dùng mỹ thuật, ba lô, túi xách, giày nhựa mềm, ô dù. Việc nghiên cứu và sử dụng các hóa chất thay thế phthalate trong sản xuất công nghiệp đã được tiến hành ở nhiều nước trên thế giới.

1.1.4. Con đường và mức độ phơi nhiễm paraben, bisphenol, phthalate

Các công bố về sự có mặt paraben, bisphenol, phthalate trong môi trường cũng như các chất chuyển hóa của chúng trong mẫu sinh phẩm người cho thấy, con người

hoàn toàn có nguy cơ tiếp xúc với chúng qua đường tiêu hóa (ăn nuốt thực phẩm chứa chất ô nhiễm), hô hấp (hít không khí chứa chất ô nhiễm) hoặc hấp thụ qua da. Mỹ phẩm là nguồn tiếp xúc trung gian chính giữa paraben tới cơ thể người [26]. Tiếp xúc phthalate qua chế độ ăn uống được báo cáo là con đường phơi nhiễm chủ yếu, sau đó là ăn phải bụi và hít thở không khí trong nhà, trong đó, các hợp chất phthalate cao phân tử thường xâm nhập vào cơ thể người qua đường tiêu hóa, còn các phthalate khối lượng phân tử nhỏ xâm nhập vào cơ thể qua đường hô hấp và hấp thụ qua da [68]. Các chất này có mặt trong thực phẩm chủ yếu qua quá trình sản xuất, đóng gói và lưu trữ.

Năm 2013, một nghiên cứu trên 267 mẫu thực phẩm thuộc các nhóm đồ uống, thực phẩm hàng ngày, dầu ăn, cá và hải sản, chế phẩm từ ngũ cốc, thịt và các sản phẩm từ thịt, hoa quả, rau thu mua ngẫu nhiên tại Albany, Hoa Kỳ đã phát hiện sự có mặt của BPA và các chất tương tự nó trong 75% mẫu được thử nghiệm, với hàm lượng trung bình 4,38 ng/g mẫu tươi [46]. Trẻ sơ sinh và trẻ em có thể tiếp xúc với BPA hàng ngày do sử dụng bình sữa, đồ uống có chứa nó. Mức độ tiếp xúc với BPA tăng lên không chỉ theo nhiệt độ (sự rửa trôi BPA tăng gấp 55 lần khi sử dụng nước sôi so với ở nhiệt độ phòng) mà còn khi sử dụng nhiều lần vật chứa nó [51]. Năm 2015, Healy và cộng sự đã báo cáo rằng có tới khoảng hơn 90% trẻ em ở Mỹ, Châu Âu, Châu Á và Úc nhiễm BPA [32]. Phơi nhiễm bisphenol do đặc trưng nghề nghiệp cũng có thể đến từ những nơi nhựa được đốt cháy và sản xuất và người lao động hít phải không khí ô nhiễm. Trong một nghiên cứu được thực hiện tại xưởng sản xuất nhựa ở Trung Quốc, hàm lượng BPA trung bình trong không khí phát hiện được lên tới 450 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ và trong 90% mẫu nước tiểu của công nhân làm việc trong đó với hàm lượng trung bình 4,630 $\mu\text{g}/\text{g}$ creatinine. Các đồ dùng bằng nhựa sau khi hỏng, nước thải khí thải của các nhà máy sản xuất nhựa đều thải ra đất, nước và lại ảnh hưởng tới con người thông qua việc sử dụng nguồn nước, thực vật trồng trên đất, động vật sống ở môi trường nước bị ô nhiễm. Việc phát hiện bisphenol trong các mẫu nước tiểu ở người cho thấy mức độ tiếp xúc các hóa chất này ở người là tương đối thường xuyên. Việc nghiên cứu phân tích hàm lượng phthalate trong

nhều loại thực phẩm tiêu dùng trên thị trường đã được tiến hành rộng rãi trên thế giới. Năm 2012, một nghiên cứu được thực hiện trên 78 mẫu thực phẩm gồm ngũ cốc, đồ uống đóng chai, gia vị, sữa và sản phẩm từ sữa, dầu thực vật, hải sản, thịt và sản phẩm từ thịt mua ngẫu nhiên ở các chợ Trung Quốc đã chỉ ra sự có mặt của DMP, DEP, DBP, DiBP, BzBP, DEHP ở trong >60% số mẫu và DnHP, DCHP, DnOP >16% số mẫu thu thập được. Năm 2017, tác giả Toni và cộng sự đã tiến hành phân tích và so sánh DEP, DiBP, DBP, DEHP trong các mẫu café được mua ngẫu nhiên ở siêu thị đã được đóng gói sẵn với các mẫu tự chế biến tại điều kiện phòng thí nghiệm. Kết quả cho thấy cả 4 chất đều được phát hiện trong các mẫu đóng gói sẵn, trong khi tần suất phát hiện trong các mẫu tự pha chế ít hơn. Sự khác biệt này có thể xuất phát từ cách pha chế và đóng gói sản phẩm [78]. Do vậy, mức độ rủi ro phơi nhiễm phthalate có thể giảm đáng kể khi chế độ ăn uống của các cá nhân được kiểm soát nghiêm ngặt, hạn chế tiếp xúc với các sản phẩm đóng gói sẵn trên thị trường. Mặt khác, các tài liệu trước đây đã chỉ ra rằng, DMP dễ dàng xâm nhập vào cơ thể qua đường hô hấp. DEP và DBP là 2 phthalate có nguy cơ chính xâm nhập vào cơ thể qua đường hô hấp và hấp thụ qua da. Những người sống gần các khu công nghiệp hoàn toàn có nguy cơ bị phơi nhiễm phthalate qua tiếp xúc da và sự phát thải của không khí ô nhiễm. Các báo cáo cũng chỉ ra sự có mặt của DEHP và DBP ở không khí trong nhà và ngoài trời. Sự hấp thụ qua da xảy ra khi sử dụng sản phẩm chăm sóc cá nhân hàng ngày có chứa phụ gia phthalate ở bao bì sản phẩm. Trẻ sơ sinh cũng có nguy cơ tiếp xúc phthalate khi uống sữa mẹ khi mẹ tiếp xúc với phthalate hoặc khi trẻ ngậm, chơi đồ chơi có chứa phthalate.

1.2. Ô NHIỄM PARABEN, BISPHENOL, PHTHALATE TRONG MÔI TRƯỜNG

Sự có mặt của paraben, bisphenol và phthalate trong môi trường là kết quả của quá trình hoạt động của con người do chúng được tổng hợp để phục vụ mục đích thương mại. Theo thời gian, chúng bay hơi vào khí quyển từ các nhà máy, cơ sở sản xuất; đi vào môi trường nước qua quá trình rửa trôi từ các nguồn nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp, phân vùng pha khí/nước hoặc lắng đọng vào trầm tích.

1.2.1. Ô nhiễm trong không khí, bụi mịn, bụi lắng

Trong không khí bao gồm cả pha hơi và pha hạt (gồm cả hạt bụi mịn, siêu mịn có kích thước $\leq 2.5 \mu\text{m}$), các chất này tồn tại được chủ yếu do đặc tính dễ bay hơi/bán bay hơi hoặc do không có liên kết cộng hóa trị với các vật liệu, sản phẩm nên dễ dàng gắn vào các hạt vật chất [7]. Nồng độ của chúng trong mẫu không khí trong nhà cao hơn từ 50–100 lần so với mẫu ngoài trời. Tuy nhiên, điều này còn phụ thuộc và kích thước của chuỗi mạch carbon trong phân tử và nhiệt độ môi trường xung quanh. Kết quả báo cáo hàm lượng tổng 4 paraben trong không khí trong nhà ở Isfahan (Iran) ($0,004\text{--}1,25 \text{ ng/m}^3$) cao hơn mẫu ngoài trời ($0,013\text{--}0,95 \text{ ng/m}^3$) [30]. Tổng hàm lượng BPA, BPF và BPS được phát hiện trong cả 2 pha ở mẫu không khí trong nhà thu thập ở các bang Albany, New York (Hoa Kỳ) cũng ở mức thấp, với giá trị trung bình lần lượt là $0,43 \text{ ng/m}^3$, $0,69 \text{ ng/m}^3$ và $0,09 \text{ ng/m}^3$. Cũng tại đây, sự ô nhiễm của phthalate trong pha hạt ở các mẫu không khí thu được dao động từ $11,7\text{--}7570 \mu\text{g/g}$ với đóng góp lớn nhất thuộc về DiBP [80]. Tác giả Ma và cộng sự đã báo cáo hàm lượng tổng 6 phthalate trong bụi mịn ở Shanghai (Trung Quốc) dao động từ $13,3\text{--}186 \text{ ng/m}^3$ đối với $\text{PM}_{2.5}$ và $10,1\text{--}445 \text{ ng/m}^3$ đối với PM_{10} ; trong đó, tổng nồng độ phthalate trung bình thu thập ở các tháng mùa nóng ($71,9 \text{ ng/m}^3$ đối với $\text{PM}_{2.5}$ và 207 ng/m^3 đối với PM_{10}) cao hơn 1,4–2,6 lần so với những tháng mùa lạnh ($50,4 \text{ ng/m}^3$ đối với $\text{PM}_{2.5}$ và $76,9 \text{ ng/m}^3$ đối với PM_{10}) [52]. Ở Việt Nam, tổng nồng độ phthalate trong 97 mẫu không khí trong nhà thu tại các tỉnh thành phía Bắc rất lớn, dao động từ $106\text{--}16000 \text{ ng/m}^3$, trong đó pha hạt và pha hơi lần lượt từ $95,2\text{--}13100 \text{ ng/g}$ và $57,0\text{--}14900 \text{ ng/m}^3$) [81]. Năm 2018, tác giả Trương Anh Dũng và cộng sự đo được thành phần phthalate trong bụi không khí mùa hè tại khu dân cư làng Phú Đô cao hơn khu vực giao thông đường Phạm Văn Đồng [6]. Có thể thấy, sự ô nhiễm phthalate trong không khí cao hơn rất nhiều so với 2 nhóm chất còn lại là do tính chất dễ bay hơi của nó trong khi paraben và bisphenol là nhóm chất bán (khó bay hơi). Hơn nữa, các chất này dễ dàng tích tụ nhiều trong pha hạt hoặc bám vào các hạt vật chất trong môi trường hơn là trong pha hơi (sự đóng góp nồng độ chủ yếu đến từ các hợp chất khối lượng phân tử lớn như DEHP).

Đối với mẫu bụi lắng trong nhà, các chất này xuất hiện chủ yếu do thổi ra theo thời gian từ rất nhiều vật liệu, sản phẩm gia dụng bằng nhựa. Còn ở bụi lắng ngoài trời, chúng phát sinh từ quá trình chuyển hóa của phế liệu, hoạt động công nghiệp, đốt rác thải, nhiên liệu. Nhìn chung, sự có mặt của chúng trong các mẫu bụi trong nhà lớn hơn gấp nhiều lần trong các mẫu bụi lắng ngoài trời, có thể giải thích do trong nhà có nhiều vật dụng cũng như không gian nhỏ hơn ngoài trời. Từ đây cũng cho thấy vật dụng trong nhà là nguồn gốc phát tán chính của các hóa chất này. Nồng độ paraben trong bụi lắng được báo cáo là thấp hơn bisphenol và cả 2 nhóm này đều thấp hơn hàng trăm lần so với phthalate. Theo công bố của tác giả Wang cùng cộng sự, kết quả hàm lượng bisphenol trong bụi thu thập ở Hoa Kỳ, Trung Quốc, Nhật Bản và Hàn Quốc lần lượt là 1350 ng/g, 1410 ng/g, 2380 ng/g và 2020 ng/g; còn hàm lượng paraben lần lượt là 1560 ng/g, 573 ng/g, 2180 ng/g và 1850 ng/g [87]. Nồng độ BPA trong các mẫu bụi trong nhà thu ở khu vực nhà ở, kí túc xá, văn phòng tại Thượng Hải, Trung Quốc, ở các khu vực công cộng tại Tây Ban Nha và ở các trường Trung học tại Barcelona lần lượt được báo cáo là 23000 ng/g, 4400 ng/g và 48700 ng/g. Ở Việt Nam, nồng độ trung vị của bisphenol và paraben tìm thấy trong mẫu bụi lần lượt là 184 ng/g (23–1750 ng/g) và 123 ng/g (40–840 ng/g) [83]. Mặt khác, khảo sát sự có mặt của phthalate trong bụi lắng thu thập trong kí túc xá đại học ở các ba tỉnh phía Bắc Trung Quốc cho thấy nồng độ chịu tác động bởi thời tiết, cụ thể các tạp chất này cao hơn ở khu vực có khí hậu lạnh (517–533 $\mu\text{g/g}$ ở Shenyang và Harbin), thấp hơn ở khu vực có khí hậu ấm áp (147 $\mu\text{g/g}$ ở Baoding), điều này ngược với kết quả báo cáo về phthalate trong bụi mịn theo tác giả Ma cùng cộng sự. Theo các tài liệu đã công bố, phthalate có trong mẫu bụi trong nhà ở, salon tóc, trường mầm non ở Trung Quốc, Thụy Điển, Hoa Kỳ với hàm lượng cao tới trăm nghìn $\mu\text{g/g}$, trong đó, DEHP là tạp chất chính. Kết quả phân tích phthalate trong mẫu bụi trong nhà thu thập tại các trường mầm non ở Đức cho nồng độ DEHP (888 mg/kg) chiếm 70% tổng hàm lượng 10 phthalate nghiên cứu [24]. Ở Việt Nam, một nghiên cứu trước đó đã báo cáo tổng hàm lượng phthalate trong mẫu bụi trong nhà thu thập tại nhà ở, siêu thị, cửa hàng điện, hiệu thuốc, phòng thí nghiệm văn

phòng ở bốn tỉnh miền Bắc vào mùa hè năm 2014 ở mức 3,44–106 $\mu\text{g/g}$ (trung vị: 22,6 $\mu\text{g/g}$), tương đối thấp so với các nghiên cứu khác trên thế giới. Có thể thấy rằng, bụi là một trong những môi trường trung gian quan trọng nhất để các paraben, bisphenol và phthalate chuyển hóa giữa các vi môi trường khác và tới cơ thể con người, gây ô nhiễm không khí nghiêm trọng gây ảnh hưởng tới sức khỏe, biến đổi khí hậu, suy giảm tầm nhìn nhưng ở Việt Nam, các nghiên cứu tập trung đánh giá đặc trưng thành phần, hàm lượng các chất trong bụi vẫn còn rất hạn chế.

1.2.2. Ô nhiễm trong môi trường nước

Paraben và bisphenol có độ tan trung bình trong nước nên có rất nhiều công bố về sự ô nhiễm paraben và bisphenol trong môi trường nước, đặc biệt là nước thải và nước mặt, trong đó nước thải bao gồm nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp được xem là con đường chính đưa chúng ra môi trường nước nói chung [17]. Rất nhiều nghiên cứu đã báo cáo rằng các công nghệ xử lý nước thải thông thường không đủ khả năng loại bỏ paraben được xả ra môi trường từ nước thải công nghiệp và nước thải sinh hoạt [22, 53]. Hàm lượng paraben đã được phát hiện trong các nền mẫu nước thải từ nhà máy xử lý nước thải, nước mặt ở mức $\mu\text{g/L}$ hoặc ng/L tùy thuộc vào hợp chất và bản chất của mẫu. MeP và PrP thường được phát hiện với hàm lượng cao nhất, sau đó là EtP, BuP, *i*BuP. Sự có mặt của *i*PrP và BzP ít được phát hiện hoặc phát hiện với hàm lượng rất thấp. Nghiên cứu thực hiện trên mẫu nước mặt thu ở Đức, Hoa Kỳ, Nhật Bản, Hàn Quốc, Trung Quốc phát hiện nồng độ BPF, BPS tương đương BPA còn BPAF thấp hơn các chất còn lại. Phthalate có tính chất kém bền và dễ bị phân hủy sinh học trong môi trường nhất, nhưng chúng vẫn được báo cáo là tạp chất ô nhiễm trong môi trường nước do sự phân tán liên tục và ứng dụng rộng rãi trong các sản phẩm gia dụng, đặc biệt là vật liệu bằng nhựa với hàm lượng lên tới hàng trăm $\mu\text{g/L}$, thậm chí còn được phát hiện trong nước mưa.

1.2.3. Ô nhiễm trong môi trường trầm tích

Sự ô nhiễm paraben, bisphenol và phthalate trong trầm tích chủ yếu thông qua quá trình lắng đọng nước thải và được báo cáo ở các khu vực cửa sông, cửa biển. Paraben được phát hiện trong các mẫu trầm tích với nồng độ tương đối cao, có thể

do trong trầm tích chứa rất nhiều thành phần hữu cơ có thể tiếp xúc trực tiếp, liên tục với các chất ô nhiễm hòa tan trong nước dẫn đến lắng đọng paraben. Ở Trung Quốc, sự ô nhiễm phthalate trong trầm tích sông được công bố tương đối nhiều [25, 41, 43, 86, 94]. Nghiên cứu khác được thực hiện tại phía bắc biển Đông phát hiện nồng độ của 15 phthalate từ 49,2–440 ng/g [11]. Một nghiên cứu mới được thực hiện bởi Nguyen và cộng sự trên mẫu trầm tích ở vùng biển Quảng Ninh cho thấy nồng độ BPA dao động trong khoảng 0,03–1,79 $\mu\text{g}/\text{kg}$ và trung bình tổng 13 phthalates 144,32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (47,16–295,48 $\mu\text{g}/\text{kg}$) [60]. Ở những khu vực cách xa các hoạt động của con người, trầm tích ít nguy cơ bị ô nhiễm paraben. Hiện chưa có nhiều công bố về sự có mặt của chúng trong các mẫu môi trường dạng rắn như đất và trầm tích.

1.3. THỰC TRẠNG KHU VỰC NGHIÊN CỨU

Ở Việt Nam, hầu hết các đô thị lớn, đặc biệt ở khu vực miền Bắc đang phải đối mặt với tình trạng ô nhiễm môi trường không khí, đất, nước, trầm tích ngày càng gia tăng. Qua phân tích sơ bộ số liệu quan trắc không khí tự động ở khu vực miền Bắc, trong thành phần bụi lơ lửng thì bụi mịn ($\text{PM}_{2.5}$) chiếm tỉ trọng tương đối cao. Theo số liệu được công bố tại hội thảo “Ô nhiễm không khí – Mối đe dọa với sức khỏe cộng đồng” năm 2017 thì lượng bụi mịn $\text{PM}_{2.5}$ năm 2016 trung bình ở Hà Nội là 50,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (cao gấp 2 lần quy chuẩn quốc gia và gấp 5 lần ngưỡng trung bình của WHO) [1]. Cảnh báo mức độ ô nhiễm không khí ở Hà Nội chỉ đứng sau thủ đô New Delhi (Ấn Độ) – nơi ô nhiễm không khí nặng hàng đầu thế giới với 124 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), đặc biệt là các khu vực gần trục giao thông hay các khu vực có hoạt động công nghiệp, xây dựng. Tỉnh Bắc Ninh cũng nằm trong vùng kinh tế trọng điểm của đồng bằng Bắc Bộ, là một trong những đô thị vệ tinh của thủ đô Hà Nội, có nhiều tiềm năng về đất đai, con người và khả năng phát triển kinh tế - xã hội. Với sự phát triển như vũ bão về kinh tế trong những năm gần đây cùng với sự ra đời của các khu công nghiệp, cụm công nghiệp, làng nghề đã khiến cho chất lượng môi trường, đặc biệt là môi trường không khí bị ảnh hưởng nghiêm trọng. Theo báo cáo của Sở Tài nguyên và Môi trường Bắc Ninh, tại các điểm quan trắc cạnh đường giao thông ở

các ngã tư thị trấn của các huyện, các cụm công nghiệp, các làng nghề, hơn 20% số ngày trong năm có nồng độ bụi cao hơn lần lượt 1,1–1,3 lần, 1,3–1,5 lần, khoảng 1,8 lần so với ngưỡng quy định trong QCVN 05:2013/BTNMT [1]. Các ngày có nồng độ bụi cao thường tập trung vào các tháng mùa đông.

Xét sự ô nhiễm nước mặt ở Hà Nội, hiện tại, tổng lượng nước thải tại các khu vực đô thị, thị trấn trên địa bàn Hà Nội ước tính khoảng 7 triệu m³/ngày đêm. Theo kết quả quan trắc phân tích nước tại các vị trí đặc trưng trên địa bàn Hà Nội, nước thải chưa có hệ thống xử lý tập trung có nhiều chỉ tiêu vượt quy chuẩn Việt Nam cho phép nhiều lần.

Đối với nền mẫu trầm tích sông ở Hà Nội, sông Đáy, sông Nhuệ và sông Tô Lịch- là các sông tiêu biểu ở đồng bằng sông Hồng với mức độ ô nhiễm, đô thị hóa và sử dụng đất khác nhau. Sông Tô Lịch chảy qua nội thành Hà Nội với tổng chiều dài khoảng 17 km là sông tiếp nhận một lượng lớn nước thải sinh hoạt chưa qua xử lý cùng với nước thải từ các khu công nghiệp [77]. Sông Nhuệ dài khoảng 75 km, nằm trong khu vực đô thị hóa cao, chảy qua thủ đô và tỉnh Hà Nam. Nước thải từ sông Tô Lịch chưa qua xử lý sẽ đổ ra sông Nhuệ [35]. Ngược lại, sông Đáy là một trong những nhánh lớn nhất của sông Hồng, dài trên 240 km, cắt ngang qua địa phận Hà Nội, Hà Nam, Nam Định. Ở lưu vực sông Đáy tồn tại chủ yếu các hoạt động sản xuất nông nghiệp của người dân [33].

1.4. TỔNG QUAN PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH PARABEN, BISPENOL, PHTHALATE TRONG MẪU MÔI TRƯỜNG

Mặc dù chưa có tiêu chuẩn, quy chuẩn cụ thể về quy trình phân tích các hợp chất này ở trong không khí, bụi, nước và trầm tích, nhưng do hàm lượng các chất phân tích thường ở mức vết, việc lựa chọn phương pháp phân tích và các kỹ thuật xử lý mẫu hiện đại, nhanh, tiết kiệm luôn là các tiêu chí được ưu tiên.

1.4.1. Phương pháp lấy mẫu, xử lý mẫu sơ bộ và bảo quản mẫu

Do paraben, bisphenol và phthalate thường được sử dụng trong các vật liệu bằng nhựa nên để hạn chế nhiễm chéo, các dụng cụ thí nghiệm hạn chế từ vật liệu nhựa và được tráng bằng acetone, hexane, sau đó nung ở 400 °C trong khoảng 8 giờ

trước khi tiến hành thí nghiệm.

Đối với mẫu bụi, đây là tập hợp nhiều hạt rắn nhỏ, có kích thước khác nhau, tồn tại lâu trong không khí dưới dạng: bụi lơ lửng (các hạt bụi lơ lửng trong không khí, có kích thước từ 0,001–10 μm), bụi lắng (hạt bụi đọng lại trên bề mặt vật thể, có kích thước $>10 \mu\text{m}$) và các hệ khí dung nhiều pha (hơi, khói, mù). Mẫu bụi lắng thường được lấy bằng cách quét thủ công bằng chổi hoặc dùng máy hút bụi từ các bề mặt các vật dụng trong gia đình hoặc trên sàn nhà. Mẫu ở từng địa điểm phải được đồng nhất và rây qua sàng kích thước 60–500 μm để loại bỏ các mảnh vật liệu có kích thước lớn và gói trong giấy nhôm. Đối với mẫu bụi lơ lửng, có 2 kỹ thuật lấy mẫu để xác định nồng độ các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi và bán bay hơi gồm:

- Lấy mẫu không khí thụ động: Các chất cần phân tích được hấp phụ vào trong các vật liệu hấp phụ như bọt polyurethane foam (PUF), silica gel, nhựa XAD₂, than hoạt tính mà không cần bơm hút hay tác động nào khác. Kỹ thuật này đơn giản nhưng tốn thời gian thu mẫu và dung môi rửa giải.

- Lấy mẫu không khí chủ động: Các chất phân tích được hấp phụ vào vật liệu hấp phụ như silica gel, than hoạt tính, polyurethane foam, XAD₂, màng lọc thủy tinh, màng lọc thạch anh dưới tác động bên ngoài như bơm hút tốc độ thấp trong khoảng thời gian từ 4–24 giờ. Một số màng lọc dùng trong lấy mẫu ở pha hạt:

+ Màng lọc thạch anh: được làm từ 100% tinh thể thạch anh nên nó rất tinh khiết, được nhiệt độ cao. Màng lọc thạch anh trơ về tương tác hóa học và sinh học. Mặt khác, nó có khả năng lưu trữ chất vô thời hạn mà không bị ảnh hưởng bởi độ ẩm và có thể được làm sạch dễ dàng. Chính vì những ưu điểm vượt trội đó, màng lọc thạch anh đã được sử dụng trong nhiều nghiên cứu.

+ Màng lọc sợi thủy tinh: được làm từ 100% sợi thủy tinh borosilicate nên nó rất tinh khiết và trắng. Nó có khả năng chịu nhiệt độ lên tới 500 °C, với chất kết dính là nhựa hữu cơ nên màng lọc thủy tinh khá bền, cho phép lọc với tốc độ dòng chảy cao, dễ dàng xử lý và giảm tắc nghẽn khi học. Màng lọc thủy tinh cũng đã được sử dụng để lấy mẫu khí trong một số nghiên cứu.

Nếu màng lọc thủy tinh được kết dính bằng nhựa hữu cơ thì màng lọc thạch

anh lại không chứa phụ gia. Do đó, màng lọc thạch anh có độ tinh khiết cao hơn và rất phù hợp trong phân tích lượng vết. Mặt khác, màng lọc thạch anh có khả năng kháng acid, cho phép dòng khí đi qua với tốc độ cao và khả năng kết dính rất tốt.

Mẫu nước mặt được mức bằng gầu kim loại hoặc xô inox vào bình thủy tinh có nắp đậy bằng teflon hoặc polytetraflourethylene (PTFE). Bình được đổ đầy để tránh sự bay hơi của chất phân tích. Mẫu đảm bảo được lấy vào ngày tạnh ráo, sau 3 ngày không có mưa.

Mẫu trầm tích mặt được mức bằng gầu kim loại hoặc xô inox, bọc trong giấy nhôm, sau đó đem đông khô và nghiền mịn để đồng nhất mẫu.

Tất cả các mẫu đều được bảo quản trong tủ lạnh ở nhiệt độ 0–4 °C trong điều kiện không có ánh sáng để hạn chế biến đổi sinh học của mẫu.

1.4.2. Phương pháp xử lý mẫu

Quy trình xử lý mẫu phân tích paraben, bisphenol và phthalate trong các nền mẫu môi trường thường gồm các bước: chiết tách, làm sạch, làm giàu trước khi bơm phân tích lên thiết bị để loại bỏ bớt các nhiễu ảnh hưởng đến tín hiệu phân tích. Tùy thuộc vào loại mẫu rắn, lỏng, khí mà kỹ thuật chiết được lựa chọn cho phù hợp. Các nền mẫu rắn (bụi, trầm tích) được chiết bằng kỹ thuật chiết lỏng–rắn như chiết Soxhlet, chiết siêu âm (UAE), chiết dung môi với áp suất cao (PLE), lắc với dung môi (SLE). Chiết lỏng–rắn là sự tách chất phân tích ra khỏi hỗn hợp rắn hoặc chất hấp phụ trên bề mặt rắn bằng cách hòa tan ra pha lỏng. Về thành phần, chúng gồm: chất hóa tan, chất rắn và dung môi. Để tăng tốc độ chiết, có thể tăng diện tích tiếp xúc của 2 pha rắn–lỏng. Trong đó, chiết Soxhlet là kỹ thuật chiết cổ điển cho hiệu suất cao nhưng tốn thời gian (8–18 giờ) hơn các kỹ thuật chiết còn lại (~10–30 phút/chu kỳ chiết và lặp lại 2–3 chu kỳ) và sử dụng lượng lớn dung môi có độc tính cao (DCM, toluene) nên không thân thiện với môi trường. Kỹ thuật chiết UAE được sử dụng phổ biến trong nghiên cứu nhưng cần lưu ý nếu thời gian siêu âm quá lâu hoặc cường độ dao động siêu âm quá lớn, làm cho các phân tử chất có thể bị thay đổi, cấu trúc bị phá vỡ, chuyển đổi thành dẫn xuất mới, ảnh hưởng tới kết quả. Chiết PLE là kỹ thuật chiết mẫu nhanh, tự động, sử dụng nhiệt độ và áp suất cao (lên tới

200 °C, áp suất bơm dung môi 1500 psi), tạo ra lực nén lớn phá vỡ các liên kết trong mẫu nên tiết kiệm thời gian và dung môi rất nhiều. Đầu dò áp suất tự động và giải phóng áp suất trong quá trình gia nhiệt, đầu dò kiểm tra dung dịch bằng hồng ngoại, thiết lập và lưu giữ chương trình chạy tự động, hiển thị thông số trên màn hình thiết bị hoặc phần mềm, yêu cầu nguồn khí N₂ tinh khiết 99,99%.

Đối với mẫu dạng lỏng (mẫu nước), các kỹ thuật thường được sử dụng như chiết lỏng-lỏng (LLE), chiết pha rắn (SPE), trong đó, kỹ thuật SPE được chọn làm kỹ thuật xử lý mẫu phổ biến (chiết kết hợp làm sạch mẫu) vì tính đơn giản, tiết kiệm thời gian, chi phí và khả năng tương thích với phân tích sắc ký cho hiệu suất thu hồi, giới hạn phát hiện tốt và hạn chế dung môi. Các bước chiết SPE bao gồm: hoạt hóa cột, nạp mẫu lên cột, rửa giải chất phân tích ra khỏi pha tĩnh của cột. Mục tiêu là loại bỏ các thành phần không mong muốn, giữ lại các chất phân tích sau đó rửa giải chất phân tích bằng dung môi thích hợp. Dung môi chiết phthalate khỏi nền mẫu thường là dung môi hòa tan được các chất không phân cực như hexane/DCM/acetone. Ngược lại, dung môi chiết, rửa giải paraben, bisphenol thường là dung môi phân cực mạnh như MeOH hoặc hỗn hợp các dung môi với tỉ lệ thích hợp. Dịch chiết sau đó có thể được làm sạch qua sắc ký cột hoặc thông thường là áp dụng kỹ thuật SPE với những ưu điểm đã đề cập ở trên. Dựa trên tính phân cực của các chất phân tích mà pha tĩnh nhồi cột làm sạch thường có tính không phân cực như C₁₈, C₈ (đối với phthalate) và khoảng pH rộng (đối với paraben và bisphenol). Tuy nhiên, tùy thuộc vào ảnh hưởng của nền mẫu cũng như điều kiện thí nghiệm, rất nhiều nghiên cứu đã công bố đã bỏ qua bước làm sạch mà dịch chiết được đem đi làm giàu, lọc qua màng lọc trước khi đem phân tích.

Các phương pháp chiết thông thường phổ biến nhưng bị nhiều hạn chế như cần sử dụng lượng mẫu và dung môi lớn, khuấy hoặc đun nóng cùng với dung môi trong thời gian dài làm tăng nguy cơ phân hủy nhiệt của nhiều hợp chất phân tích. Phương pháp chiết siêu âm hoặc chiết pha rắn đã khắc phục những vấn đề này một cách nhanh chóng, tiết kiệm dung môi, thân thiện hơn với môi trường. Vì vậy, phương pháp chiết siêu âm (đối với mẫu rắn) và chiết pha rắn đối với mẫu lỏng

được lựa chọn trong nghiên cứu này để khảo sát quá trình xử lý mẫu.

1.4.3. Phương pháp phân tích sắc ký ghép nối khối phổ

1.4.3.1. Phương pháp tách sắc ký khí (GC) và sắc ký lỏng (LC)

Phân tách sắc ký là phương pháp phân tích phù hợp nhất để phân tách các hợp chất ở hàm lượng nhỏ (vết/siêu vết) trong mẫu có nền phức tạp. Cả 3 nhóm chất này đều có thể phân tách trên hệ sắc ký lỏng (LC) và sắc ký khí (GC) và cho thông tin dưới dạng thời gian lưu (RT). Phân tách paraben và bisphenol bằng LC được ưa chuộng hơn do không cần tạo dẫn xuất thành các hợp chất dễ bay hơi trước khi tiến hành phân tích như GC [28, 45, 55]. Thậm chí, phương pháp LC vẫn được ưu tiên sử dụng cho trường hợp phân tích BPS dù đã tạo dẫn xuất của các nhóm hydroxyl do độ phân cực của nó lớn hơn nhiều so với các hợp chất khác (có nhóm sulfonyl trong cấu tạo). Phthalate được phân tách chủ yếu bằng thiết bị GC do tính chất dễ bay hơi. Dựa vào đặc tính của chất cần phân tích và phương pháp tách, cần lựa chọn cột tách (thành phần pha tĩnh, độ phân cực, độ dày pha tĩnh, chiều dài cột), pha động (loại và tốc độ khí hoặc dung môi), chương trình nhiệt độ GC hoặc chương trình dung môi (LC) thích hợp.

Pha động có nhiệm vụ đưa chất phân tích có trong mẫu đi dọc cột tách, tương tác với các pha theo một chương trình nhiệt độ hoặc chương trình dung môi. Trong phương pháp GC, các khí mang thường được sử dụng như He, N₂, Ar với đặc điểm chung là độ tinh khiết cao, trơ với pha tĩnh và có khả năng khuếch tán tốt. Trong nghiên cứu phthalate, khí mang thường được sử dụng là He (99,999%) với tốc độ dòng khí là 1 mL/phút. Trong phương pháp LC phân tích paraben và bisphenol, pha động là các dung môi hoặc hỗn hợp của MeOH, H₂O, ACN có đệm acetate, ammonium formate, ammonium acetate. Thông thường, nhiệt độ sôi (đối với GC) và độ phân cực (đối với LC) khác nhau của các chất dẫn đến sự tương tác của chúng với pha tĩnh khác nhau, nhờ đó, các chất được phân tách ra khỏi nhau.

Cột tách là cột nhồi hoặc cột mao quản và được gọi là phần “linh hồn” của sắc ký. Để đáp ứng nhu cầu phân tích mẫu ở hàm lượng thấp, cột mao quản (dùng cho GC) hoặc cột với pha tĩnh có kích thước hạt rất nhỏ (2–3 μm) (dùng cho LC)

thường được sử dụng. Phthalate thường được tách với pha tĩnh có độ phân cực rất thấp, thường có thành phần poly (5% diphenyl, 95% dimethylsiloxane), tương ứng với các loại cột 5MS như DB-5MS, DB-5, HP-5MS, TG-5MS và chiều dài cột thường là 30 m hoặc 60 m với lớp phim có độ dày 0,25 μm . Paraben và bisphenol thường được tách trên cột chứa pha tĩnh là C_{18} với chiều dài 100 mm, đường kính hạt khoảng 3 μm .

Chương trình nhiệt độ hoặc chương trình dung môi cần được nghiên cứu để tách được các chất ra khỏi nhau. Đối với phân tách phthalate, nhiệt độ đầu thường từ 100 $^{\circ}\text{C}$ và nhiệt độ cuối không quá 320 $^{\circ}\text{C}$. Đây là nhiệt độ thích hợp để hạn chế sự phân hủy của các hợp chất này. Các khảo sát để đưa ra chương trình dung môi pha động tối ưu cho phân tích paraben và bisphenol cũng được thực hiện.

1.4.3.2. Định tính và định lượng bằng đầu dò khối phổ (detector MS)

Sau khi được tách trên hệ thống sắc ký, các cấu tử đi vào buồng ion hóa, bị ion hóa rồi được dẫn đến bộ phận đầu dò (detector) để phát tín hiệu định tính và định lượng. Detector MS được coi là detector vạn năng, cho độ nhạy, độ chọn lọc và độ chính xác cao bằng cách đo tỉ số giữa khối lượng và điện tích (m/z) của cấu tử chất đó dựa trên chuyển động của các ion nguyên tử hay phân tử trong một điện trường nhất định. Một đầu dò MS cơ bản bao gồm 4 phần là bộ dẫn mẫu, nguồn ion hóa, bộ phân tách khối lượng ion (mass analyzer) và ion detector. Như vậy, trong nghiên cứu khối phổ của bất kỳ chất nào, trước tiên nó phải được chuyển sang trạng thái bay hơi, sau đó được ion hóa bằng các kỹ thuật thích hợp. Để khắc phục những khó khăn của việc tích hợp giữa các yêu cầu về sắc ký, đặc biệt là sắc ký lỏng (hoạt động ở áp suất cao, lượng dung môi lớn, nhiệt độ tương đối thấp, chất phân tích ở thể lỏng) với detector MS (chân không cao, nhiệt độ cao, các chất phân tích phải ở trạng thái khí, vận tốc dòng chảy nhỏ), kỹ thuật ion hóa tại áp suất khí quyển (Atmospheric pressure ionization-API) ra đời với ưu điểm nổi bật là khả năng hình thành ion tại áp suất khí quyển ngay trong buồng ion hóa cùng với sự ion hóa mềm (soft ionization), không phá vỡ cấu trúc của hợp chất cần phân tích, nhờ đó có thể thu được khối phổ của ion phân tử. Trong nghiên cứu này, đối với thiết bị

LC/MS/MS sử dụng kiểu ion hóa tia điện (electrospray ionization – ESI) và ion hóa va chạm điện tử (electron impact – EI) đối với thiết bị GC/MS/MS. Hơn nữa, người ta có thể điều khiển được quá trình phá vỡ ion phân tử để tạo ra những ion con tùy theo yêu cầu phân tích. Các ion tạo thành được đưa vào bộ phân tích khối. Tùy theo loại điện tích của ion nghiên cứu mà người ta chọn kiểu quét ion dương (+) hoặc âm (-). Kiểu quét ion dương thường cho nhiều thông tin hơn về ion nghiên cứu nên được dùng phổ biến hơn. Hiện nay, có 4 kiểu detector MS đang được sử dụng bao gồm: bẫy ion, cộng hưởng cyclotron sử dụng phép biến đổi Fourier, phân giải cao, tứ cực (Quadrupole). Đầu dò tứ cực (một hoặc ba tứ cực) có độ nhạy cao trong phân tích định lượng các hợp chất đã biết (target compound), tạo được nhiều phân mảnh trong chế độ MS/MS, có thể làm được kiểu đo mất phân tử trung hòa (neutral loss), thích hợp cho phân tích vi lượng các chất đã biết trước cấu trúc nên được lựa chọn sử dụng trong luận án này.

Trong các kỹ thuật ghi phổ thuộc detector MS, chế độ quét toàn dải (Scan) thường được lựa chọn đầu tiên để khảo sát ion mẹ do có khả năng nhận tất cả các ion mảnh trong quá trình phân tích. Chế độ quan trắc ion được lựa chọn (Selected ion monitoring - SIM), chỉ ghi nhận tín hiệu một số mảnh ion đặc trưng cho chất cần xác định đã được lựa chọn trước đó nên thường được dùng để khảo sát năng lượng phân mảnh khi đã biết ion mẹ. Chế độ quan trắc các quá trình phân mảnh được lựa chọn (Selected reaction monitoring - SRM) và quan trắc nhiều quá trình phân mảnh (Multiple reaction monitoring - MRM) là 2 kỹ thuật ghi phổ có độ nhạy cao. Kỹ thuật SRM: cô lập ion cần chọn, sau đó phân mảnh ion cô lập đó, trong các mảnh ion sinh ra, cô lập 1 mảnh ion con cần quan tâm và đưa vào đầu dò để phát hiện. Kỹ thuật MRM: trên thực tế do yêu cầu về mặt kỹ thuật đối với phân tích vi lượng nên các ion con cần quan tâm thường từ 2 trở lên, do vậy, kỹ thuật ghi phổ MRM thông dụng hơn SRM. Nguyên lý hoạt động là cô lập ion mẹ ở tứ cực thứ nhất, phân mảnh ion đó ở tứ cực thứ 2 (thực chất là buồng va chạm) thu được các ion con, cô lập 2 (hoặc nhiều) ion con cần quan tâm ở tứ cực thứ 3 và đưa vào đầu dò để phát hiện. Từng cấu tử sẽ được định tính và định lượng bằng chế độ ghi phổ

thích hợp và tính toán hàm lượng dựa trên tỉ lệ Spic của chất phân tích so với chất chuẩn tương ứng.

Phương pháp ngoại chuẩn có sử dụng chất chuẩn đồng hành (LS) được áp dụng để định lượng chất phân tích trong mẫu. Đây dần trở thành công cụ mang lại hiệu quả rất tốt trong lĩnh vực phân tích paraben, bisphenol và phthalate nói riêng cũng như các hợp chất hữu cơ nói chung có hàm lượng thấp (cỡ ng/mL) trong các nền mẫu môi trường.

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

2.1. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU

- Đối tượng nghiên cứu:

+ Bảy hợp chất nhóm paraben: MeP, EtP, PrP, *i*PrP, BuP, BzP, HepP.

+ Hai hợp chất nhóm bisphenol: BPA, BPF.

+ Mười hợp chất nhóm phthalate: DMP, DEP, DPrP, DBP, DiBP, DCHP, BBzP, DnHP, DEHP, DnOP.

- Phạm vi nghiên cứu:

+ Mẫu bụi lắng: thu tại nhà ở, xưởng sửa chữa xe, xưởng tái chế chất thải

+ Mẫu bụi mịn: thu tại các nút giao thông ở tỉnh Bắc Ninh;

+ Mẫu nước: các mẫu nước mặt thu tại hồ và sông ở Hà Nội;

+ Mẫu trầm tích: thu tại sông Tô Lịch, sông Nhuệ và sông Đáy.

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

❖ *Phương pháp tổng quan tài liệu*

Tổng quan tính chất, độc tính, nguồn gốc phát sinh, sự lan truyền trong môi trường của các hợp chất nghiên cứu; xây dựng quy trình khảo sát xử lý mẫu và phân tích paraben, bisphenol, phthalate trong bụi, trầm tích, nước phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm; tổng quan khu vực nghiên cứu để có thể đưa ra những giải thích phù hợp với kết quả phân tích thu được.

❖ *Phương pháp thực nghiệm*

- Khảo sát và lựa chọn điều kiện phân tích paraben, bisphenol trên thiết bị

+ Phân tích dung dịch chuẩn ở chế độ quét toàn dải với các điều kiện khảo sát, thu thập thông tin thời gian lưu và các mảnh ion khối đặc trưng của từng chất, dựa trên pic sắc ký lựa chọn điều kiện phân tích.

+ Phân tích dung dịch chuẩn lặp lại để kiểm tra độ ổn định của tín hiệu.

+ Phân tích các dung dịch chuẩn làm việc ở chế độ SIM hoặc SRM, xác định giới hạn phát hiện (IDL) và giới hạn định lượng của thiết bị (IQL), dựng đường chuẩn làm việc.

- Khảo sát quy trình xử lý mẫu và đưa ra quy trình tối ưu

+ Khảo sát cột làm sạch, dung môi chiết, đánh giá qua độ thu hồi mẫu thêm chuẩn và chất chuẩn đồng hành thêm vào mẫu trắng;

+ Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp xử lý mẫu đã tối ưu qua khoảng đường chuẩn làm việc, giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp, độ thu hồi của mẫu thêm chuẩn và chất chuẩn đồng hành thêm vào mẫu.

- Thu thập mẫu thực và phân tích theo quy trình tối ưu: thêm các chất chuẩn đồng hành vào mẫu để kiểm soát quá trình phân tích.

- Xử lý số liệu

+ Định lượng chất phân tích bằng phần mềm chuyên dụng của thiết bị và các tính toán khác bằng excel;

+ Phân tích tương quan nồng độ các cặp chất trong mẫu bằng tương quan Spearman và phân tích thành phần chính (Principal component analysis, PCA), phân tích nhóm (Cluster analysis, CA) bằng phần mềm Minitab.

2.3. THỰC NGHIỆM

2.3.1. Thiết bị - Dụng cụ

- Thiết bị sắc ký lỏng siêu hiệu năng cao ghép nối khối phổ tứ cực (UHPLC/TSQ Quantis™ MS, Thermo Scientific) kèm cột Supelcosil™ LC-18 150 x 3,0 mm, 3 μm (Sigma-Aldrich) (Phụ lục 5);

- Thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao ghép nối khối phổ tứ cực (HPLC/MS/MS 8040, Shimadzu) kèm cột Kinetex C₁₈-column 150 x 2,1 mm, 2,6 μm (Sigma-Aldrich) và thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ tứ cực (GC/MS/MS, TSQ9000, Thermo Scientific (Hoa Kỳ) kèm cột mao quản DB-5MS 30 m x 0,25 mm, 0,25 μm (Agilent) (Phụ lục 5);

- Cân phân tích độ chính xác 0,1 mg; cân kỹ thuật (Sartorius, Đức);

- Bể siêu âm S 100H, Elma (Đức);

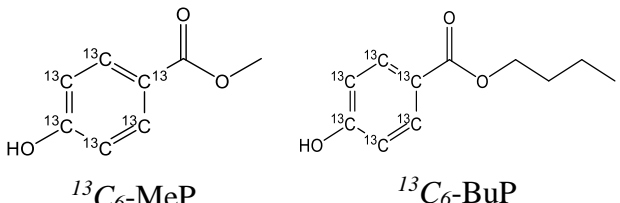
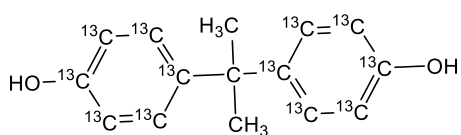
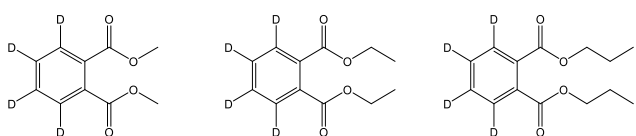
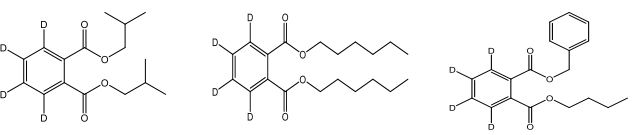
- Máy đo pH (HI2215 pH/ORP, Hana, Romania); máy ly tâm, máy vortex; máy lọc nước deion Milli-Q Integral 3 (Merck Millipore); Máy đông khô Edwards RV (Anh);

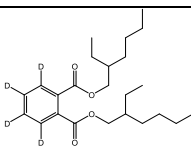
- Bộ cô quay chân không (Rocket, Buchi, Syncore) và bộ thổi khí N₂ có điều chỉnh nhiệt độ;
- Bộ chiết pha rắn kèm bơm hút chân không (Phenomenex);
- Cột chiết pha rắn Bond elut LRC-C₁₈ (Agilent), Poly Sery HLB 60 mg, 3 mL (P/N 2.CA3179.0001, Anpel); Copure HLB 60 mg, 3 mL (P/N COHLB360, Biocomma); Oasis HLB 60 mg, 3 mL (P/N WAT094226, Water);

2.3.2. Hóa chất

- Thông tin hóa chất chuẩn sử dụng trong luận án được trình bày ở Bảng 2.1:

Bảng 2.1. Danh sách chất chuẩn trong luận án

Chất chuẩn	Loại chuẩn, độ tinh khiết	Hãng
MeP, EtP, PrP, <i>i</i> PrP, BuP, BzP, HepP	NS, chuẩn đơn, rắn, >99%	Tokyo Chemical Industry (Nhật Bản)
 ¹³ C ₆ -MeP ¹³ C ₆ -BuP	LS, chuẩn đơn, rắn, >99%	Sigma-Aldrich
BPA, BPF	NS, chuẩn đơn, rắn, >99%	Tokyo Chemical Industry (Nhật Bản)
 ¹³ C ₁₂ -BPA	LS, chuẩn đơn, rắn, >99%	Toronto Chemical (Canada)
 DMP-d₄ DEP-d₄ DPrP-d₄	LS, chuẩn đơn, rắn, >99%	Dr. Ehrenstorfer GmbH (Đức)
 DiBP-d₄ DnHP-d₄ BBzP-d₄		

Chất chuẩn	Loại chuẩn, độ tinh khiết	Hãng
 DEHP-<i>d</i>₄		
DMP, DEP, DPrP, DBP, DiBP, DCHP, DnHP, DEHP, DnOP	NS, chuẩn đơn, rắn, >98%	Sigma-Aldrich
BBzP	NS, chuẩn đơn, rắn, >99,9%	Supelco

NS: chất chuẩn phân tích;

LS: chất chuẩn đồng hành.

- Các chất chuẩn gốc được cân trên cân phân tích (độ chính xác 0,1 mg) và chuẩn bị thành các dung dịch chuẩn đơn nồng độ 1000 µg/mL trong hexane (phthalate) hoặc MeOH (paraben, bisphenol), bảo quản ở -20 °C trong các lọ đựng mẫu tối màu.

- Chuẩn bị hỗn hợp dung dịch chuẩn trung gian nồng độ 50 µg/mL, 1 µg/mL, 25 ng/mL từ các dung dịch chuẩn đơn và đường chuẩn làm việc theo Bảng 2.2.

Bảng 2.2. Đường chuẩn làm việc của các nhóm chất

	Cal 1	Cal 2	Cal 3	Cal 4	Cal 5	Cal 6	Cal 7	Dung môi
<i>Nhóm paraben</i>								
C _{NS} (ng/mL)	1	2	5	10	20	50	100	MeOH
C _{LS} (ng/mL)	100	100	100	100	100	100	100	
<i>Nhóm bisphenol</i>								
C _{NS} (ng/mL)	1	5	10	50	100	200	500	MeOH
C _{LS} (ng/mL)	200	200	200	200	200	200	200	
<i>Nhóm phthalate</i>								
C _{NS} (ng/mL)	2	5	10	20	50	100	200	Hexane
C _{LS} (ng/mL)	200	200	200	200	200	200	200	

- Các hóa chất khác được liệt kê trong Bảng 2.3:

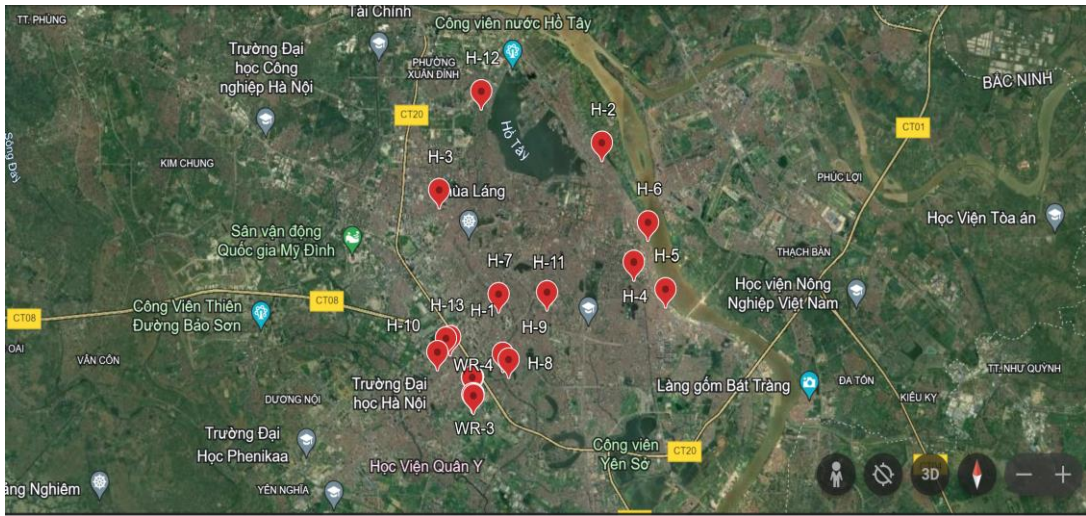
Bảng 2.3. Các hóa chất khác dùng thực nghiệm

Hóa chất	Thông tin
Chất khí	Khí mang: Helium, độ tinh khiết 99,9999%
Dung môi	Dichloromethane (DCM), hexane, acetone, acetonitrile (ACN), methanol (MeOH) độ tinh khiết dùng cho sắc ký (VWR, Pháp)
Nước deion	Máy lọc nước deion Milli-Q Integral 3 (Merck Millipore)
Muối	Na ₂ SO ₄ khan (Merck), nung ở 400 °C trong 4 giờ
Acid, muối	Formic acid (FA), acetic acid, ammonium formate (HCOONH ₄) độ tinh khiết dùng cho sắc ký (Merck)

2.3.3. Thu thập mẫu, xử lý sơ bộ và bảo quản mẫu

2.3.3.1. Mẫu bụi

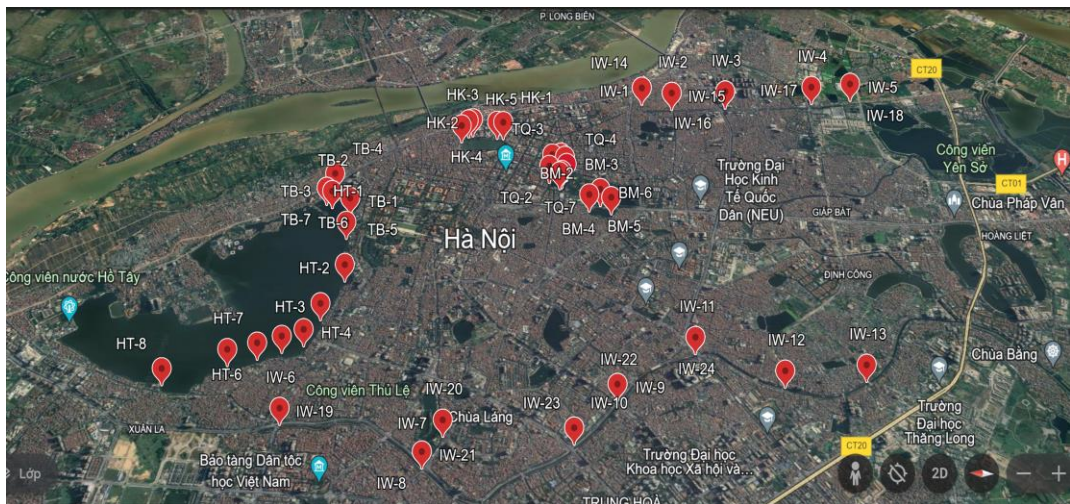
Mẫu bụi lắng: Trong khoảng thời gian từ tháng 11–12/2020, nghiên cứu tiến hành thu thập 26 mẫu bụi lắng trong nhà, chia thành các nhóm: nhà ở (n=13), xưởng sửa chữa xe (n=7) và xưởng tái chế chất thải (n=6) ở Hà Nội. Các mẫu bụi thu tại nhà ở đều nằm ở các quận, huyện có mức độ đô thị hóa cao của thủ đô Hà Nội, có 2–4 người lớn, 1–2 trẻ em và diện tích 30–60 m², chứa các vật dụng gia đình như máy tính xách tay, tủ lạnh, máy điều hòa, máy giặt, quạt điện, đồ chơi trẻ em và các sản phẩm gia dụng bằng nhựa khác. Xưởng sửa chữa xe ô-tô là các xưởng tư nhân có 3–5 công nhân, diện tích 80–100 m² với hoạt động chính là sửa chữa và bảo dưỡng ô tô, xe máy. Ngoài quạt điện và một số mặt hàng nhựa, không có đồ điện tử, đồ gia dụng nào. Xưởng tái chế chất thải là các xưởng tư nhân kết hợp doanh nghiệp có 2–3 công nhân, diện tích làm việc 25–40 m² với hoạt động chủ yếu là thu gom nhựa cũ, đựng trong bao PP và không có hoạt động xử lý như tháo dỡ, phân loại rác thải nhựa. Các mẫu này đều được thu thập tại thôn Triều Khúc, xã Tân Triều, Thanh Trì, Hà Nội. Các mẫu đều là mẫu gộp được quét bằng chổi ở nhiều vị trí khác nhau trên mặt sàn hoặc các thiết bị trong phòng rồi đồng nhất thành một mẫu, sau đó được gói trong giấy nhôm và chuyển tới phòng thí nghiệm. Tại đây, tất cả các mẫu được sàng qua rây kích thước lỗ 150 µm rồi đem phân tích hoặc bảo quản ở 4 °C để hạn chế biến đổi sinh học của mẫu.



Hình 2.1. Các vị trí lấy mẫu bụi lắng

Mẫu bụi mịn: Nghiên cứu mở rộng thu các mẫu bụi $PM_{0.1}$ và $PM_{0.5}$ từ tháng 7–9/2021 tại khu vực giao thông ở tỉnh Bắc Ninh bằng thiết bị Nanosampler. Máy thu mẫu được đặt tại vị trí rộng rãi, thoáng khí, bật bơm hút trong 24 giờ tính từ thời điểm bắt đầu khởi động thiết bị. Sau 24 giờ, tắt bơm, ghi lại thể tích khí hút được (L), thu màng lọc ở tầng kích thước 0,1 và 0,5 μm và gói trong giấy nhôm, bảo quản trong túi zip. Chất phân tích được giữ trên màng lọc thạch anh ở từng phân đoạn.

2.3.3.2. Mẫu nước



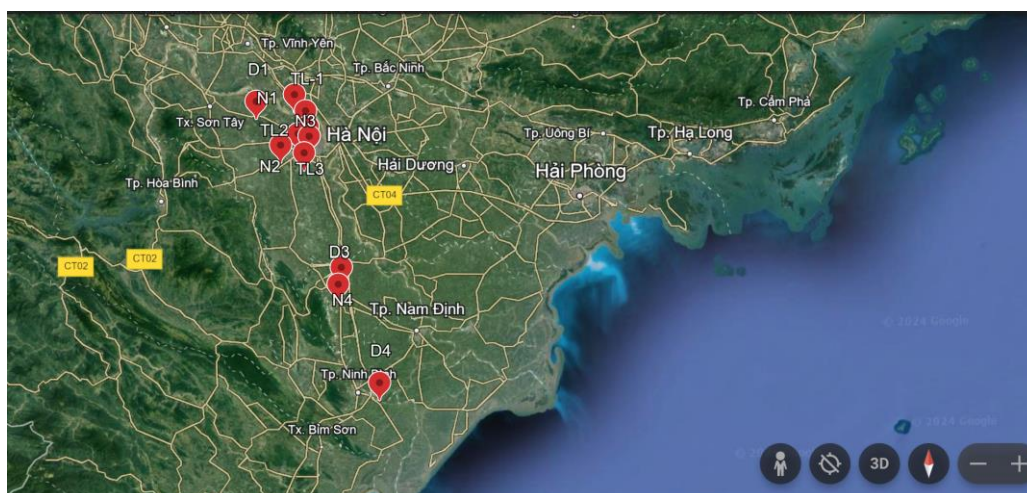
Hình 2.2. Các vị trí lấy mẫu nước mặt ở Hà Nội

Từ tháng 4–5/2021, mẫu nước mặt gồm nước hồ và nước sông được thu với điều kiện không có mưa trong 3 ngày trước đó. Mẫu nước hồ thu tại hồ Thiên Quang (n=7), hồ Hoàn Kiếm (n=5), hồ Ba Mẫu (n=6), hồ Trúc Bạch (n=7), hồ Tây

(n=8) và mẫu nước sông (n=33) thu theo chiều dài sông Tô Lịch và sông Kim Ngưu, là nơi tiếp nhận một phần nước thải sinh hoạt từ trung tâm Hà Nội và 8 mẫu nước sông Kim Ngưu đoạn sau xử lý của nhà máy nước thải Yên Sở. Mẫu được đựng trong chai thủy tinh tối màu đã rửa sạch, sấy khô và thêm 0,25 g/L NaN_3 để diệt các vi sinh vật gây phân hủy các chất trong mẫu. Sau khi chuyển về PTN, các mẫu được lọc qua giấy lọc Whatman (kích thước 11 μm) để loại bỏ các hạt lơ lửng, sau đó tiến hành phân tích trong thời gian không quá 5 ngày.

2.3.3.3. Mẫu trầm tích

Từ tháng 5–7/2021, 36 mẫu trầm tích mặt được thu thập ở độ sâu từ 0–15 cm bằng gàu Van-Veen (250 cm^3 , Đan Mạch). Các mẫu được gói kín trong giấy nhôm và đựng vào túi zip, để trong tủ bảo ôn và chuyển đến phòng thí nghiệm. Mẫu sau đó được đông khô, sàng qua màng 150 μm , nghiền mịn và bảo quản ở $-20\text{ }^\circ\text{C}$.



Hình 2.3. Các vị trí lấy mẫu trầm tích mặt

2.3.4. Tối ưu điều kiện phân tích paraben, bisphenol và phthalate trên thiết bị

2.3.4.1. Khảo sát điều kiện phân tích paraben trên thiết bị UHPLC/MS/MS

Dựa trên các tài liệu tham khảo, các hợp chất paraben được lựa chọn tách bằng phương pháp LC-MS/MS với cột sắc ký là cột pha đảo. Trong luận án, thiết bị UHPLC/MS/MS TSQ QuantisTM (Thermo Scientific) và cột SupelcosilTM LC-18 150 x 3,0 mm, 3 μm (Sigma-Aldrich, Hoa Kỳ) được sử dụng để phân tích paraben.

Đầu tiên, tối ưu các thông số trong bộ phận MS gồm tốc độ dòng khí mang, điện thế, khí bắn phá, mảnh mẹ dự kiến bằng cách thêm trực tiếp 10 μL dung dịch

chuẩn paraben nồng độ 1000 ng/mL vào hệ thống và thay đổi từng thông số đến khi cường độ tín hiệu pic đạt cao nhất rồi chọn đó làm thông số tối ưu.

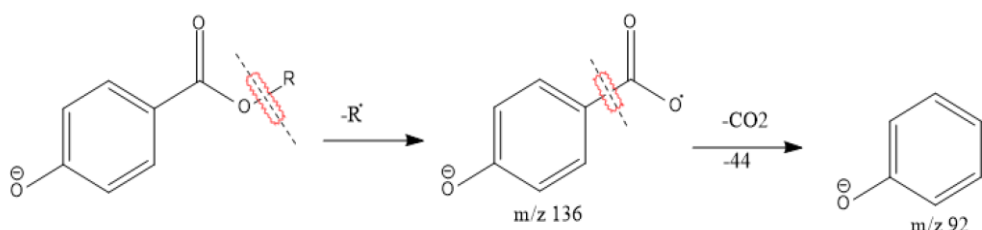
Tiếp theo, khảo sát tốc độ pha động bằng cách phân tích 10 μ L dung dịch chuẩn nồng độ 1000 ng/mL ở chế độ quét toàn dải với các tốc độ 0,1; 0,3 và 0,6 mL/phút với hệ dung môi pha động là (A): 0,05% Ac/H₂O và (B): MeOH. Dựa trên hiệu quả tách các chất để lựa chọn tốc độ pha động tối ưu.

Tiếp theo, khảo sát hệ dung môi pha động bao gồm:

+ Hệ (I): (A): 4 mM HCOONH₄/MeOH:H₂O = 2:98 (v:v) và (B): 4 mM HCOONH₄/H₂O

+ Hệ (II): (A): 0,05% Ac/H₂O và (B): MeOH

Từ các thông số khảo sát đã lựa chọn được, phân tích dung dịch chuẩn 1000 ng/mL ở chế độ quét toàn dải, so sánh phổ các chất thu được với thư viện phổ NIST, kết hợp với tài liệu tham khảo để lựa chọn ra 2 quá trình phân mảnh đặc trưng của mỗi chất. Nhìn chung, quá trình phân mảnh của các paraben đều diễn ra theo cơ chế: đầu tiên chuỗi alkyl ở ester bị phân cắt (để tạo ra ion mảnh m/z 136), rồi mất CO₂ tạo ra ion mảnh m/z 92.



Hình 2.4. Cơ chế phân mảnh của paraben ở chế độ ion hóa âm

Dựa theo cơ chế phân mảnh này cùng với phổ quét ở chế độ toàn dải, các mảnh ion mẹ và con đặc trưng của các paraben được lựa chọn trong Bảng 2.4.

Bảng 2.4. Các mảnh khối được lựa chọn để phân tích paraben

Chất phân tích			Chất đồng hành		
Chất	Mảnh mẹ	Mảnh con	Chất	Mảnh mẹ	Mảnh con
MeP	151	136; 92	¹³ C ₆ -MeP	157	142; 98
EtP	165	136; 92			

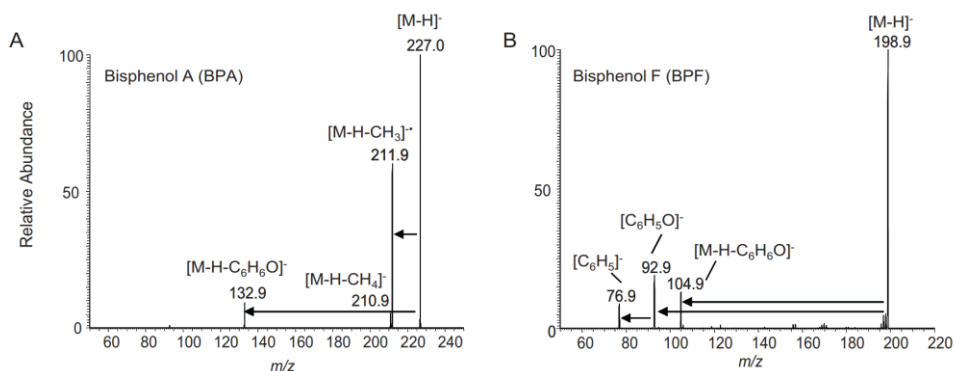
Chất phân tích			Chất đồng hành		
Chất	Mảnh mẹ	Mảnh con	Chất	Mảnh mẹ	Mảnh con
PrP	179	136; 92			
iPrP	179	136; 92			
BuP	193	136; 92			
BzP	227	136; 92	$^{13}\text{C}_6\text{-BuP}$	199	142; 98
HepP	235	136; 92			

Mặt khác, trong phân tích MS/MS, năng lượng va chạm để tạo thành 2 ion phân mảnh đặc trưng cũng là một thông số quan trọng do có ảnh hưởng đến độ nhạy và độ ổn định của phương pháp phân tích. Thông số này được tối ưu bằng cách bơm dung dịch chuẩn nồng độ 100 ng/mL chứa cả NS và LS lên hệ thống LC/MS/MS ở các năng lượng va chạm khác nhau rồi lấy tích phân các pic của từng chất ở từng năng lượng va chạm khác nhau và so sánh. Spic ở quá trình phân mảnh cho tín hiệu cao hơn được chọn định lượng.

2.3.4.2. Khảo sát điều kiện phân tích BPA và BPF trên thiết bị HPLC/MS/MS

Thao tác khảo sát tương tự như với paraben, BPA và BPF được khảo sát phân tích trên thiết bị HPLC/MS/MS-8040 (Shimadzu) với cột sắc ký Kinetex C18-column 150 x 2,1 mm, 2,6 μm (Sigma-Aldrich, Hoa Kỳ).

- Tốc độ pha động khảo sát ở 0,1; 0,3; 0,6 mL/phút.
- Hệ dung môi pha động khảo sát:
 - + Hệ (I): (A): MeOH và (B): 2 mM HCOONH₄/H₂O:MeOH = 9:1 (v:v)
 - + Hệ (II): (A): MeOH và (B): 1% HCOONH₄/H₂O



Hình 2.5. Phổ MS của BPA và BPF ở chế độ ion hóa âm

Dựa theo phổ MS ở chế độ toàn dải, các mảnh ion mẹ và con đặc trưng của BPA và BPF được lựa chọn trong Bảng 2.5.

Bảng 2.5. Các mảnh khối được lựa chọn để phân tích BPA và BPF

Chất phân tích			Chất đồng hành		
Chất	Mảnh mẹ	Mảnh con	Chất	Mảnh mẹ	Mảnh con
BPA	227	212; 133	¹³ C-BPA	239; 241	223; 142
BPF	199	105; 93			

2.3.4.3. Khảo sát điều kiện phân tích phthalate trên thiết bị GC/MS/MS

Các phthalate được phân tách trên thiết bị GC/MS/MS TSQ9000 (Thermo Scientific), sử dụng cột mao quản Agilent DB-5MS chứa pha tĩnh không phân cực 30 m x 0,25 mm, 0,25 µm. 1,0 µL dung dịch chuẩn nồng độ 1000 ng/mL được bơm ở chế độ không chia dòng với nhiệt độ công bơm mẫu là 280 °C. Khí Helium (tinh khiết 99,999%) được sử dụng làm khí mang. Nhiệt độ bộ chuyển tiếp và buồng ion hóa lần lượt là 280 °C và 250 °C. Điều kiện khảo sát: tốc độ dòng khí mang, chương trình nhiệt độ buồng cột.

Từ các thông số đã lựa chọn, phân tích đánh giá độ ổn định của tín hiệu phân tích, xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của thiết bị và xây dựng đường chuẩn làm việc như sau:

- Đánh giá độ ổn định của tín hiệu phân tích

Độ ổn định của tín hiệu phân tích được đánh giá qua giá trị độ lệch chuẩn tương đối của Spic các chất (RSD, %) bằng cách bơm lặp lại 10 lần các dung dịch chuẩn nồng độ 50 ng/mL ở các điều kiện đã tối ưu, ghi lại thời gian lưu (RT) và Spic giữa các lần bơm. Theo quy định của Hiệp hội các nhà phân tích hóa học chính thống (AOAC), yêu cầu giá trị RSD tương ứng với mức nồng độ 50 ng/mL ≤15% (Phụ lục 6).

- Xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của thiết bị

Giới hạn phát hiện của thiết bị (IDL) là nồng độ nhỏ nhất trong dung môi của chất phân tích đo được mà tại đó cho tỉ lệ tín hiệu với nhiễu nền ~3 (S/N~3). Giới hạn định lượng của thiết bị (IQL) là nồng độ nhỏ nhất trong dung môi của chất phân

tích được mà tại đó cho tỉ lệ tín hiệu với nhiễu nên ~ 10 ($S/N \sim 10$).

$$IDL = C_{S/N=3} \times V_{\text{hút mẫu}} \text{ và } IQL = C_{S/N=10} \times V_{\text{hút mẫu}}$$

Trong đó, tỉ lệ S/N xác định bằng phần mềm xử lý số liệu của thiết bị và IDL, IQL được tính toán dựa trên việc phân tích dung dịch chuẩn có nồng độ thấp nhất của đường chuẩn (1 ng/mL paraben, bisphenol và 2 ng/mL phthalate).

- Xây dựng đường chuẩn làm việc của các chất phân tích

Đường chuẩn làm việc trong luận án được xây dựng theo phương pháp ngoại chuẩn, sử dụng chất chuẩn đồng hành, bằng cách bơm phân tích các dung dịch chuẩn làm việc từ cal1–cal7 đã chuẩn bị trong mục 2.3.2. Phương trình đường chuẩn là đường tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa Spic với nồng độ chất tương ứng, có dạng “ $Y = (a \pm \Delta a)X + (b \pm \Delta b)$ ”, được xác nhận thông qua hệ số tương quan hồi quy tuyến tính R^2 . Yêu cầu $0,995 \leq R^2 \leq 1,000$.

2.3.5. Tối ưu quy trình xử lý mẫu

2.3.5.1. Chuẩn bị mẫu trắng thêm chuẩn

Mẫu trắng (blank) có nền giống mẫu thực nhưng không chứa chất phân tích. Tuy nhiên, do các chất paraben, bisphenol và phthalate được sử dụng rộng rãi và có mặt ở hầu khắp các vi môi trường nên việc lựa chọn mẫu trắng tương đối khó khăn. Trong luận án này, mẫu trắng được chuẩn bị như sau:

- + Mẫu “blank” bụi lắng và trầm tích: chiết Soxhlet mẫu bụi, mẫu trầm tích trong 24 giờ trong dung môi DCM. Phần rắn còn lại sau khi chiết được đông khô, nghiền mịn để đồng nhất và bảo quản trong giấy nhôm.
- + Mẫu “blank” nước: sử dụng nước cất 2 lần.

2.3.5.2. Khảo sát các điều kiện xử lý mẫu

Dựa trên các công trình đã công bố, luận án tiến hành khảo sát quy trình xử lý mẫu bằng cách khảo sát độc lập các yếu tố theo trình tự ở Bảng 2.6:

Bảng 2.6. Các thí nghiệm khảo sát quy trình xử lý mẫu

Khảo sát	Thông số	Chỉ tiêu phân tích
Vật liệu nhồi cột SPE	Poly Sery HLB (60 mg), Copure HLB (60 mg), Oasis HLB (60 mg)	Paraben, bisphenol

Khảo sát	Thông số	Chỉ tiêu phân tích
	Silica gel, C ₁₈	phthalate
Thể tích dung môi rửa giải	5, 10, 15 mL	Paraben, bisphenol
Dung môi chiết (mẫu dạng rắn, đại diện là mẫu bụi lắng)	MeOH; MeOH:H ₂ O = 1:2, 2:5, v:v MeOH:DCM = 1:1, 1:2, 2:5, v:v Ace:hex = 1:1, v:v Hex:DCM = 1:1, v:v	Paraben bisphenol phthalate

a) Khảo sát lựa chọn cột chiết pha rắn SPE

Phân tích paraben, bisphenol:

Chuẩn bị 3 loại cột SPE HLB thể tích 3 mL chứa 60 mg vật liệu nhồi gồm: Poly Sery HLB, Copure HLB và Oasis HLB và 1 mL MeOH chứa 50 ng/mL chuẩn NS và LS, chỉnh pH~3 bằng acid formic. Cột SPE được hoạt hóa với 5 mL MeOH và 5 mL nước deion. Mẫu sau khi nạp lên cột được loại bỏ tạp chất bằng 10 mL H₂O chứa 5% MeOH và rửa giải chất phân tích bằng 10 mL MeOH. Chất phân tích trong dung dịch rửa giải được làm giàu dưới dòng khí N₂ ở 40 °C về 1 mL. Mẫu được lọc qua màng lọc có kích thước hạt 0,45 µm, chuyển vào lọ đựng mẫu thủy tinh và phân tích trên thiết bị LC/MS/MS.

Phân tích phthalate:

Chuẩn bị 2 loại cột SPE thể tích 6 mL chứa 500 mg vật liệu nhồi gồm: silica gel và C₁₈. Thêm 500 mg Na₂SO₄ lên cột và hoạt hóa với 4 mL hexane. Thêm 1 mL hexane chứa 50 ng/mL chuẩn NS và LS và rửa giải chất phân tích với 10 mL hexane:DCM = 1:1 (v:v). Chất phân tích được làm giàu dưới dòng khí N₂ ở 4 °C về 0,5 mL. Mẫu được đem ly tâm ở 4 °C với tốc độ 4500 vòng/phút trong 5 phút để loại bỏ các chất rắn lơ lửng, chuyển vào lọ đựng mẫu thủy tinh và phân tích trên thiết bị GC/MS/MS.

Dựa trên kết quả hiệu suất thu hồi giữa các thí nghiệm, lựa chọn cột SPE thích hợp.

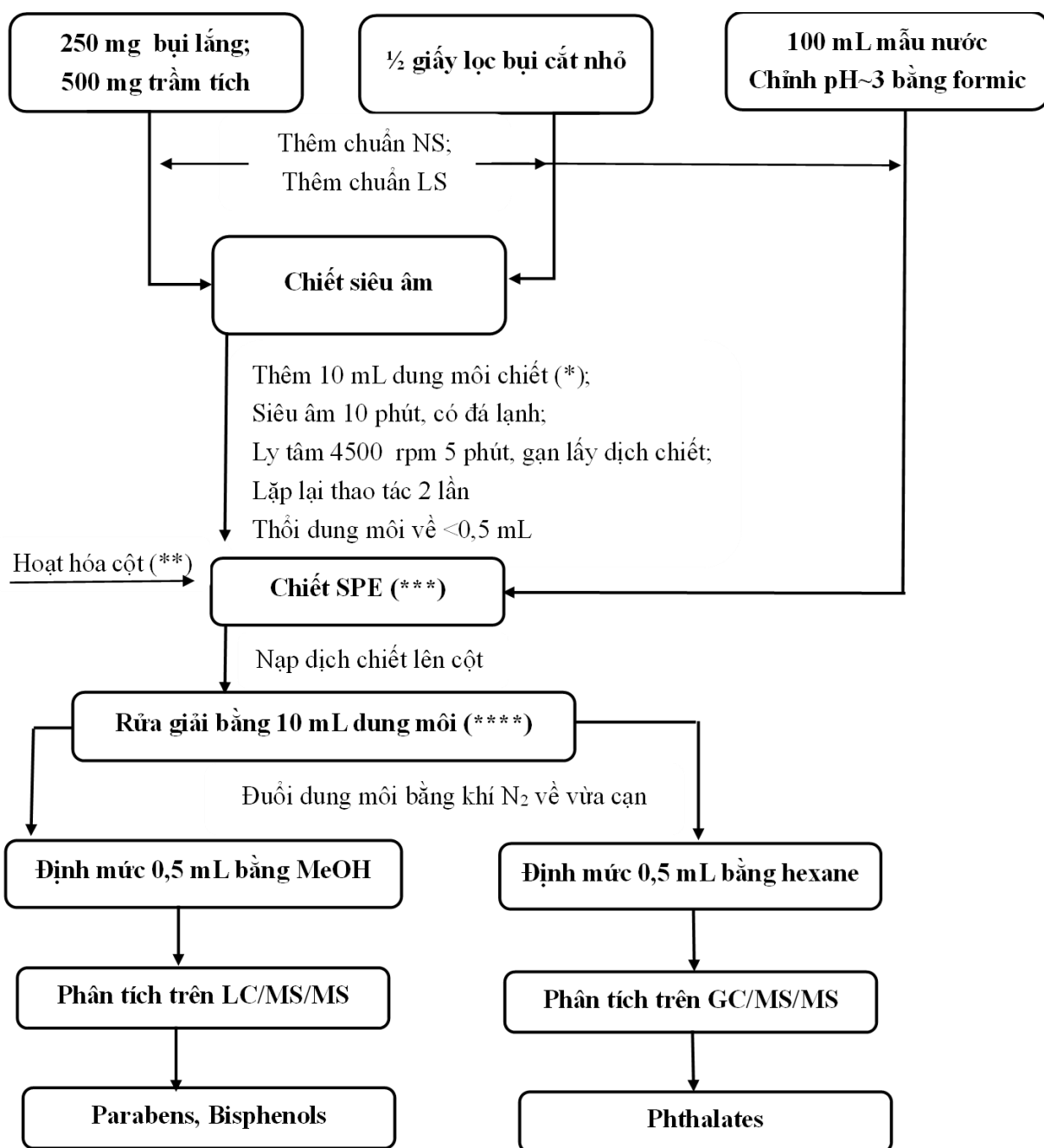
b) Khảo sát thể tích dung môi rửa giải paraben và bisphenol trên cột SPE

Sử dụng cột SPE lựa chọn ở mục (a), khảo sát thể tích dung môi rửa giải paraben, bisphenol do dung môi MeOH cần thời gian và lượng lớn khí N₂ để cô đặc. Chuẩn bị 1 mL MeOH chứa 50 ng/mL NS và LS. Hoạt hóa cột với 5 mL MeOH và 5 mL nước deion. Nạp mẫu lên cột, loại tạp chất với 10 mL nước chứa 5% MeOH và rửa giải chất phân tích bằng 5; 10; 15 mL MeOH, làm giàu dưới dòng khí N₂ và phân tích, so sánh hiệu suất thu hồi để lựa chọn thể tích dung môi rửa giải tối ưu.

c) Khảo sát dung môi chiết

Tham khảo các phương pháp chiết tách từng nhóm chất trong mẫu bụi và trầm tích, luận án lựa chọn phương pháp chiết siêu âm để chiết tách các chất ra khỏi nền mẫu, dịch chiết sau đó được làm sạch để loại bỏ các chất ảnh hưởng đến tín hiệu phân tích bằng phương pháp SPE. Đối với mẫu nước, luận án sử dụng phương pháp SPE. Trong đó, cột SPE với pha tĩnh phù hợp và thể tích dung môi rửa giải đã được lựa chọn từ khảo sát ở mục (a) và (b) trong mục 2.3.5.2. Mẫu rắn được lựa chọn làm đại diện là mẫu “blank bụi lắng”.

Quy trình xử lý mẫu dự kiến: 250 mg mẫu được thêm 50 ng/mL chuẩn NS và LS (100 ng/mL paraben, 200 ng/mL bisphenol và phthalate) và chiết siêu âm với dung môi khảo sát ở Bảng 2.6, có đá lạnh để hạn chế sự bay hơi của chất phân tích, sau đó đem ly tâm ở 4 °C với tốc độ 4500 vòng/phút trong 5 phút và gạn dịch chiết sang ống nghiệm mới. Thao tác chiết được lặp lại 2 lần. Toàn bộ dịch chiết được gộp lại và cô đặc về <0,5 mL trước khi làm sạch trên hệ SPE. Cột SPE phân tích paraben, bisphenol được hoạt hóa lần lượt với 5 mL MeOH, 5 mL nước deion. Cột SPE phân tích phthalate được hoạt hóa với 5 mL hexane. Sau khi nạp mẫu lên cột, các paraben, bisphenol được rửa giải bằng MeOH và phthalate rửa giải bằng hexane:DCM = 1:1 (v:v). Dung dịch rửa giải được cô đặc bằng dòng khí N₂ về 0,5 mL rồi ly tâm ở 4 °C tốc độ 4500 rpm trong 5 phút để loại bỏ các chất rắn lơ lửng, chuyển vào lọ đựng mẫu sắc ký và bơm phân tích trên thiết bị. Dựa trên độ thu hồi của các chất ở các thí nghiệm khảo sát để lựa chọn dung môi chiết hiệu quả và đưa ra quy trình xử lý mẫu tối ưu cho từng từng nhóm chất trong từng nền mẫu.



Các dấu * tương ứng với điều kiện thí nghiệm mô tả ở Bảng 2.6.

Hình 2.6. Sơ đồ quy trình xử lý mẫu dự kiến

2.3.6. Kiểm soát chất lượng và xử lý số liệu phân tích

2.3.6.1. Kiểm soát chất lượng kết quả phân tích

Để hạn chế nhiễm chéo trong quá trình phân tích, tất cả các thí nghiệm được thực hiện trên dụng cụ thủy tinh đã được tráng rửa dung môi và sấy khô (trừ cột

SPE), bọc trong giấy nhôm. Tất cả các mẻ mẫu đều tiến hành phân tích kèm dung môi, dung dịch chuẩn, mẫu trắng thêm chuẩn (QC) để kiểm soát chất lượng [2].

Các mẫu thực đều được thêm 50 ng/mL chuẩn LS để đánh giá hiệu suất quá trình xử lý mẫu và phân tích. Kết quả tính toán hàm lượng chất phân tích trong mẫu ban đầu sẽ được hiệu chỉnh với hiệu suất của LS tương ứng trong từng mẫu.

Phần mềm điều khiển Xcalibur phiên bản 4.0 và phần mềm xử lý số liệu TraceFinder phiên bản 3.3 (Thermo Scientific) được sử dụng trong quá trình bơm phân tích và xử lý số liệu trên thiết bị. Phần mềm Microsoft Excel được sử dụng để tính toán, tổng hợp dữ liệu; phần mềm thống kê mô tả Minitab® 20 (Hoa Kỳ) được sử dụng để đánh giá mối tương quan giữa nồng độ các chất trong từng nền mẫu.

2.3.6.2. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích

Dựa vào kỹ thuật phân tích và điều kiện của phòng thí nghiệm, việc xác nhận giá trị sử dụng (XNGTSD) của phương pháp phân tích thực hiện qua các thông số: khoảng tuyến tính làm việc, giới hạn phát hiện (MDL) - giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp, độ chính xác của phương pháp (bao gồm: độ đúng - thu hồi và độ chụm – độ lặp lại) [2, 9].

Khoảng tuyến tính làm việc là khoảng nồng độ của chất phân tích mà phương pháp đo được cho tín hiệu tỉ lệ tuyến tính với nồng độ của chất phân tích, thu được bằng cách phân tích các dung dịch chuẩn có nồng độ tăng dần.

Độ thu hồi (Re, %) là tỉ lệ phần trăm lượng chất cần phân tích còn lại sau khi tiến hành xử lý mẫu và phân tích so với lượng chất thêm vào ban đầu trong mẫu. Trong khuôn khổ luận án, ngoài việc xác định Re (%) của các chất LS, độ thu hồi của phương pháp được đánh giá qua thí nghiệm thêm chuẩn 2 mức nồng độ 10 ng/mL và 50 ng/mL vào mẫu trắng lặp lại 10 lần. Theo AOAC, $Re \pm RSD$ (%) được cho phép nằm trong khoảng từ 60–115±21% tương ứng với mức nồng độ chuẩn thêm vào là 10–50 ng/mL (10–50 µg/kg) (Phụ lục 6).

$$Re_{LS}(\%) = \frac{C_{\text{đo được}}}{C_{\text{thêm vào}}} \times 100\%$$
$$Re_{NS}(\%) = \frac{C_{\text{đo được}}}{C_{\text{thêm vào}} \times Re_{LS \text{ tương ứng}}(\%)} \times 100\%$$

Độ chụm của các kết quả đo được trong cùng điều kiện thí nghiệm như nhau, được tính thông qua độ lệch chuẩn SD hoặc độ lệch chuẩn tương đối RSD (%) của kết quả phân tích lặp lại 10 lần và tính theo công thức:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{và} \quad RSD (\%) = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$$

Trong đó: SD là: độ lệch chuẩn;

n là: số lần thí nghiệm lặp lại

x_i là: giá trị thứ “i”

\bar{x} là: giá trị trung bình của các lần thí nghiệm

RSD (%) là: độ lệch chuẩn tương đối

Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) là nồng độ nhỏ nhất của chất phân tích trong mẫu ban đầu mà trải qua toàn bộ quá trình phân tích cho tỉ lệ tín hiệu với nhiễu nền ~3. Giới hạn định lượng của phương pháp (MQL) là giá trị nồng độ nhỏ nhất của chất phân tích trong mẫu ban đầu trải qua toàn bộ quá trình phân tích cho tỉ lệ tín hiệu với nhiễu nền ~10. Trong khuôn khổ luận án, giá trị MDL được xác định bằng nồng độ tại S/N=3, hiệu chỉnh với hiệu suất của chất LS tương ứng, nhân với thể tích định mức và chia cho khối lượng hoặc thể tích mẫu chiết.

$$MDL = \frac{C_{S/N=3} \times V_{đm}}{Re(\%) \times \text{lượng mẫu chiết}}$$

2.3.6.3. Tính toán nồng độ paraben, bisphenol và phthalate trong mẫu

Nồng độ chất phân tích trong mẫu chiết được tính như sau:

$$C_i = \frac{C_f \times V_{đm}}{Re_{LS \text{ tương ứng}}(\%) \times \text{lượng mẫu chiết}}$$

Trong đó:

- C_i : Nồng độ chất trong mẫu chiết (ng/g: mẫu bụi lắng và mẫu trầm tích, ng/m³: mẫu bụi mịn, ng/L: mẫu nước);
- C_f : Nồng độ chất trong dịch cuối cùng bơm lên máy (ng/mL);
- $V_{đm}$: Thể tích định mức cuối (mL);
- Re_{LS} : Độ thu hồi của chất LS tương ứng (%);
- Lượng mẫu chiết: chất rắn (g), bụi mịn (m³), chất lỏng (L);

Từ kết quả phân tích hàm lượng paraben, bisphenol và phthalate trong các nền mẫu, sử dụng tương quan Spearman đánh giá tương quan về nồng độ của các cặp chất trong từng nhóm ở từng nền mẫu, sử dụng phương pháp thống kê đa biến với các công cụ như: phân tích thành phần chính (Principal component analysis – PCA), phân tích nhóm (Cluster analysis – CA) để phân loại số liệu thành các nhóm nhỏ hơn, có mối liên hệ giữa các chất phân tích để đánh giá đặc trưng ô nhiễm của môi trường nghiên cứu.

2.3.7. Ước tính rủi ro phơi nhiễm paraben, bisphenol và phthalate tới hệ sinh thái và sức khỏe con người

2.3.7.1. Ước tính rủi ro tới hệ sinh thái trầm tích và dưới nước

Đánh giá rủi ro sinh thái là đánh giá ảnh hưởng mà các sinh vật nhạy cảm gặp phải khi tiếp xúc với các chất ô nhiễm trong môi trường sinh sống. Thương số rủi ro (RQ) được sử dụng để xác định những ảnh hưởng môi trường tới các loài nhạy cảm như tảo, giáp xác và cá, được tính toán dựa trên nồng độ chất phân tích đo được trong môi trường và nồng độ dự đoán không ảnh hưởng của chất này tới sinh vật thử nghiệm [86, 89, 95] và chia thành 3 cấp độ ảnh hưởng thấp, trung bình, cao tương ứng với $RQ < 0,1$; $0,1 \leq RQ < 1$ và $RQ \geq 1$ [86].

$$RQ = \sum_{i=1}^n \frac{MEC_i}{PNEC_i}$$

Trong đó:

- n: số hợp chất;
- MEC_i : nồng độ chất i đo được trong môi trường;
- $PNEC_i$: nồng độ chất i dự đoán không gây ảnh hưởng trong môi trường (ngưỡng an toàn), được tính toán như sau:

$$PNEC_{\text{cấp tính}} = LC_{50}/AF_{\text{cấp tính}} = EC_{50}/AF_{\text{cấp tính}}$$

$$PNEC_{\text{mãn tính}} = NOEC/AF_{\text{mãn tính}}$$

Trong đó:

- LC_{50} : liều lượng gây chết 50% động vật thí nghiệm;
- EC_{50} : một nửa hàm lượng hiệu lực tối đa;

- NOEC: nồng độ ảnh hưởng không quan sát được (ngưỡng an toàn);
- AF là hệ số độc, lần lượt có giá trị bằng 1000 hoặc 100 cho độc tính cấp tính và mãn tính [21, 65, 94].

2.3.7.2. Ước tính rủi ro phơi nhiễm tới sức khỏe con người

Ước tính liều phơi nhiễm hàng ngày: Theo hướng dẫn của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA 2011) và các công bố trước đây [82–83], lượng phơi nhiễm ước tính hàng ngày (the estimated daily intake–EDI, ng/kg-bw/ngày) của con người khi tiếp xúc với paraben, bisphenol và phthalate trong bụi lắng qua con đường tiêu hóa ($EDI_{\text{nuốt bụi}}$) được tính toán theo công thức:

$$EDI = \frac{C_i * f}{BW}$$

Trong đó:

- EDI: liều lượng phơi nhiễm hàng ngày (ng/kg-bw/ngày);
- C_i : nồng độ paraben, bisphenol, phthalate trong bụi (ng/g);
- f: tốc độ hấp thụ bụi trung bình (g/ngày);
- BW: cân nặng cơ thể trung bình của người Việt Nam (kg)

Theo Trung tâm đánh giá môi trường quốc gia Hoa Kỳ và lượng tiêu thụ hàng ngày chấp nhận được cho DEHP ($ADI=50 \mu\text{g/kg/ngày}$) được khuyến cáo bởi cơ quan an toàn thực phẩm châu Âu.

Tác dụng không gây ung thư: chỉ số nguy hiểm (HQ) được tiến hành để đánh giá tác động không gây ung thư của các chất ô nhiễm tới người. Đối với phơi nhiễm qua đường miệng:

$$HQ = \frac{EDI}{R_fD}$$

Trong đó: R_fD : liều tham chiếu qua đường miệng

Bảng 2.7. Giá trị liều tham chiếu qua đường miệng của một số chất

Paraben	R_fD (mg/kg/ngày)	Bisphenol	R_fD ($\mu\text{g/kg/ngày}$)	Phthalate	R_fD ($\mu\text{g/kg/ngày}$)
MeP + EtP	10	BPA	50	DnBP	0,1

Paraben	R_fD (mg/kg/ngày)	Bisphenol	R_fD (µg/kg/ngày)	Phthalate	R_fD (µg/kg/ngày)
PrP	0,1			DiBP	0,2
				BBzP	0,5
				DEHP	0,05

Nguy cơ sức khỏe cộng đồng do chất gây ô nhiễm trong môi trường gây ra cao khi $HQ > 1$ và rủi ro được coi có thể chấp nhận được khi $HQ < 1$.

Tác dụng gây ung thư: là nguy cơ ung thư tiềm ẩn do tiếp xúc qua miệng với môi trường bị ô nhiễm, được tính theo công thức: $ILCR = \beta \times EDI$. Trong đó: β là hệ số rủi ro, ($1,40 \times 10^{-2}$) đối với DEHP. Nguy cơ gây ung thư tới sức khỏe con người do phơi nhiễm các chất độc này ở mức cao khi giá trị $ILCR > 1 \times 10^{-4}$ và chấp nhận được khi $ILCR < 1 \times 10^{-6}$.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. KẾT QUẢ KHẢO SÁT ĐIỀU KIỆN PHÂN TÍCH TRÊN THIẾT BỊ

3.1.1. Kết quả khảo sát điều kiện phân tích paraben trên UHPLC/MS/MS

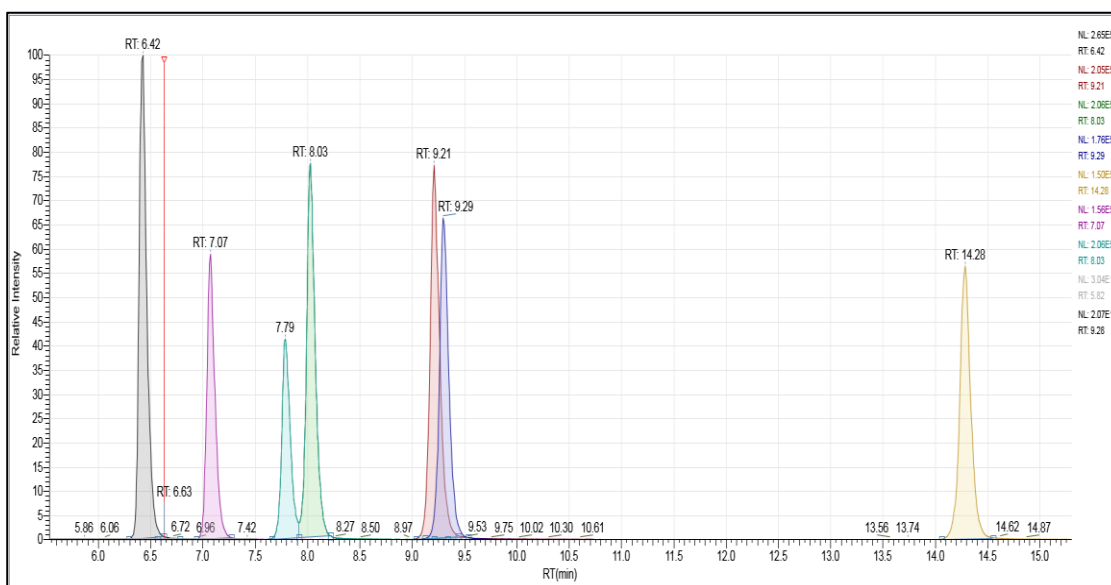
Kết quả khảo sát tốc độ pha động trong phương pháp phân tích paraben cho thấy ở 0,3 mL/phút cho cường độ tín hiệu, hình dạng pic, Spic tốt nhất và có thời gian phân tích ngắn nên đây là tốc độ pha động được lựa chọn.

Với tốc độ pha động 0,3 mL/phút, tỉ lệ dung môi pha động được khảo sát. Kết quả cho hệ dung môi I có cường độ của các pic sắc ký tốt, chân pic cân đối không bị chẻ ngọn. Thời gian lưu của các chất phân tích muộn hơn so với hệ dung môi II. Hai pic sắc ký của *n*-PrP và *i*PrP cơ bản tách ra khỏi nhau. Do đó, lựa chọn hệ I: (A): 0,05% Ac/H₂O và (B): MeOH làm hệ pha động xác định 7 paraben.

Bảng 3.1. Điều kiện tối ưu phân tích paraben trên UHPLC/MS/MS

Thông số	Giá trị
Pha động	(A): 0,05% Ac/ H ₂ O và (B): MeOH
Tốc độ pha động	0,3 mL/phút
Chương trình pha động	5% B (2 phút) -> 60% B (20 phút) -> 100% B (0,1 phút) -> 5%B (giữ 2,9 phút).
Thể tích bơm mẫu	10 µL
Điện thế	3,0 kV
Nhiệt độ buồng tạo ion	320 °C
Nhiệt độ hóa hơi	300 °C
Khí CID	2 mTorr
Khí mang ở MS	N ₂
Khí va chạm	Ar
Chế độ định lượng	Ion hóa âm, nguồn ESI, định lượng MRM

Với các điều kiện phân tích được đưa ra trong Bảng 3.1, sắc đồ tách 7 paraben được trích dẫn trong Hình 3.1.



Hình 3.1. Sắc ký đồ tách 7 paraben trên UHPLC/MS/MS TSQ Quantis™

Hình 3.1 cho thấy các pic được tách rõ ràng, cân đối, không bị kéo đầu hoặc kéo đuôi, trong đó, cặp đồng phân (PrP và *i*PrP) cơ bản được tách ra khỏi nhau. Thông tin về RT và năng lượng va chạm (CE) tối ưu tương ứng tạo ra 2 phân mảnh đặc trưng của các paraben và 2 chất đồng hành được trình bày trong Bảng 3.2.

Bảng 3.2. Thời gian lưu và năng lượng phân mảnh của các paraben

NS	RT (phút)	Năng lượng va chạm (CE, eV)		LS	RT (phút)	Năng lượng va chạm (CE, eV)	
		Định lượng	Định tính			Định lượng	Định tính
MeP	6,4	151>136 (12)	151>92 (19)				
EtP	7,1	165>136 (15)	165>92 (20)				
PrP	7,8	179>136 (14)	179>92 (22)	¹³ C-MeP	6,42	157>142 (13)	157>98 (19)
<i>i</i> PrP	8,0	179>136 (14)	179>92 (22)				
BuP	9,3	193>136 (16)	193>92 (22)				
BzP	9,2	227>136 (14)	227>92 (22)	¹³ C-BuP	9,29	199>142 (15)	199>98 (23)
HepP	14,3	235>136 (18)	235>92 (26)				

Kết quả phương pháp phân tích paraben sau khi đã tối ưu các điều kiện phân tích trên thiết bị được trình bày ở Bảng 3.3.

Độ ổn định của tín hiệu phân tích: được đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD, %) của Spic các paraben trong ngày (độ lặp lại) và liên ngày (độ

tái lặp). Trong Bảng 3.3, giá trị RSD của tín hiệu phân tích lần lượt dưới 6% (độ lặp lại) và 8,3% (độ tái lặp), trong khoảng quy định của AOAC (Phụ lục 6) [9].

Bảng 3.3. Độ ổn định của tín hiệu phân tích, đường chuẩn làm việc, IDL, IQL

Chất	Độ ổn định của tín hiệu phân tích (RSD, %)		Đường chuẩn làm việc, R ²	IDL (pg)	IQL (pg)
	Độ lặp lại	Độ tái lặp			
	MeP	1,4			
EtP	2,0	6,3	$y = (0,0135 \pm 0,0001)x - (0,0096 \pm 0,0032),$ $R^2 = 0,9998$	1,0	3,0
PrP	3,9	5,4	$y = (0,0197 \pm 0,0001)x - (0,0100 \pm 0,0041),$ $R^2 = 0,9999$	5,0	15
iPrP	2,3	4,2	$y = (0,0093 \pm 0,0001)x - (0,0073 \pm 0,0028),$ $R^2 = 0,9998$	5,0	15
BuP	3, 5	4,1	$y = (0,0166 \pm 0,0001)x - (0,0043 \pm 0,0042),$ $R^2 = 0,9998$	5,0	15
BzP	3,1	5,3	$y = (0,0130 \pm 0,00004)x - (0,0028 \pm 0,0019),$ $R^2 = 0,9999$	1,0	3,0
HepP	6,0	8,3	$y = (0,0136 \pm 0,0001)x - (0,0062 \pm 0,0026),$ $R^2 = 0,9999$	1,0	3,0

Khoảng tuyến tính làm việc: Khoảng tuyến tính làm việc ở 7 nồng độ từ 1–100 ng/mL với nồng độ chuẩn đồng hành 100 ng/mL như trình bày ở Bảng 2.2. Các phương trình đường chuẩn làm việc có hệ số tương quan hồi quy $R^2 \geq 0,9997$.

3.1.2. Kết quả tối ưu điều kiện phân tích bisphenol trên HPLC/MS/MS

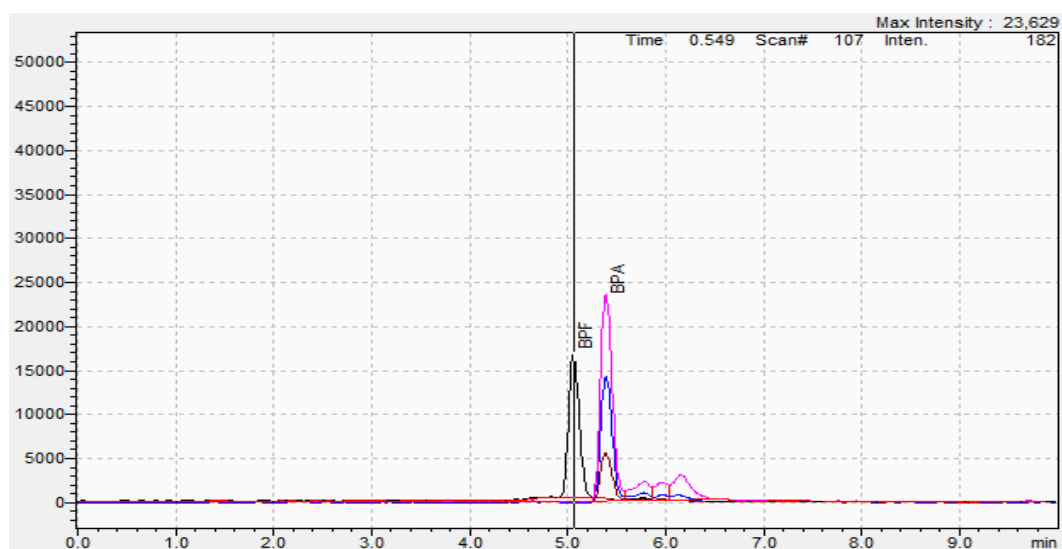
Kết quả khảo sát tốc độ pha động cho thấy ở 0,3 mL/phút cho cường độ tín hiệu, hình dạng pic, Spic tốt nhất và có thời gian phân tích ngắn nên đây là tốc độ pha động được lựa chọn.

Kết quả khảo sát hệ dung môi pha động cho thấy ở hệ I, các chất cho cường độ tín hiệu của các pic sắc ký tốt, chân pic cân đối hơn so với hệ II nên hệ I gồm (A) MeOH và (B) 2mM HCOONH₄/H₂O:MeOH (9:1, v:v) được chọn.

Bảng 3.4. Điều kiện tối ưu phân tích BPA và BPF trên HPLC/MS/MS

Thông số	Điều kiện
Pha động	(A): MeOH (B): 2mM HCOONH ₄ /H ₂ O:MeOH (9:1, v:v)
Tốc độ pha động	0,3 mL/phút
Chương trình pha động	20%B (2 phút) -> 75%B (1 phút) ->95%B (2 phút, giữ 3 phút) -> 20%B (10 phút, giữ 2 phút).
Thể tích bơm mẫu	2 µL
Dòng khí mang ở MS	15 L/phút
Nhiệt độ DL	250 °C
Nhiệt độ buồng ion	400 °C
Khí CID	230 kPa
Khí mang ở MS	N ₂
Khí va chạm	Ar
Chế độ định lượng	ion hóa âm, nguồn ESI, MRM

Với các điều kiện phân tích được đưa ra trong Bảng 3.4, sắc đồ tách BPA và BPF trong nghiên cứu được trích dẫn trong Hình 3.2.

**Hình 3.2. Sắc đồ tách BPA và BPF trên hệ HPLC/MS/MS (8040, Shimadzu)**

Hình 3.2 cho thấy các pic được tách hoàn toàn khỏi nhau, cân đối, không bị

kéo đầu hoặc kéo đuôi. Tương tự như phân tích paraben, thông tin về thời gian lưu và năng lượng va chạm tương ứng với 2 quá trình phân mảnh đặc trưng của BPA, BPF và ¹³C-BPA được trình bày trong Bảng 3.5.

Bảng 3.5. Thời gian lưu và năng lượng phân mảnh của BPA và BPF

NS	RT (phút)	Năng lượng va chạm (CE, eV)		LS	RT (phút)	Năng lượng va chạm (CE, eV)	
		Định lượng	Định tính			Định lượng	Định tính
BPF	4,9	199 > 93 (22)	199 > 105 (21)	¹³ C-BPA	5,35	239 > 223 (21)	241 > 142 (24)
BPA	5,4	227 > 212 (17)	227 > 133 (25)				

Kết quả phương pháp phân tích BPA và BPF sau khi đã tối ưu các điều kiện phân tích trên thiết bị được trình bày ở Bảng 3.6.

Bảng 3.6. Độ ổn định của tín hiệu phân tích, đường chuẩn làm việc, IDL, IQL

Chất	Độ ổn định của tín hiệu phân tích (RSD, %)		Đường chuẩn làm việc, R ²	IDL (pg)	IQL (pg)
	Độ lặp lại	Độ tái lặp			
	BPF	4,9			
BPA	5,6	6,0	$y = (0,051 \pm 0,001)x - (0,313 \pm 0,210)$, R ² = 0,9998	2,0	6,0

Độ ổn định của tín hiệu phân tích: dung dịch chuẩn nồng độ 50 ng/mL được bơm lặp 10 lần trong 1 ngày và 3 ngày liên tục trên hệ HPLC/MS/MS ở các điều kiện đã tối ưu. Trong Bảng 3.6, giá trị RSD của tín hiệu phân tích lần lượt dưới 5,7% (độ lặp lại) và 7,1% (độ tái lặp) trong khoảng quy định của AOAC (Phụ lục 6) [9].

Khoảng tuyến tính làm việc: Khoảng tuyến làm việc ở 7 nồng độ từ 1–500 ng/mL với nồng độ chuẩn đồng hành 200 ng/mL như trình bày ở Bảng 2.2. Các phương trình đường chuẩn có hệ số tương quan hồi quy R² ≥ 0,9997.

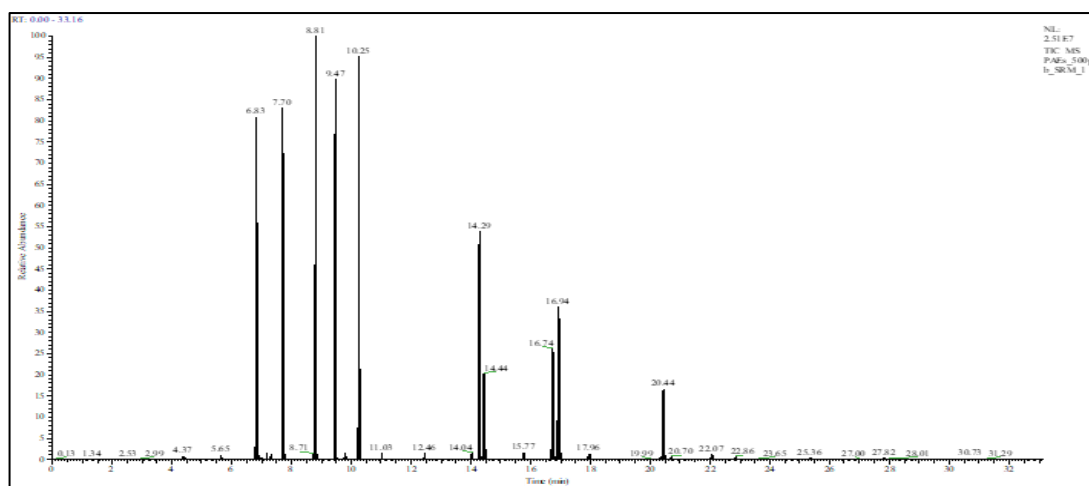
3.1.3. Kết quả tối ưu điều kiện phân tích phthalate trên GC/MS/MS

Kết quả khảo sát tốc độ dòng khí mang ở 0,8; 1,0; 1,2 mL/phút cho thấy ở 1,0 mL/phút cho các pic sắc ký tách ra khỏi nhau, có hình dạng cân đối và cường độ tín

hiệu cao. Chương trình nhiệt độ lò cột cũng được khảo sát bằng cách thay đổi tốc độ gia nhiệt để thu được các pic có hình dạng tốt nhất và tách khỏi nhau. Điều kiện tối ưu phân tích các phthalate được trình bày trong Bảng 3.7.

Bảng 3.7. Điều kiện tối ưu phân tích phthalate trên GC/MS/MS

Thông số	Điều kiện
Nhiệt độ hóa hơi mẫu	280 °C
Chế độ bơm mẫu	Không chia dòng
Thể tích bơm mẫu	1 µL
Khí mang	He, độ tinh khiết 99,999%
Tốc độ dòng khí mang	1 mL/phút
Chương trình nhiệt độ	40 °C (2 phút) -> 220 °C 20 °C/phút, giữ 3 phút) -> 250 °C (5 °C/phút, giữ 2 phút) -> 280 °C (3 °C/phút, giữ 3 phút)
Nhiệt độ bộ chuyển tiếp	280 °C
Nhiệt độ buồng ion hóa	230 °C
Chế độ định lượng	SIM (Selected ion monitoring)



Hình 3.3. Sắc đồ tách 10 phthalate trong dung dịch chuẩn 100 ng/mL

Hình 3.3 cho thấy các phthalate đều được tách khỏi nhau ở chương trình nhiệt độ và các điều kiện đã chọn, các pic cân đối, không bị kéo đầu hoặc kéo đuôi, các cặp đồng phân (DBP và DiBP), (DnOP và DEHP) cũng được tách khỏi nhau tương đối tốt. Thời gian lưu và 2 mảnh đặc trưng của các phthalate được trình bày trong Bảng 3.8, trong đó, ion có diện tích pic lớn hơn được chọn để định lượng.

Bảng 3.8. Thời gian lưu và mảnh đặc trưng của các phthalate

NS	RT (phút)	<i>m/z</i>	LS	RT (phút)	<i>m/z</i>
DMP	9,8	163	DMP- <i>d</i> ₄	9,8	167
DEP	10,7	149; 177	DEP- <i>d</i> ₄	10,7	153
DPrP	11,8	149	DPrP- <i>d</i> ₄	11,8	153
DiBP	12,5	159; 223	DiBP- <i>d</i> ₄	12,5	153
DBP	13,3	149			
DnHP	18,3	149	DnHP- <i>d</i> ₄	18,2	153
BBzP	18,4	149; 206	BBzP- <i>d</i> ₄	18,4	153
DCHP	20,9	149; 167			
DEHP	21,2	149; 167; 279	DEHP- <i>d</i> ₄	21,1	153
DnOP	24,9	149; 279			

m/z in đậm là mảnh định lượng

Bảng 3.9 tóm tắt các thông số đạt được khi phân tích phthalate trên thiết bị GC/MS/MS theo các điều kiện đã lựa chọn.

Bảng 3.9. Độ ổn định của tín hiệu phân tích, đường chuẩn làm việc, IDL, IQL

Chất	Độ ổn định của tín hiệu phân tích (RSD, %)		Đường chuẩn làm việc, R ²	IDL (pg)	IQL (pg)
	Độ lặp lại	Độ tái lập			
	DMP	3,7			
DEP	4,4	5,8	$y = (0,008 \pm 0,00001)x + (0,009 \pm 0,001)$, R ² = 0,9993	1,0	3,0
DPrP	1,7	4,4	$y = (0,012 \pm 0,00006)x + (0,035 \pm 0,006)$, R ² = 0,9998	0,22	0,66
DiBP	1,7	5,9	$y = (0,011 \pm 0,00008)x + (0,087 \pm 0,008)$, R ² = 0,9998	0,11	0,33
DBP	2,2	3,6	$y = (0,011 \pm 0,00009)x + (0,042 \pm 0,009)$, R ² = 0,9997	0,48	1,44
DnHP	4,2	4,5	$y = (0,007 \pm 0,00004)x + (0,008 \pm 0,004)$, R ² = 0,9997	0,39	1,17

Chất	Độ ổn định của tín hiệu		Đường chuẩn làm việc, R ²	IDL (pg)	IQL (pg)
	phân tích (RSD, %)				
	Độ lặp lại	Độ tái lặp			
			R ² = 0,9997		
BBzP	3,6	5,6	y = (0,007±0,0001)x + (0,011±0,012), R ² = 0,9987	0,96	2,88
DCHP	4,2	6,2	y = (0,004±0,00002)x - (0,001±0,001), R ² = 0,9996	5,1	15,3
DEHP	1,8	3,1	y = (0,015±0,0004)x + (0,164±0,045), R ² = 0,9997	0,8	2,4
DnOP	2,0	5,4	y = (0,004±0,00001)x - (0,005±0,001), R ² = 0,9995	5,5	16,5

Độ ổn định của tín hiệu phân tích: dung dịch chuẩn nồng độ 50 ng/mL được bơm lặp 7 lần trong 1 ngày và 3 ngày liên tục trên hệ GC/MS/MS ở các điều kiện đã tối ưu. Trong Bảng 3.9, giá trị RSD của tín hiệu phân tích lần lượt dưới 4,4% (độ lặp lại) và 6,2% (độ tái lặp) nằm trong khoảng quy định của AOAC (Phụ lục 6) [9].

Khoảng tuyến làm việc: ở 7 nồng độ từ 2–1000 ng/mL với nồng độ chuẩn đồng hành 200 ng/mL như trình bày ở Bảng 2.2. Các phương trình đường chuẩn được xây dựng bằng phần mềm Xcalibur phiên bản 4.0 (Thermo Scientific) có hệ số tương quan hồi quy R² ≥ 0,9995.

3.2. KẾT QUẢ KHẢO SÁT QUY TRÌNH XỬ LÝ MẪU.

3.2.1. Lựa chọn cột SPE

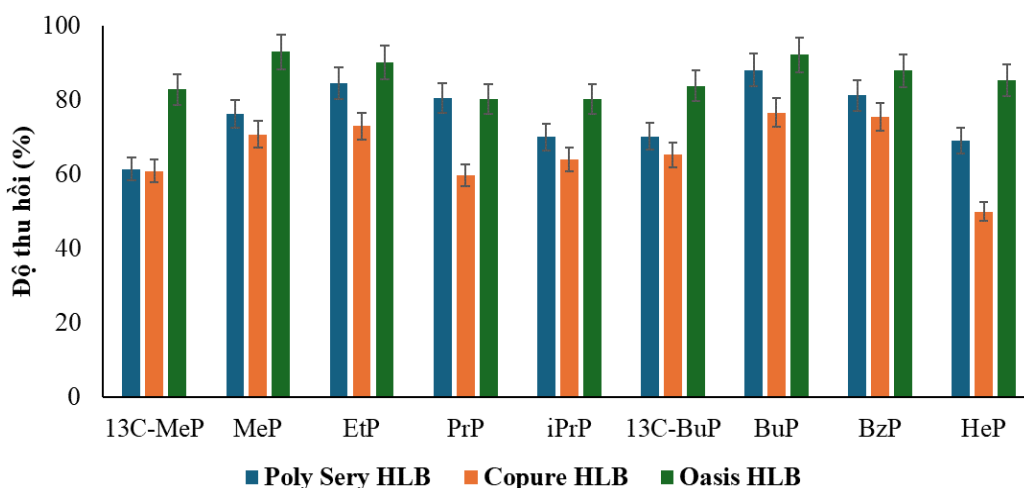
3.2.1.1. Phân tích paraben

Kết quả khảo sát cột SPE phân tích paraben:

Bảng 3.10. Độ thu hồi của các paraben khi sử dụng các loại cột SPE (%)

NS	Poly Sery HLB	Copure HLB	Oasis HLB	LS	Poly Sery HLB	Copure HLB	Oasis HLB
MeP	76,3	70,8	93,0	¹³ C-MeP	61,4	60,9	82,9
EtP	84,6	73,0	90,2				

NS	Poly Sery HLB	Copure HLB	Oasis HLB	LS	Poly Sery HLB	Copure HLB	Oasis HLB
PrP	80,5	59,8	80,2				
iPrP	70,0	64,1	80,4				
BuP	88,1	76,6	92,2				
BzP	81,2	75,4	87,9	¹³ C-BuP	70,3	65,3	83,8
HepP	69,2	50,0	85,2				



Hình 3.4. Độ thu hồi của các paraben khi sử dụng các cột SPE

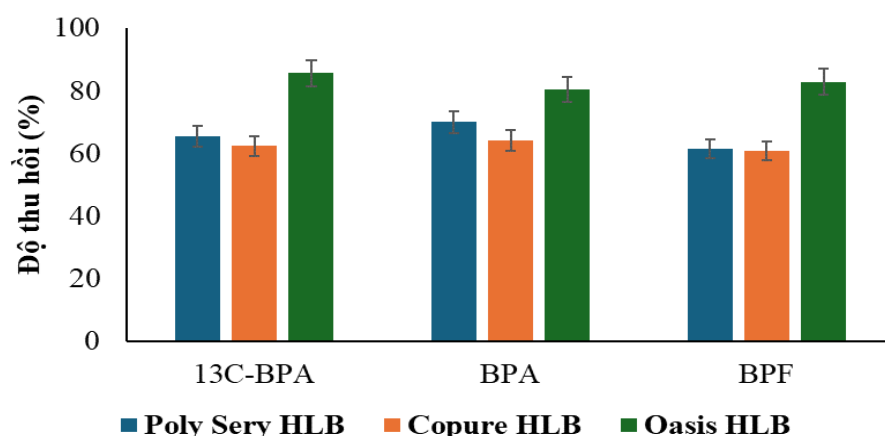
Bảng 3.10 và Hình 3.4 cho thấy trong 3 loại cột được khảo sát thì Oasis HLB 60 mg cho độ thu hồi của các paraben cao và ổn định nhất nên được chọn cho quy trình xử lý mẫu.

3.2.1.2. Phân tích bisphenol

Kết quả khảo sát lựa chọn cột SPE phân tích BPA và BPF:

Bảng 3.11. Độ thu hồi của các bisphenol khi sử dụng các loại cột SPE (%)

NS	Poly Sery HLB	Copure HLB	Oasis HLB	LS	Poly Sery HLB	Copure HLB	Oasis HLB
BPF	70	64,1	80,4				
BPA	61,4	60,8	82,8	¹³ C-BPA	65,4	62,3	85,6



Hình 3.5. Độ thu hồi của các bisphenol khi sử dụng các cột SPE

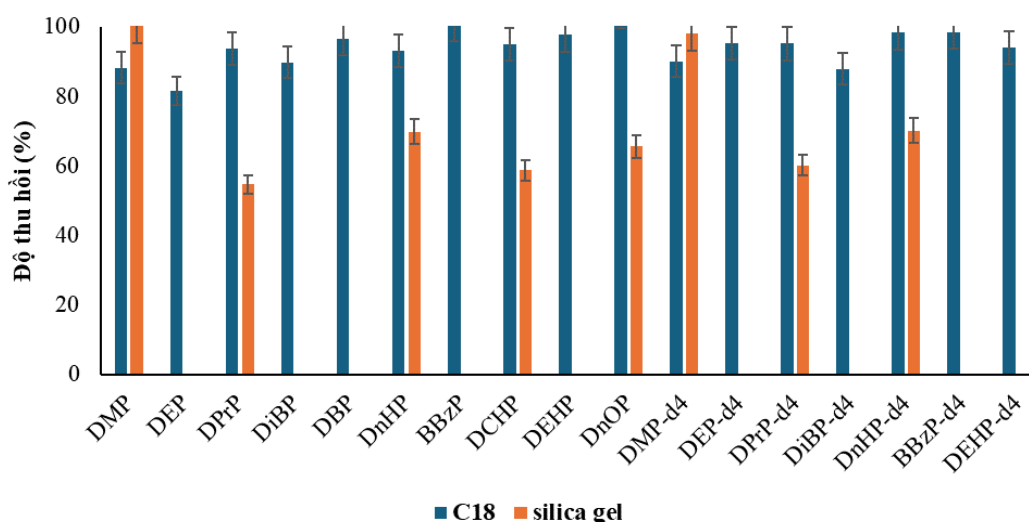
Bảng 3.11 và Hình 3.5 cho thấy cột Oasis HLB 60 mg cho độ thu hồi của các bisphenol cao và ổn định nhất nên được chọn cho quy trình xử lý mẫu.

3.2.1.3. Phân tích phthalate

Kết quả khảo sát cột SPE phân tích phthalate cho thấy cột silica gel không thích hợp để làm sạch mẫu khi có 5/10 hợp chất phthalate không thu hồi được, cột C18 cho kết quả ổn định với độ thu hồi dao động từ 81,5 đến 105%. Vì vậy trong phương pháp xử lý mẫu phân tích phthalate lựa chọn cột SPE C18.

Bảng 3.12. Độ thu hồi các phthalate trong khảo sát lựa chọn cột SPE

NS	Hiệu suất thu hồi (%)		LS	Hiệu suất thu hồi (%)	
	Cột C18	Cột silica gel		Cột C18	Cột silica gel
DMP	88,2	100,2	DMP- <i>d</i> ₄	90,0	98,1
DEP	81,5	-	DEP- <i>d</i> ₄	95,3	-
DPrP	93,7	54,6	DPrP- <i>d</i> ₄	95,1	60,1
DiBP	89,7	-	DiBP- <i>d</i> ₄	87,9	-
DBP	96,5	-			
DnHP	93,1	69,8	DnHP- <i>d</i> ₄	98,3	70,1
BzBP	101	-	BzBP- <i>d</i> ₄	98,5	-
DCHP	95,0	58,7			
DEHP	97,6	-	DEHP- <i>d</i> ₄	94,1	-
DnOP	105	65,6			



Hình 3.6. Độ thu hồi của phthalate khảo sát cột SPE

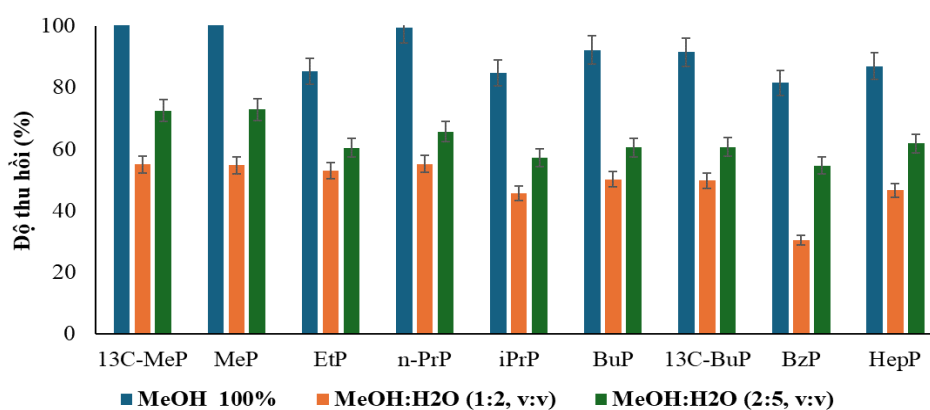
3.2.2. Lựa chọn dung môi chiết cho mẫu dạng rắn (đại diện nền bụi lắng) và thể tích dung môi rửa giải paraben, bisphenol

3.2.2.1. Phân tích paraben

Khảo sát dung môi chiết: Chiết mẫu trắng đã thêm 50 ng/mL chuẩn NS và 100 ng/mL LS-paraben sử dụng các tỉ lệ dung môi chiết khác nhau bao gồm MeOH (100%), MeOH:H₂O (1:2 và 2:5, v:v). Kết quả thu được cho thấy độ thu hồi dao động tăng dần theo tỉ lệ dung môi MeOH: H₂O (1:2, v:v); MeOH: H₂O (2:5, v:v); MeOH là 30,4–55,2%, 54,6–72,8%, 81,5–112%. Do đó, lựa chọn dung môi MeOH để chiết paraben ra khỏi nền mẫu.

Bảng 3.13. Độ thu hồi các paraben khảo sát tỉ lệ dung môi chiết (%)

NS	MeOH	MeOH:H ₂ O	MeOH:H ₂ O	LS	MeOH	MeOH:H ₂ O	MeOH:H ₂ O
	100%	(1:2, v:v)	(2:5, v:v)		100%	(1:2, v:v)	(2:5, v:v)
MeP	112	54,8	72,8				
EtP	85,2	52,9	60,4				
PrP	99,5	55,2	65,6	¹³ C-MeP	112	55,0	72,5
iPrP	84,7	45,7	57,1				
BuP	92,2	50,2	60,5				
BzP	81,5	30,4	54,6	¹³ C-BuP	91,5	49,8	60,7
HepP	86,9	46,6	61,8				

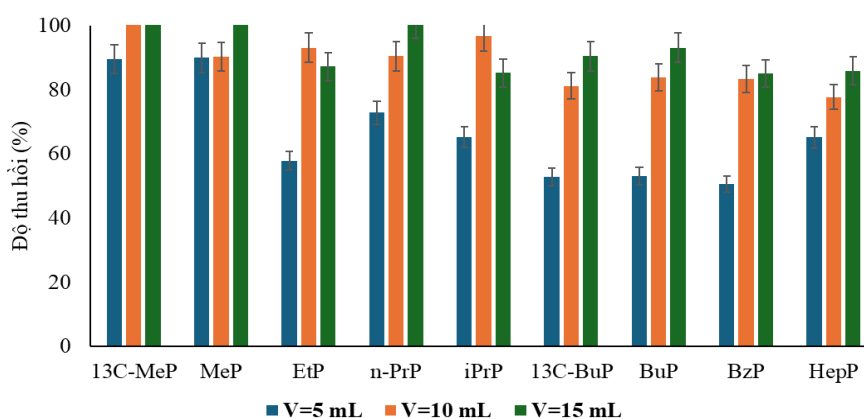


Hình 3.7. Kết quả khảo sát dung môi chiết paraben

Khảo sát thể tích dung môi rửa giải: Chiết mẫu trắng bằng MeOH rồi khảo sát thể tích MeOH rửa giải paraben trên cột SPE ở các mức 5, 10 và 15 mL.

Bảng 3.14. Độ thu hồi các paraben tương ứng với các thể tích rửa giải (%)

NS	V=5 mL	V=10 mL	V=15 mL	LS	V=5 mL	V=10 mL	V=15 mL
MeP	89,9	90,3	116				
EtP	57,9	93,1	87,2				
PrP	72,8	90,4	101	¹³ C-MeP	89,5	112	116
iPrP	65,3	96,8	85,2				
BuP	53,1	83,9	93,1				
BzP	50,6	83,3	85,0	¹³ C-BuP	52,8	81,2	90,4
HepP	65,1	77,7	85,9				



Hình 3.8. Kết quả khảo sát thể tích dung môi rửa giải phân tích paraben

Kết quả độ thu hồi (%) các paraben được trình bày trong Bảng 3.14 và Hình 3.8 cho thấy khi rửa giải 5 mL thì độ thu hồi (%) các paraben trong khoảng 50,6–

89,9% và các paraben chưa được rửa giải ra khỏi cột chiết pha rắn hoàn toàn. Ở thể tích rửa giải cao hơn là 10 mL, 15 mL, độ thu hồi (%) tăng lên và dao động 80,5–113% và 85,0–116%. Tuy nhiên, việc rửa giải 15 mL MeOH tiêu tốn rất nhiều thời gian thổi dung môi do tính chất khó bay hơi của MeOH. Vì vậy, lựa chọn thể tích dung môi rửa giải ở 10 mL là phù hợp vừa có được độ thu hồi khá tốt, tiết kiệm dung môi và quá trình cô cạn cũng dễ dàng hơn.

Từ các khảo sát trên, quy trình xử lý mẫu tối ưu phân tích paraben trong nền mẫu rắn (bụi pha hạt, trầm tích) và mẫu nước được trình bày ở Hình 3.9:

Chiết mẫu:

Mẫu bụi lắng: Cân 250 mg;

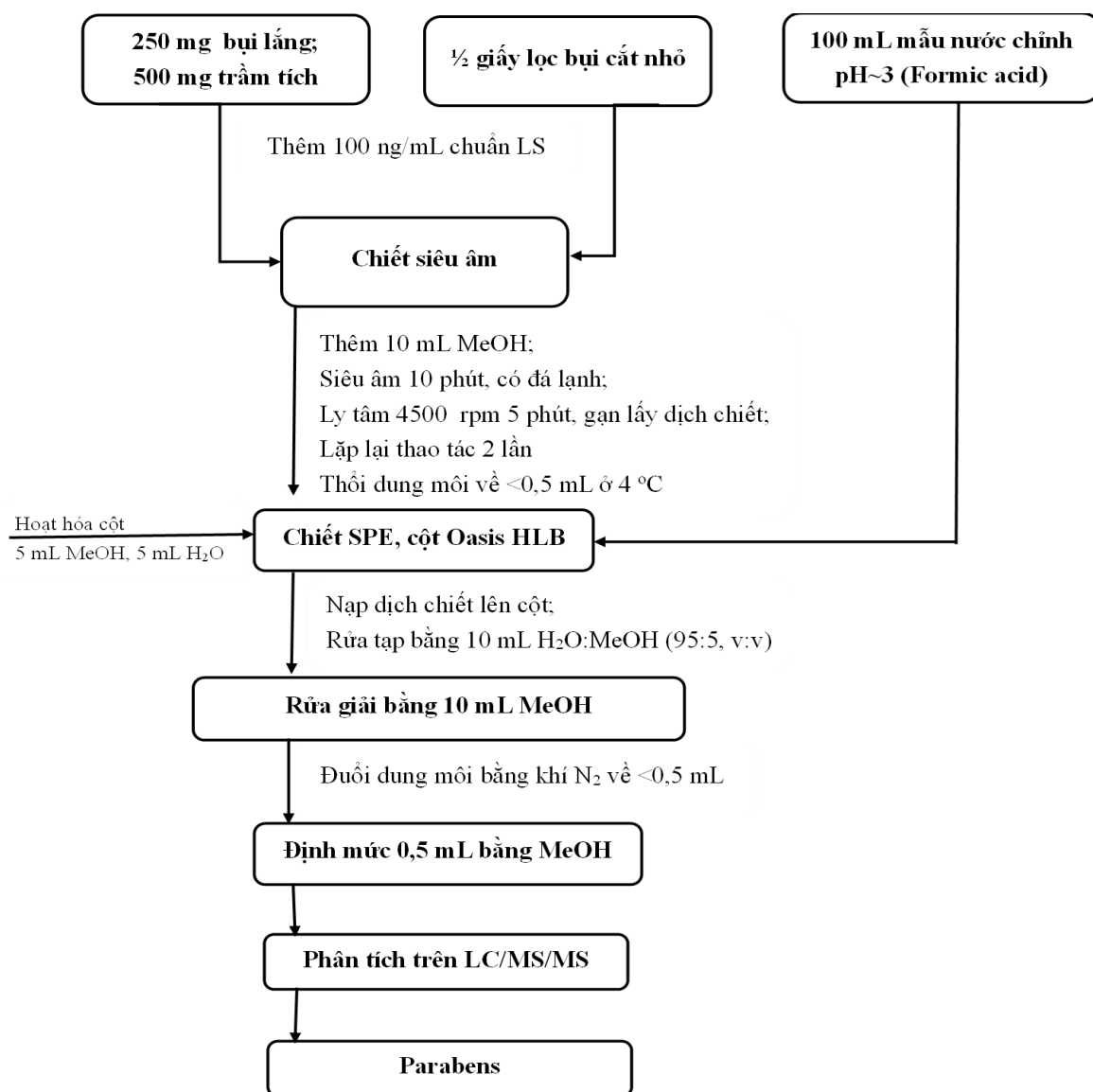
Mẫu bụi mịn: Cắt nhỏ ½ giấy lọc;

Mẫu trầm tích: cân 500 mg;

Mẫu nước: lấy 100 mL nước chỉnh pH~3 bằng formic acid

Các mẫu rắn được cân vào ống nghiệm thủy tinh, thêm 100 ng/mL LS và để yên trong 30 phút tạo cân bằng giữa các pha. Mẫu được chiết siêu âm với 10 mL MeOH trong 10 phút có đá lạnh để hạn chế sự bay hơi của chất phân tích, sau đó đem ly tâm ở 4 °C với tốc độ 4500 vòng/phút trong 5 phút và gạn lấy dịch chiết sang ống nghiệm mới. Thao tác chiết được lặp lại 2 lần. Toàn bộ dịch chiết đem gộp lại, cô đặc dưới dòng khí N₂ ở 4 °C về <0,5 mL và tiến hành làm sạch trên cột SPE. Mẫu nước được thêm 100 ng/mL LS, để yên trong 30 phút tạo cân bằng giữa các pha rồi chuyển sang bước chiết kết hợp làm sạch trên cột SPE.

Làm sạch mẫu: Cột SPE (Oasis HLB, Water) được hoạt hóa lần lượt với 5 mL MeOH và 5 mL nước deion trước khi nạp mẫu lên cột. Mẫu nước được nạp qua cột và để chảy qua cột tự nhiên. Các chất không mong muốn được loại bỏ bằng 10 mL H₂O:MeOH (95:5, v:v). Các paraben được rửa giải với 10 mL MeOH rồi làm giàu bằng cách thổi N₂ dung dịch rửa giải ở 4 °C về chính xác 0,5 mL. Mẫu được lọc qua màng lọc có kích thước 0,45 µm để loại bỏ các hạt lơ lửng, chuyển vào lọ đựng mẫu sắc ký và phân tích trên thiết bị UHPLC/MS/MS Quantis™.



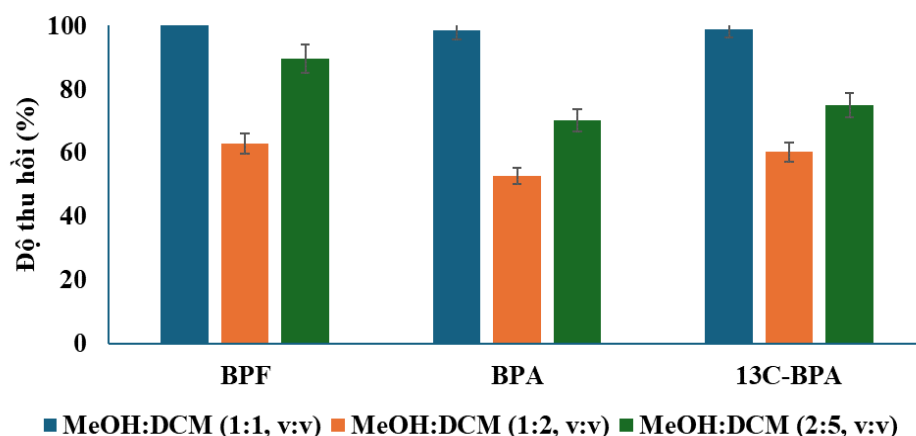
Hình 3.9. Quy trình xử lý mẫu phân tích paraben

3.2.2.2. Phân tích bisphenol

Kết quả khảo sát dung môi chiết: Chiết mẫu trắng đã thêm 50 ng/mL chuẩn NS và 200 ng/mL ¹³C-BPA ở các tỉ lệ dung môi khác nhau là MeOH:DCM = (1:1, 1:2, 2:5, v:v) (100%), MeOH:H₂O (1:2 và 2:5, v:v).

Bảng 3.15. Độ thu hồi BPA và BPF ứng với các tỉ lệ dung môi chiết (%)

NS	MeOH:DCM (1:1, v:v)	MeOH:DCM (1:2, v:v)	MeOH:DCM (2:5, v:v)	LS	MeOH:DCM (1:1, v:v)	MeOH:DCM (1:2, v:v)	MeOH:DCM (2:5, v:v)
BPF	107	62,8	89,5	¹³ C-	99,0	60,2	75,0
BPA	98,4	52,7	70,1	BPA			



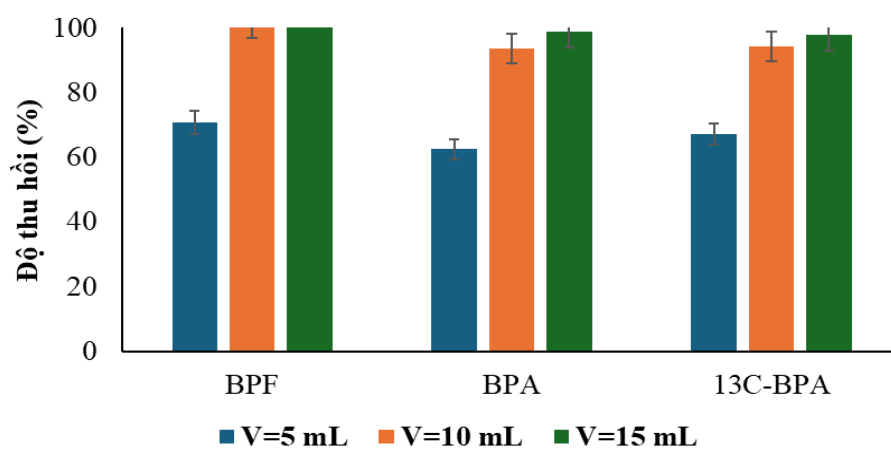
Hình 3.10. Kết quả khảo sát dung môi chiết BPA, BPF

Kết quả ở Bảng 3.15 và Hình 3.10 cho thấy độ thu hồi của BPA (98,4%) và BPF (107%) cao nhất khi chiết trong MeOH:H₂O=(1:1, v:v) thấp hơn khi chiết trong MeOH:H₂O=(1:2 và 2:5, v:v). Do đó, MeOH:DCM 1:1 (v/v) được lựa chọn để chiết BPA và BPF khỏi nền mẫu.

Kết quả khảo sát thể tích dung môi rửa giải: Với dung môi chiết là MeOH:DCM (1:1, v:v), tiến hành chiết mẫu trắng để thu được dịch chiết rồi khảo sát thể tích MeOH rửa giải các bisphenol ở các mức 5, 10, và 15 mL.

Bảng 3.16. Độ thu hồi BPA và BPF tương ứng với các thể tích rửa giải (%)

NS	V=5 mL	V=10 mL	V=15 mL	LS	V=5 mL	V=10 mL	V=15 mL
BPF	70,8	102	112	¹³ C-BPA	67,1	94,2	97,9
BPA	62,4	93,6	98,7				



Hình 3.11. Kết quả khảo sát thể tích dung môi rửa giải BPA và BPF

Kết quả thu được khi rửa giải 5 mL thì độ thu hồi của BPF, BPA lần lượt là 70,8%, 62,4% cho thấy các chất này chưa được rửa giải ra khỏi cột SPE hoàn toàn. Khi tăng lên thể tích MeOH rửa giải lên 15 mL thì độ thu hồi cao hơn hẳn (BPF, BPA lần lượt là 112%, 98,7%). Cũng giống như nhóm paraben việc rửa giải 15 mL dung môi thì khá tốn và làm tốn thời gian cô cạn dung môi. Do đó, lựa chọn thể tích dung môi rửa giải ở 10 mL có độ thu hồi hai BPF và BPA khá tốt là 102%, 93,6%, tiết kiệm dung môi và quá trình cô cạn cũng dễ dàng hơn.

Từ kết quả khảo sát trên, quy trình xử lý mẫu tối ưu phân tích bisphenol trong các nền mẫu rắn (bụi lắng, bụi mịn, trầm tích) và mẫu nước như sau:

Chiết mẫu:

Mẫu bụi lắng: Cân 250 mg;

Mẫu bụi mịn: Cắt nhỏ ½ giấy lọc;

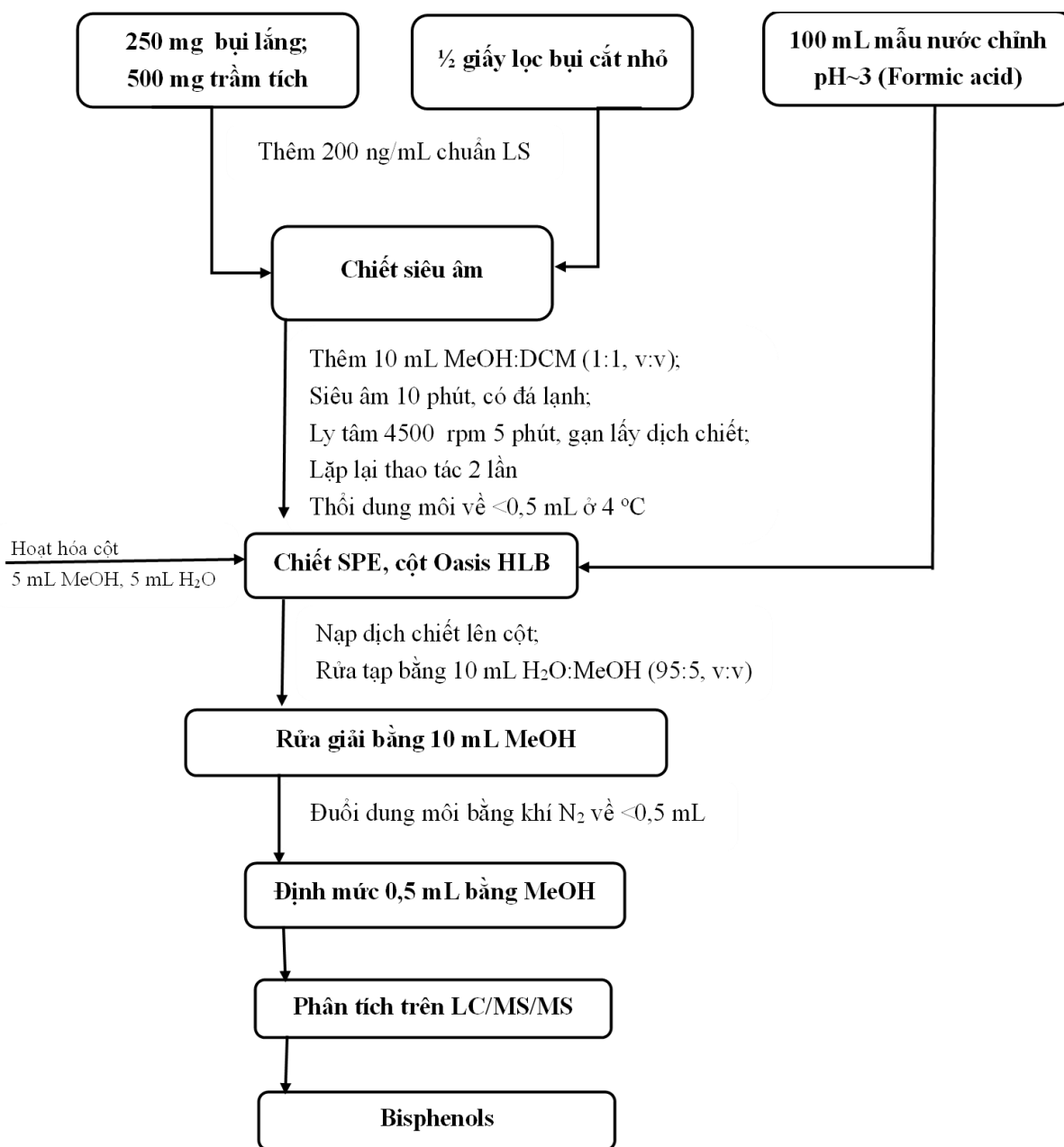
Mẫu trầm tích: cân 500 mg;

Mẫu nước: lấy 100 mL nước chỉnh pH~3 bằng formic acid

Các mẫu dạng rắn đều được cân vào ống nghiệm thủy tinh, thêm 200 ng/mL LS và để yên trong 30 phút tạo cân bằng giữa các pha. Mẫu được chiết bằng phương pháp siêu âm với 10 mL MeOH:DCM (1:1, v:v) trong 10 phút có đá lạnh để hạn chế sự bay hơi của chất phân tích, sau đó đem ly tâm ở 4 °C với tốc độ 4500 vòng/phút trong 5 phút và gạn lấy dịch chiết sang ống nghiệm mới. Thao tác chiết được lặp lại 2 lần. Toàn bộ dịch chiết đem gộp lại, cô đặc dưới dòng khí N₂ ở 4 °C về <0,5 mL và tiến hành làm sạch trên cột SPE. Mẫu nước được thêm 200 ng/mL LS, để yên trong 30 phút tạo cân bằng giữa các pha rồi chuyển sang bước chiết kết hợp làm sạch trên cột SPE.

Làm sạch mẫu: Cột SPE (Oasis HLB, Water) được hoạt hóa lần lượt với 5 mL MeOH và 5 mL nước deion trước khi nạp mẫu lên cột. Mẫu nước được nạp qua cột và để chảy qua cột nhờ trọng lực. Các chất không mong muốn được loại bỏ bằng 10 mL H₂O:MeOH (95:5, v:v). Sau đó, các bisphenol được rửa giải với 10 mL MeOH rồi làm giàu bằng cách thổi N₂ dung dịch rửa giải ở 4 °C về chính xác 0,5 mL. Mẫu được lọc qua màng lọc có kích thước 0,45 µm để loại bỏ các hạt lơ lửng, chuyển

vào lọ đựng mẫu sắc ký và phân tích trên thiết bị HPLC/MS/MS.



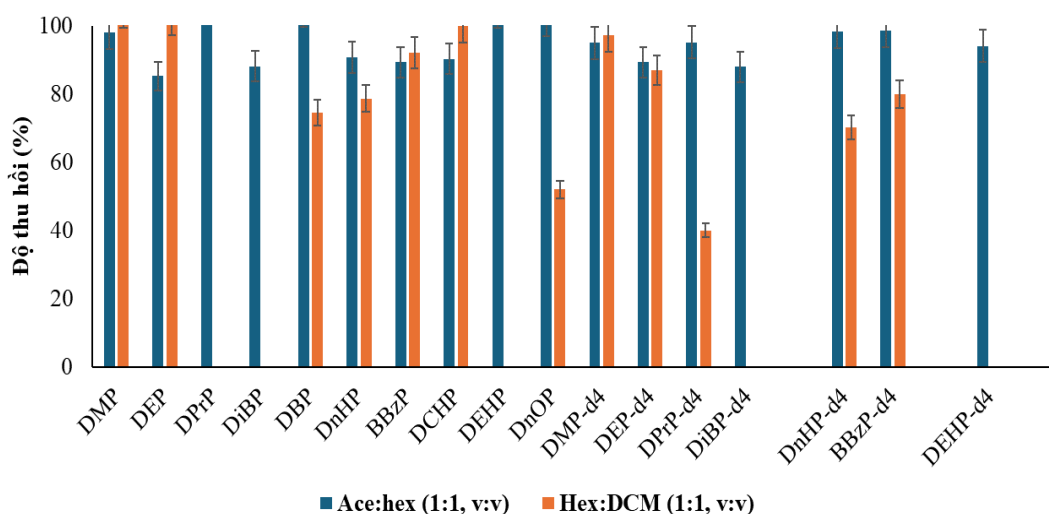
Hình 3.12. Quy trình xử lý mẫu phân tích bisphenol

3.2.2.3. Phân tích phthalate

Với cột SPE là cột C₁₈, tiến hành khảo sát thay đổi tỉ lệ dung môi chiết bao gồm: acetone:hexane=1:1 (v:v), hexane:DCM=1:1, (v:v). Kết quả cho thấy chiết bằng dung môi hexane:acetone (1:1, v:v) cho độ thu hồi dao động trong khoảng từ 85,2–109%, trong khi dung môi hexane:DCM (1:1, v:v) có một số chất bị mất trong quá trình thí nghiệm.

Bảng 3.17. Kết quả độ thu hồi khảo sát dung môi chiết phthalate (%)

NS	Ace:hex (1:1, v:v)	Hex:DCM (1:1, v:v)	LS	Ace:hex (1:1, v:v)	Hex:DCM (1:1, v:v)
DMP	98,1	105	DMP- <i>d</i> ₄	95,0	97,1
DEP	85,2	102	DEP- <i>d</i> ₄	89,3	87,0
DPrP	109	-	DPrP- <i>d</i> ₄	95,1	40,1
DiBP	88,1	-	DiBP- <i>d</i> ₄	87,9	-
DBP	105	74,5			
DnHP	90,7	78,6	DnHP- <i>d</i> ₄	98,3	70,1
BzBP	89,3	92,0	BzBP- <i>d</i> ₄	98,5	80,0
DCHP	90,3	100			
DEHP	105	-	DEHP- <i>d</i> ₄	94,1	-
DnOP	102	52,0			



Hình 3.13. Kết quả khảo sát lựa chọn dung môi phân tích phthalate

Từ các kết quả khảo sát trên, luận án đưa ra quy trình xử lý mẫu tối ưu đối với phân tích phthalate trong các nền mẫu rắn (bụi lắng, bụi mịn, trầm tích) và mẫu nước như sau:

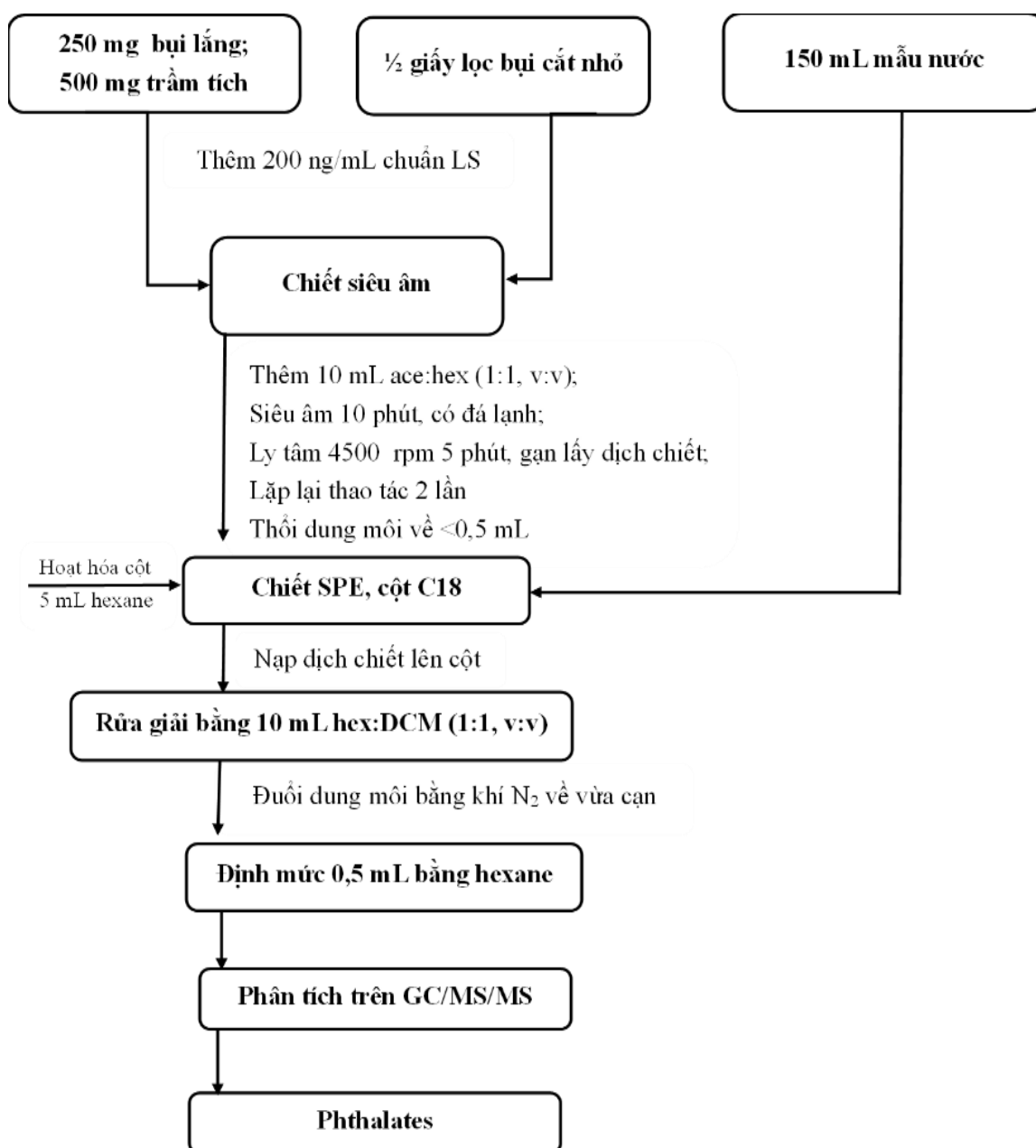
Chiết mẫu:

Mẫu bụi lắng: Cân 250 mg;

Mẫu bụi mịn: Cắt nhỏ ½ giấy lọc;

Mẫu trầm tích: cân 500 mg;

Mẫu nước: lấy 150 mL nước



Hình 3.14. Quy trình xử lý mẫu phân tích phthalate

Các mẫu dạng rắn đều được cân vào ống nghiệm thủy tinh, thêm 200 ng/mL LS và để yên trong 30 phút tạo cân bằng giữa các pha. Mẫu được chiết bằng phương pháp siêu âm với 10 mL hexane:acetone=1:1 (v:v) trong 10 phút có đá lạnh để hạn chế sự bay hơi của chất phân tích, sau đó đem ly tâm ở 4 °C với tốc độ 4500 vòng/phút trong 5 phút và gạn lấy dịch chiết sang ống nghiệm mới. Thao tác chiết

được lặp lại 2 lần. Toàn bộ dịch chiết đem gộp lại, cô đặc dưới dòng khí N₂ về <0,5 mL và tiến hành làm sạch trên cột SPE. Mẫu nước được thêm 200 ng/mL LS, để yên trong 30 phút tạo cân bằng giữa các pha rồi chuyển sang bước chiết kết hợp làm sạch trên cột SPE.

Làm sạch mẫu: Cột SPE (Bond elut LRC-C₁₈, Agilent) được hoạt hóa với 5 mL hexane trước khi nạp mẫu lên cột. Mẫu nước được nạp qua cột và để chảy qua cột nhờ trọng lực. Sau đó, các phthalate được rửa giải với 10 mL hexane:DCM=1:1 (v:v) rồi làm giàu bằng cách thổi N₂ dung dịch rửa giải ở 4 °C về chính xác 0,5 mL. Mẫu được ly tâm ở 4 °C với tốc độ 4500 vòng/phút trong 5 phút để loại bỏ các hạt lơ lửng, chuyển vào lọ đựng mẫu sắc ký và phân tích trên thiết bị GC/MS/MS TSQ9000.

3.3. XÁC NHẬN GIÁ TRỊ SỬ DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

Sau khi lựa chọn được điều kiện xử lý mẫu tối ưu, tiến hành xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích từng nhóm chất trong các nền mẫu thông qua đánh giá các thông số: độ thu hồi, độ lặp lại, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp (MDL, MQL).

3.3.1. Phương pháp phân tích paraben trong mẫu bụi, nước và trầm tích

Giới hạn phát hiện (MDL), giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp: Mẫu trắng thêm chuẩn nồng độ 10 ng/mL được làm thí nghiệm lặp 10 lần và phân tích trên thiết bị UHPLC/MS/MS ở các điều kiện đã tối ưu. Tín hiệu pic được nhận diện khi cho tỉ lệ tín hiệu/nhiều nền ≥ 3 ($S/N \geq 3$). MDL dao động trong khoảng từ 0,50–1,3 ng/g; 0,04–0,27 ng/L; 0,43–1,3 ng/g lần lượt tương ứng với mẫu bụi, mẫu nước và mẫu trầm tích mặt (Bảng 3.18). Có thể thấy, độ nhạy của phương pháp đủ để đáp ứng phân tích các paraben trong mẫu ở mức hàm lượng vết (ppb).

Độ thu hồi (Re, %): Để đánh giá độ thu hồi, các mẫu trắng được thêm chuẩn ở 2 mức nồng độ 10 ng/mL và 50 ng/mL và làm thí nghiệm lặp 10 lần. Kết quả trình bày ở Bảng 3.18 cho thấy, ở mức thêm chuẩn nồng độ 10 ng/mL, độ thu hồi của các paraben dao động từ 73,5±5,6–87,5±5,8%; 71,2±8,2–89,2±5,4%; 74,6±5,0%–106,3±6,4% lần lượt tương ứng với mẫu bụi, nước và trầm tích; ở mức thêm chuẩn

nồng độ 50 ng/mL, độ thu hồi của các paraben dao động từ $76\pm 4,5$ – $98\pm 5,3\%$; $75,9\pm 7,0$ – $106,3\pm 4,5\%$; $81,9\pm 5,6$ – $97,1\pm 3,2\%$ lần lượt tương ứng với mẫu bụi, nước và trầm tích và đều nằm trong khoảng chấp nhận được theo quy định của AOAC (Phụ lục 6) [9]. Mặt khác, lượng mẫu chiết trong luận án thấp hơn nhiều so với phương pháp chiết truyền thống như Soxhlet (với mẫu rắn) và chiết lỏng-lỏng (với mẫu nước) nhờ áp dụng các kỹ thuật chiết nhanh, hiện đại mà vẫn cho kết quả tin cậy.

3.3.2. Phương pháp phân tích bisphenol trong mẫu bụi, nước, trầm tích

Giới hạn phát hiện (MDL), giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp: Mẫu trắng thêm chuẩn nồng độ 10 ng/mL được làm thí nghiệm lặp 10 lần và phân tích trên thiết bị HPLC/MS/MS ở các điều kiện đã tối ưu. MDL dao động trong khoảng từ 4,0–5,0 ng/g; 0,5–1,0 ng/L; 2,0–3,0 ng/g lần lượt tương ứng với mẫu bụi, nước và trầm tích. Có thể thấy, độ nhạy của phương pháp đủ để đáp ứng phân tích BPA và các chất tương tự BPA trong mẫu ở mức hàm lượng vết (ppb).

Độ thu hồi (Re, %): tương tự như paraben, các mẫu trắng được thêm chuẩn ở 2 mức nồng độ 10 ng/mL và 50 ng/mL và làm thí nghiệm lặp 10 lần. Bảng 3.19 cho thấy, ở mức thêm chuẩn nồng độ 10 ng/mL, độ thu hồi dao động từ $78,4\pm 10,5$ – $79,1\pm 9,8\%$; $78,9\pm 7,3$ – $83,5\pm 6,4\%$; $82,1\pm 5,6$ – $89,2\pm 5,0\%$ lần lượt tương ứng với mẫu bụi, nước và trầm tích; ở mức thêm chuẩn nồng độ 50 ng/mL, độ thu hồi dao động từ $80,4\pm 4,0$ – $93,8\pm 5,1\%$; $88,4\pm 6,7$ – $90,2\pm 5,4\%$; $91,0\pm 5,4$ – $92,3\pm 4,5\%$ lần lượt tương ứng với mẫu bụi, nước và trầm tích và đều nằm trong khoảng chấp nhận được theo quy định của AOAC (Phụ lục 6) [9]. Mặt khác, lượng mẫu chiết trong luận án thấp hơn nhiều so với phương pháp chiết truyền thống như Soxhlet (với mẫu rắn) và chiết lỏng-lỏng (với mẫu nước) nhờ áp dụng các kỹ thuật chiết nhanh, hiện đại mà vẫn cho kết quả tin cậy.

Bảng 3.18. Kết quả XNGTSD của PP phân tích paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu bụi, nước, trầm tích

Paraben	Độ thu hồi (%)						MDL			MQL		
	Mẫu bụi		Mẫu nước		Mẫu trầm tích		Mẫu bụi (ng/g)	Mẫu nước (ng/L)	Mẫu trầm tích (ng/g)	Mẫu bụi (ng/g)	Mẫu nước (ng/L)	Mẫu trầm tích (ng/g)
	Thêm chuẩn	Thêm chuẩn	Thêm	Thêm chuẩn	Thêm chuẩn	Thêm chuẩn						
	10 ng/mL	50 ng/mL	chuẩn 10 ng/mL	50 ng/mL	10 ng/mL	50 ng/mL						
¹³ C ₆ -MeP	-	91,2±4,1	-	79,5±6,4	-	83,7±5,6	-	-	-	-	-	-
MeP	86,5±5,2	96±4,7	88,1±4,0	91,4±3,5	80,7±6,1	81,9±5,6	0,40	0,06	0,43	1,2	0,18	1,29
EtP	82,5±6,9	90±6,0	75,7±5,1	83,4±3,9	74,6±5,0	88,9±4,5	0,58	0,04	0,51	1,74	0,12	1,53
PrP	81,2±6,0	89±5,1	71,3±5,6	81,6±4,4	87,0±4,5	90,1±3,4	2,03	0,08	1,0	6,09	0,24	3
iPrP	75,6±5,7	80±5,6	86,5±6,5	100,1±5,3	101±5,3	87,3±4,6	3,03	0,09	0,72	9,09	0,27	2,16
¹³ C ₆ -BuP	-	88,4±6,8	-	89,5±6,3	-	94,4±3,7	-	-	-	-	-	-
BuP	76,0±9,1	88±8,7	71,2±8,2	75,9±7,0	106,3±6,4	92,0±5,1	2,49	0,27	1,3	7,47	0,81	3,9
BzP	87,5±5,8	98±5,3	89,2±5,4	106,3±4,5	89,2±6,7	89,9±6,7	0,59	0,12	0,5	1,77	0,36	1,5
HepP	73,5±5,6	76±4,5	73,8±8,8	88,3±6,0	79,7±4,8	97,1±3,2	0,56	0,12	0,7	1,68	0,36	2,1
¹³ C-BPA	-	89,9±4,9	-	91,5±4,1	-	95,6±3,1	-	-	-	-	-	-
BPF	79,1±9,8	93,8±5,1	78,9±7,3	88,4±6,7	82,1±5,6	91,0±5,4	4,0	0,5	3,0	12,0	1,5	9,0
BPA	78,4±10,5	80,4±4,0	83,5±6,4	90,2±5,4	89,2±5,0	92,3±4,5	5,0	1,0	2,0	15,0	2,9	5,9
DMP- <i>d</i> ₄	-	86,5±7,1	-	83,4±5,7	-	85,7±5,2	-	-	-	-	-	-
DMP	73,9±5,6	79,1±5,0	85,1±5,9	85,6±4,8	84,3±16,5	85,5±6,1	1,0	1,3	2,0	3,0	3,9	6,0

Paraben	Độ thu hồi (%)						MDL			MQL		
	Mẫu bụi		Mẫu nước		Mẫu trầm tích		Mẫu bụi (ng/g)	Mẫu nước (ng/L)	Mẫu trầm tích (ng/g)	Mẫu bụi (ng/g)	Mẫu nước (ng/L)	Mẫu trầm tích (ng/g)
	Thêm chuẩn	Thêm chuẩn	Thêm	Thêm chuẩn	Thêm chuẩn	Thêm chuẩn						
	10 ng/mL	50 ng/mL	chuẩn 10 ng/mL	50 ng/mL	10 ng/mL	50 ng/mL						
DEP- <i>d</i> ₄	-	84,3±4,5	-	90,1±5,4	-	94,2±3,5	-	-	-	-	-	-
DEP	81,7±4,5	82,4±3,4	94,3±6,2	89,6±5,1	78,1±12,0	98,7±2,0	1,0	0,50	2,0	3,0	1,5	6,0
DPrP- <i>d</i> ₄	-	89,9±4,1	-	85,5±4,2	-	86,0±5,1	-	-	-	-	-	-
DPrP	85,2±5,0	80,2±2,5	80,4±4,7	81,1±3,2	104±9,5	94,4±3,7	1,0	0,50	2,0	3,0	1,5	6,0
DiBP- <i>d</i> ₄	-	90,1±5,0	-	87,7±5,2	-	88,9±5,3	-	-	-	-	-	-
DiBP	105±6,1	90,1±3,9	87,5±6,0	88,3±6,1	99,7±14,7	89,9±4,8	10	0,50	1,0	3,0	1,5	3,0
DBP	81,2±3,4	103±2,5	78,2±5,1	87,2±4,4	90,5±12,5	101±5,2	10	0,50	2,0	3,0	1,5	6,0
DnHP- <i>d</i> ₄	-	92,3±5,7	-	87,0±6,5	-	88,9±5,6	-	-	-	-	-	-
DnHP	77,3±5,3	114±4,7	80,1±6,5	83,5±6,7	95,4±12,4	90,5±4,4	5,0	1,0	2,0	15	3,0	6,0
BBzP	78,2±5,4	89,5±4,5	82,1±7,1	80,1±7,0	88,4±7,5	95,6±2,3	5,0	0,75	2,0	15	2,2	6,0
DCHP	84,4±6,7	82,0±5,4	88,4±6,3	93,2±5,5	95,6±13,5	104±3,0	5,0	1,3	2,0	15	3,9	6,0
DEHP- <i>d</i> ₄	-	86,7±4,4	-	95,7±4,1	-	90,4±3,6	-	-	-	-	-	-
DEHP	103±5,9	83,3±3,0	81,9±4,0	84,6±2,7	102±10	95,0±5,0	20	0,75	1,0	60	2,2	3,0
DnOP	106±5,0	91,0±4,9	82,8±6,5	80,8±4,1	89,8±9,4	95,5±6,0	5,0	1,3	2,0	15	3,9	6,0

3.3.3. Phương pháp phân tích phthalate trong mẫu bụi, nước và trầm tích

Giới hạn phát hiện (MDL), giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp: mẫu trắng thêm chuẩn nồng độ 10 ng/mL được làm thí nghiệm lặp 10 lần và phân tích trên thiết bị GC/MS/MS ở các điều kiện đã tối ưu. MDL dao động trong khoảng từ 1,0–20 ng/g, 0,5–1,3 ng/L; 1,0–2,0 ng/g lần lượt đối với mẫu bụi, nước, trầm tích (Bảng 3.20). Có thể thấy, độ nhạy của phương pháp đủ để đáp ứng phân tích các phthalate trong mẫu ở mức hàm lượng vết (ppb).

Độ thu hồi (Re, %): các mẫu trắng được thêm chuẩn ở 2 mức nồng độ 10 ng/mL và 50 ng/mL và làm thí nghiệm lặp 10 lần. Kết quả cho thấy, ở mức thêm chuẩn nồng độ 10 ng/mL, độ thu hồi của 10 phthalate dao động từ 73,9±5,6–106±5,0%; 78,2±5,1–94,3±6,2%; 78,1±12,0–104±9,5% lần lượt tương ứng với mẫu bụi, nước và trầm tích; ở mức thêm chuẩn nồng độ 50 ng/mL, độ thu hồi của 10 phthalate dao động từ 79,1±5,0–114±4,7%; 81,1±3,2–93,2±5,5%; 85,5±6,1–104±3,0% lần lượt tương ứng với mẫu bụi, mẫu nước và mẫu trầm tích mặt (Bảng 3.20) và đều nằm trong khoảng chấp nhận được theo quy định của AOAC (Phụ lục 6) [9]. Mặt khác, lượng mẫu chiết trong luận án thấp hơn nhiều so với phương pháp chiết truyền thống như Soxhlet (với mẫu rắn) và chiết lỏng-lỏng (với mẫu nước) nhờ áp dụng các kỹ thuật chiết nhanh, hiện đại mà vẫn cho kết quả tin cậy.

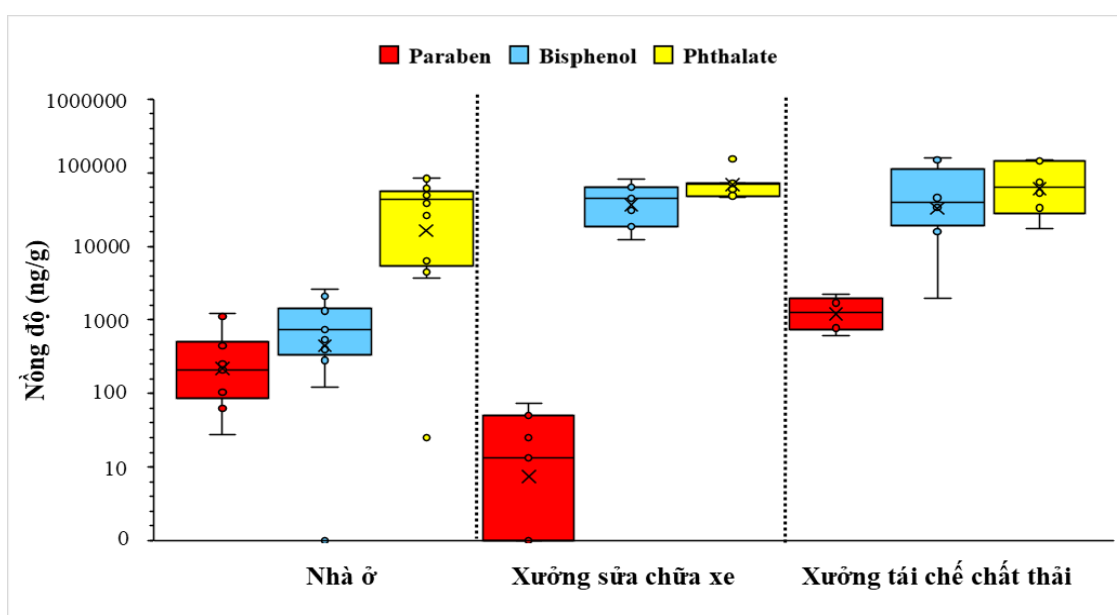
3.4. Ô NHIỄM PARABEN, BISPENOL, PHTHALATE TRONG MẪU BỤI

3.4.1. Ô nhiễm paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu bụi lắng

3.4.1.1. Nồng độ và phân bố các chất trong mẫu bụi lắng

Nhìn chung, hàm lượng paraben, bisphenol, phthalate phân tích trong các mẫu bụi lắng thu ở xưởng tái chế chất thải đều cao hơn nhà ở và xưởng sửa chữa xe. Ở mẫu bụi trong nhà, tổng hàm lượng paraben trong khoảng 13,5–1319 ng/g (trung bình/trung vị: 371/278 ng/g) thấp hơn nghiên cứu đã công bố ở Hà Nội năm 2021 (<MQL–1650 ng/g; trung bình/trung vị: 403/285 ng/g [83], Nanjiang, Trung Quốc. (13,1–4220 ng/g) [42]. Trong báo cáo khác tại Mỹ, hàm lượng tổng 5 paraben ghi nhận khi phân tích 80 mẫu bụi trong nhà dao động từ 140–39090 ng/g (trung vị: 3490 ng/g) [15]. Điều này cho thấy paraben dễ dàng được tìm thấy trong mẫu bụi

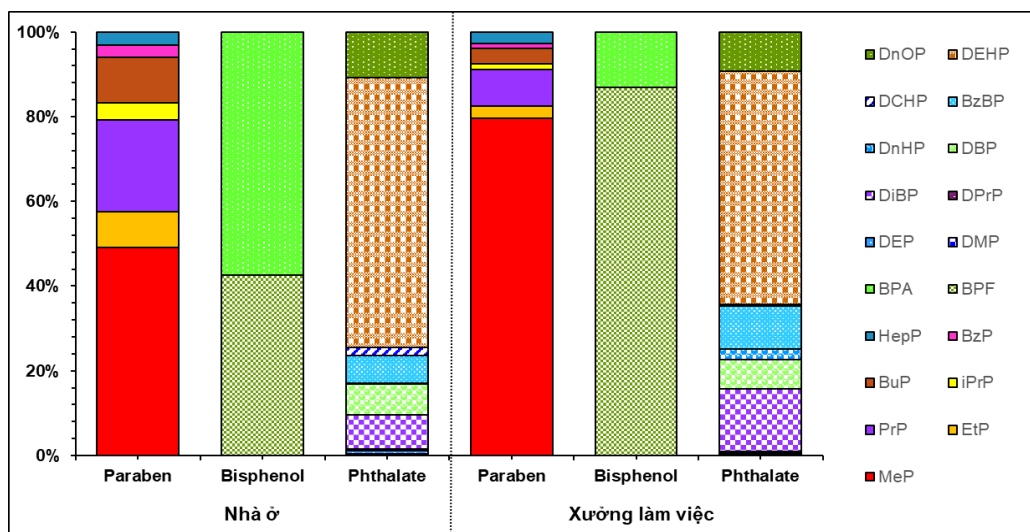
trong nhà bởi tính chất đặc trưng và được sử dụng nhiều trong các sản phẩm hàng ngày. Ngược lại, cả tần suất và hàm lượng paraben phát hiện trong xương sữa chữa xe tương đối thấp, tần suất <57% và nồng độ từ <MQL–73,2 ng/g (trung bình/trung vị: 23,1/46,1 ng/g) cho thấy hầu như không có nguồn phát sinh paraben tại xương sữa chữa xe. Tại xưởng tái chế chất thải với nguồn rác thải sinh hoạt đa dạng, hoạt động tiêu hủy, tái chế tạo ra lượng bụi lớn và đặc tính dễ hấp phụ do khả năng bay hơi/bán bay hơi của paraben nên hầu hết các mẫu bụi ở đây đều phát hiện chất này.



Hình 3.15. Nồng độ paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu bụi lắng

Tổng nồng độ paraben trong xưởng tái chế chất thải dao động từ 538–2357 ng/g (trung bình/trung vị: 1357/1330 ng/g). Trong 7 hợp chất paraben nghiên cứu, MeP được phát hiện ở tất cả mẫu bụi trong nhà và xưởng tái chế chất thải với nồng độ trung bình/trung vị lần lượt là 182/106 ng/g (13,5–639 ng/g) và 1081/1042 ng/g (456–1905 ng/g). Chỉ có 57% mẫu tại xưởng sửa chữa xe phát hiện sự có mặt của MeP với nồng độ dao động <MQL–56,3 ng/g (trung bình/trung vị: 18,5/30 ng/g). PrP là hợp chất phổ biến thứ hai trong số các paraben nghiên cứu, với tần suất phát hiện là 100% trong mẫu bụi thu ở xưởng tái chế (nồng độ: 30,9–178 ng/g; trung bình/trung vị: 117/132 ng/g), 92% mẫu bụi trong nhà (nồng độ: <MQL–310 ng/g; trung bình/trung vị: 80,4/41,4 ng/g) và trong xưởng sửa chữa xe (nồng độ: <MQL–16,9 ng/g; trung bình/trung vị: 4,59/16,1 ng/g). Điều này chứng minh tính thông

dụng của MeP và PrP hơn các hợp chất paraben khác.



Hình 3.16. Phân bố nồng độ paraben, bisphenol, phthalate trong bụi lắng

BPF và BPA được phát hiện trong tất cả các mẫu bụi lắng thu thập với tổng hàm lượng giảm dần theo thứ tự: ở xưởng tái chế chất thải (1983–159582 ng/g; trung bình/trung vị: 67958/39808 ng/g) > xưởng sửa chữa xe (12166–82497 ng/g; trung bình/trung vị: 43715/45508 ng/g) > nhà ở (123–3269 ng/g; trung bình/trung vị: 922/666 ng/g). Với mẫu bụi trong nhà, tần suất phát hiện BPF và BPA lần lượt là 92% và 85%. Trên thực tế, không có nhiều nguồn phát sinh bisphenol từ vật dụng sinh hoạt cũng như ít có khả năng chúng ít bị tác động nhiệt, vật lý để phát sinh vào bụi. BPF cũng đang dần trở thành hóa chất thay thế cho BPA trong các sản phẩm nhựa phục vụ cuộc sống hàng ngày. Một nghiên cứu được thu 49 mẫu bụi trong nhà ở Hàn Quốc cũng cho kết quả về sự chênh lệch đáng kể về nồng độ phát hiện BPF và BPA với nồng độ BPF (<MQL–1,2 µg/g; trung bình: 0,102 µg/g) và BPA (0,86–9,3 µg/g; trung bình: 3,0 µg/g) [47]. Tuy nhiên nồng độ BPA trong nghiên cứu này vẫn ở mức cao có thể do quá trình chuyển đổi BPA bằng BPF ở Việt Nam chậm hơn ở Hàn Quốc. Ở xưởng sửa chữa xe, bisphenol có thể bắt nguồn từ vật liệu chống cháy bằng nhựa epoxy trong ô-tô được gia công cũng như tiêu hủy tại đây sinh ra bụi hoặc đây à khu vực thường xuyên sử dụng sơn dưới dạng phun sương nên việc tái tạo bụi từ các sản phẩm này dễ xảy ra. Ở các khu vực xưởng tái chế chất thải, hàm lượng trung bình/trung vị của BPF và BPA ở môi trường này phát

hiện lần lượt là 66849/38958 ng/g (1864–156326 ng/g) và 1109/850 ng/g (119–3256 ng/g). Hiện nay, có rất ít báo cáo về bisphenol trong bụi tại môi trường này nhưng với sự đa dạng của vật liệu, cùng với đặc tính dễ bay hơi và liên kết với các vật chất nên chúng dễ dàng bị phát tán vào môi trường. Vì vậy, cần xem xét sự ô nhiễm các hợp chất này tại đây để đánh giá và ngăn chặn ô nhiễm ra các khu vực khác cũng như ảnh hưởng tới sức khỏe con người.

Tổng nồng độ phthalate phát hiện trong các mẫu bụi lắng giảm dần theo thứ tự khu vực xưởng tái chế chất thải (16890–199122 ng/g; trung bình/trung vị: 78733/51129 ng/g) > xưởng sửa chữa xe (37973–167780 ng/g; trung bình/trung vị: 74874/59936 ng/g) > nhà ở (2294–113397 ng/g; trung bình/trung vị: 40581/35197 ng/g). Ở nơi làm việc, ô nhiễm phthalate trong nghiên cứu này cao hơn khoảng 2–9 lần ở các khu vực làm việc khác ở miền Bắc Việt Nam công bố năm 2016 như cửa hàng, siêu thị (8030–106000 ng/g; trung bình/trung vị: 40200/32700 ng/g); phòng thí nghiệm (421–53300 ng/g; trung bình/trung vị: 27800/22200 ng/g); văn phòng (4500–17000 ng/g; trung bình/trung vị: 8280/5370 ng/g) [82] nhưng vẫn thấp hơn đáng kể so với xưởng sửa chữa rác thải điện tử ở Thái Lan (86000–790000 ng/g; trung vị: 600000 ng/g) [58]; xưởng sản xuất điện tử ở Hồng-Kong (378000–1810000 ng/g) [36], xưởng tái chế chất thải điện tử ở Trung Quốc (170000–5300000 ng/g; trung vị: 140000 ng/g) [16]. Nồng độ DEHP chiếm 55,1% và đóng góp tỉ lệ cao nhất trong nhóm phthalate (11135–93275 ng/g; trung bình/trung vị: 42224/33923 ng/g), theo sau là DBP (1775–45572 ng/g; trung bình/trung vị: 11244/5648 ng/g), chiếm 14,7%. Các chất DMP, DEP, DPrP, DCHP phát hiện ở nồng độ không đáng kể với tổng nồng độ chiếm < 2% nồng độ phthalate. Thông tin về ô nhiễm phthalate trong bụi ở nơi làm việc còn tương đối hạn chế so với các chất ô nhiễm khác như PAH, PCB, tuy nhiên, những số liệu này phần nào phản ánh các sản phẩm chứa phthalate được áp dụng ở Việt Nam ở mức độ thấp hơn các quốc gia khác. So với các nghiên cứu về bụi trong nhà ở nhà riêng, nồng độ phthalate trong nghiên cứu này tăng nhẹ so với nghiên cứu thực hiện tại các tỉnh thành miền Bắc năm 2016 (3440–79300 ng/g; trung bình/trung vị: 26800/22600 ng/g) [82] và thấp

hơn rất nhiều so với các nước khác, như ở Thái Lan (753–13810 $\mu\text{g/g}$) [63], Hàn Quốc (175–4491 $\mu\text{g/g}$; trung bình/trung vị: 1825/1550 $\mu\text{g/g}$) [38], Trung Quốc (181–9240 $\mu\text{g/g}$) [36]. Một số phthalate có đóng góp nồng độ cao như: DEHP (2050–55900 ng/g; trung bình/trung vị: 25879/7900 ng/g) chiếm 63,8%; theo sau là DBP (103–11200 ng/g; trung bình/trung vị: 3276/1826 ng/g) chiếm 8%, các hợp chất DnOP, BBzP, DiBP chiếm khoảng 5–7%. Có thể thấy rằng, DEHP và DBP là các phthalate chính gây ô nhiễm trong bụi lắng, điều này tương tự với một công bố về phthalate trong bụi trên thế giới, với DEHP và DBP được chứng minh là các hợp chất đóng góp tới 65% và 28% trong tổng số 6 phthalate (DMP, DEP, DBP, BBzP, DEHP, DnOP) [38]. Nghiên cứu của nhóm tác giả Li và cộng sự về sự ô nhiễm phthalate trong các mẫu bụi trong nhà ở 2762 địa điểm ở Trung Quốc từ năm 2007–2019 cũng cho thấy sự đóng góp của từng cấu tử giảm dần theo thứ tự DEHP > DBP > DiBP > DMP > DEP > DiBP [44]. Lý giải về điều này, phthalate là các hợp chất hữu cơ bán bay hơi nên tồn tại giữa các pha khí, hạt lơ lửng và bụi lắng. Khi đó, các hợp chất có khối lượng phân tử cao như DEHP có khả năng hấp phụ cao hơn ở pha hạt [38, 49]. Hơn nữa, khoảng 80% lượng phthalate được sản xuất và sử dụng làm chất hóa dẻo trong ngành công nghiệp polymer [59] và khoảng 50% chất hóa dẻo trên thị trường đều có sự đóng góp của DEHP trong thành phần [38]. Do đó, chất này được tìm thấy dễ dàng với hàm lượng cao trong bụi trong nhà và trong các vi môi trường khác. Đáng chú ý, một nghiên cứu công bố năm 2021 đã chỉ ra sự đóng góp lớn của hợp chất diisononyl phthalate (DiNP) trong mẫu bụi lắng thu tại các xưởng tái chế chất thải điện tử ở Trung Quốc (66%) và trong nhà ở (15–18%). Do đó, các nghiên cứu sau này để mở rộng danh sách các hợp chất sẽ được triển khai để cung cấp thông tin toàn diện hơn nồng độ cũng như đặc tính ô nhiễm của các hợp chất này [16].

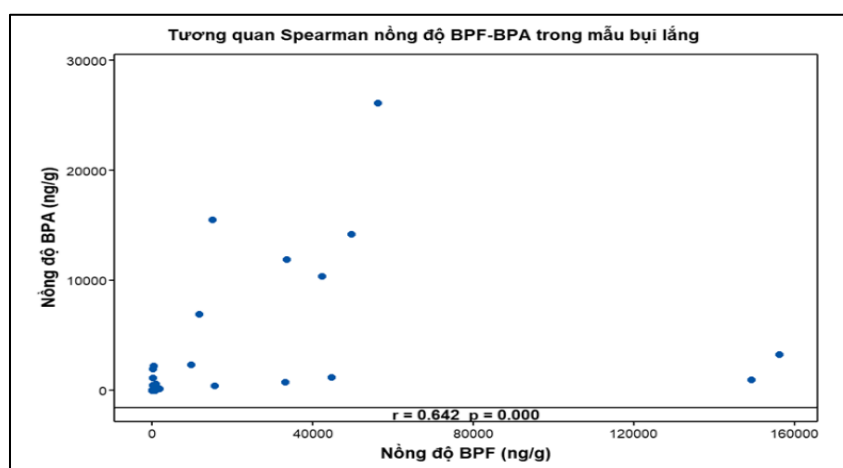
3.4.1.2. Đặc trưng ô nhiễm của paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu bụi lắng

Để đánh giá mối tương quan của nồng độ từng cặp chất paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu, phân tích tương quan Spearman được sử dụng cho các tập dữ liệu.

Bảng 3.19 ghi nhận 14 cặp paraben có tương quan dương cao về nồng độ với $p < 0,05$ và $r > 0,7$ chứng tỏ các paraben cùng có nguồn phát thải tương tự nhau ở trong bụi, có thể giải thích là do các paraben thường được sử dụng kết hợp để cải thiện khả năng kháng khuẩn của các sản phẩm thương mại và có khả năng phát tán ra bên ngoài tương đối giống nhau [15, 42]. Đáng chú ý, *iPrP* là hợp chất ít có tương quan dương nhất với các chất còn lại, điều này có thể do chất này đã bị cấm sử dụng trong các sản phẩm mỹ phẩm lưu hành ở Việt Nam. Thực tế cho thấy, paraben có mặt trong các mẫu bụi trong nhà thường được phát tán từ các sản phẩm chăm sóc cá nhân, mỹ phẩm, dược phẩm điển hình như các loại sản phẩm dạng xịt (xịt khoáng, xịt vuốt tóc, xịt phòng...) mà có chứa paraben trong công thức chế tạo. Ngoài ra, các loại mỹ phẩm, sản phẩm gia dụng như dầu rửa bát, kem đánh răng, dầu gội sau khi được sử dụng có thể theo luồng khí phát tán hoặc hòa tan vào nước, bốc hơi, hấp phụ vào bụi. Trong các xưởng tái chế chất thải, nguồn gốc paraben có thể từ các sản phẩm dư thừa trong rác thải nhựa và được gia nhiệt, tác động vật lý đến liên kết với sản phẩm tạo thành các hạt bụi và lắng đọng ở khu vực.

Bảng 3.19. Tương quan Spearman nồng độ paraben trong các mẫu bụi lắng

	MeP	EtP	PrP	<i>iPrP</i>	BuP	BzP
EtP	0,769^a 0,000^b					
PrP	0,830 0,000	0,696 0,000				
<i>iPrP</i>	0,713 0,000	0,604 0,001	0,841 0,000			
BuP	0,814 0,000	0,719 0,000	0,704 0,000	0,626 0,001		
BzP	0,753 0,000	0,704 0,000	0,620 0,001	0,596 0,001	0,744 0,000	
HepP	0,892 0,000	0,709 0,000	0,678 0,000	0,695 0,000	0,775 0,000	0,740 0,000



Hình 3.17. Tương quan Spearman nồng độ BPA-BPF trong các mẫu bụi lắng

Hình 3.17 ghi nhận nồng độ BPF và BPA có tương quan dương trung bình trong mẫu bụi lắng với $r = 0,642$. Điều này cho thấy tại các khu vực nghiên cứu vẫn tồn tại các sản phẩm có chứa 2 chất này, thành phần của chúng có thể đến chung từ một nguồn gốc. Trên thực tế, BPA đang dần được thay thế bởi BPF trong sản phẩm tuy nhiên chưa phải hoàn toàn. Dựa trên thông tin các sản phẩm được tái chế và vật liệu sử dụng tại xưởng tái chế cho thấy nguồn rác thải đưa vào tái chế có rất nhiều sản phẩm nhựa có ký hiệu số 7 (có thể chứa bisphenol) hay các sản phẩm có sử dụng sơn chống ăn mòn và nhựa polycarbonate (sản phẩm từ công trường xây dựng, rác thải sinh hoạt). Ở nhà ở, sự xuất hiện của bisphenol thường đến từ các sản phẩm nhựa trong nhà như rổ, ghế, chậu, sản phẩm được sơn chống ăn mòn, sơn chống thấm qua quá trình sử dụng bị tróc sơn, nhiệt phân hủy dẫn đến lắng đọng trong bụi.

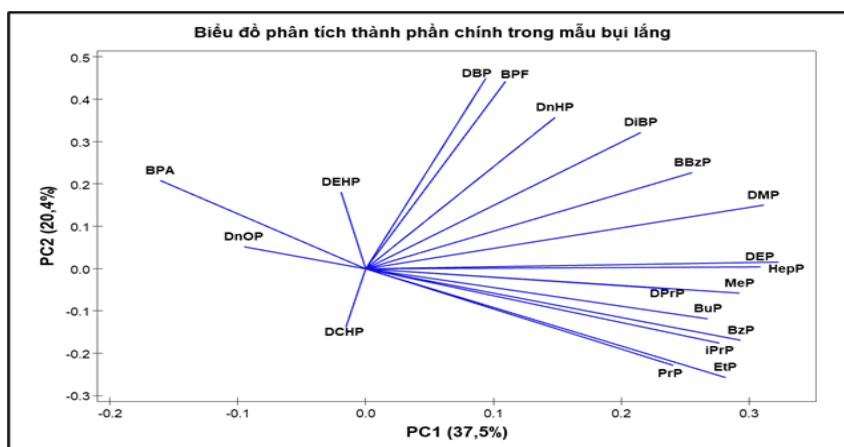
Bảng 3.20. Tương quan Spearman nồng độ phthalate trong các mẫu bụi lắng

	DMP	DEP	DPrP	DBP	DiBP	DnHP	BBzP	DCHP	DEHP
DEP	0,638^a								
DPrP	0,589	0,541							
DBP	0,126	-0,182	-0,121						
DiBP	0,438	0,337	0,323	0,584					

	DMP	DEP	DPrP	DBP	DiBP	DnHP	BBzP	DCHP	DEHP
	0,025	0,093	0,107	0,002					
DnHP	0,430	0,323	0,376	-0,098	0,237				
	0,028	0,107	0,059	0,633	0,244				
BBzP	0,538	0,243	0,196	0,118	0,175	0,511			
	0,005	0,231	0,337	0,566	0,393	0,008			
DCHP	-0,136	0,032	0,121	0,234	0,412	-0,143	-0,149		
	0,509	0,877	0,555	0,251	0,037	0,485	0,466		
DEHP	0,286	-0,082	0,175	0,387	0,363	-0,094	0,071	0,240	
	0,157	0,689	0,392	0,051	0,068	0,648	0,731	0,237	
DnOP	-0,160	-0,122	-0,106	0,569	0,409	-0,271	-0,063	0,504	0,425
	0,435	0,553	0,606	0,002	0,038	0,180	0,761	0,009	0,030

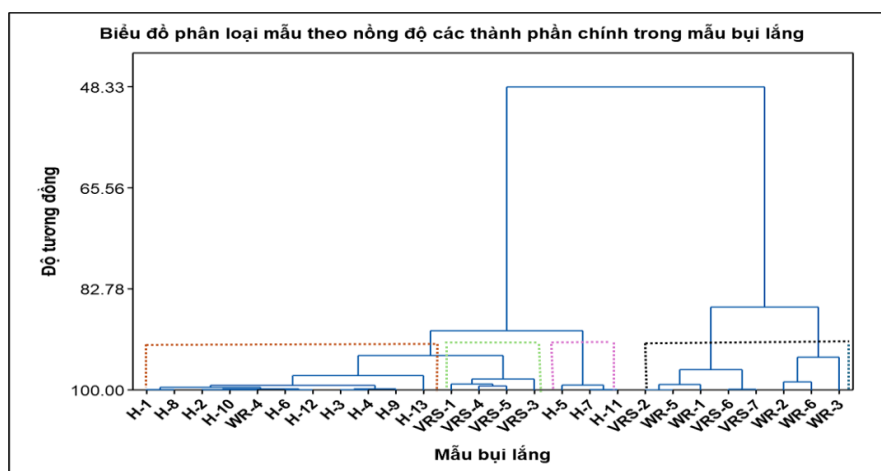
a: giá trị tương quan r; b: giá trị khoảng tin cậy (p-value)

Từ Bảng 3.20, phân tích tương quan Spearman chỉ cho mỗi tương quan dương ở mức trung bình về nồng độ của một số cặp phthalate như: DMP–DEP ($r=0,638$); DMP–DPrP ($r=0,589$); DEP–DPrP ($r=0,541$); DBP –DiBP ($r=0,584$); DMP–BBzP ($r=0,538$); DnHP–BBzP ($r=0,511$); DBP–DnOP ($r=0,569$). Mỗi liên hệ giữa các cặp chất này có thể được giải thích bằng sự tương đồng về tính chất hóa lý (cặp đồng phân DBP–DiBP) hoặc ứng dụng của các phthalate có khối lượng phân tử thấp trong công nghiệp mỹ phẩm, nước hoa, dược phẩm, chất kết dính. DEHP thể hiện mối tương quan nghịch với tất cả 9 phthalate còn lại có thể do DEHP có tính kỵ nước cao hơn và khả năng hóa hơi thấp hơn các chất khác. Đáng chú ý, phần lớn các cặp nồng độ có tương quan $<0,5$ mặc dù nồng độ phát hiện lớn, đưa ra giả thiết rằng các phthalate trong bụi có nguồn gốc phức tạp. Với bụi trong nhà ở, phthalate thường xuất phát từ các vật gia dụng nhựa, các hạt vi nhựa trong sản phẩm. Ở xưởng sửa chữa xe, nguồn phát thải phthalate đến từ các loại nhựa chống cháy, nhựa siêu cứng. Ở xưởng tái chế chất thải, nguồn phát sinh phthalate là hỗn hợp nhiều thành phần và có tác động nhiệt, tác động vật lý khiến khả năng giải phóng phthalate từ rác vào bụi rất cao.



Hình 3.18. Biểu đồ phân tích thành phần chính trong mẫu bụi lắng

Phương pháp phân tích thành phần chính (principal component analysis – PCA) được sử dụng để tìm kiếm các thành phần có sự đóng góp chính trong bộ số liệu. Kích thước bộ số liệu được giảm xuống giúp đánh giá trọng tâm các điểm khác biệt trong bộ số liệu. Phân tích thành phần chính của toàn bộ các chất paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu bụi lắng thu được Hình 3.18, có thể thấy chỉ từ ba thành phần chính đầu tiên (PC1, PC2, PC3) đã giải thích được tới 67% tổng phương sai tích lũy của mẫu bụi lắng, cụ thể: PC1, PC2, PC3 lần lượt đóng góp tỉ lệ tích lũy phương sai lần lượt là 37,5%; 20,4%; 9,3%. Các yếu tố chính ảnh hưởng đến phân bố trong các chiều PC (đóng góp >30%) bao gồm: HepP, DMP, DEP, BPF, DBP, DiBP, DnHP, DEHP. Từ nồng độ các chất này, sử dụng phương pháp phân tích cụm (CA–cluster analysis) để phân loại mẫu bụi lắng trong nghiên cứu.



Hình 3.19. Biểu đồ phân loại mẫu theo nồng độ các thành phần chính trong mẫu bụi lắng

Kết quả phân tích nhóm địa điểm lấy mẫu các thành phần chính trong mẫu bụi lắng thu được ở Hình 3.19 cho thấy có thể phân loại mẫu thành 4 nhóm mẫu tương tự như cách thu mẫu. Nhóm 1 gồm các mẫu H-1, 8, 2, 10, 6, 12, 3, 4, 9, 13 với độ tương đồng khoảng 90% và nhóm 3 gồm các mẫu H5, H7 với độ tương đồng khoảng >90% là các mẫu lấy tại nhà riêng. Đặc điểm chung của các khu vực này là phòng kín, ít bị ảnh hưởng bởi các yếu tố ngoài trời như ánh sáng, nhiệt độ và nguồn phát thải các hợp chất này có thể đến từ quá trình sinh hoạt sử dụng sản phẩm chăm sóc cá nhân, đồ nhựa gia dụng. Nhóm 2 gồm các mẫu WRS-1,4,5,3 với độ tương đồng khoảng 90% là các mẫu lấy tại các cửa hàng sửa chữa xe. Đặc điểm chung là có diện tích rộng nhất so với 3 nhóm nhà ở, xưởng sửa chữa xe, xưởng tái chế chất thải, chỉ có quạt điện, một số mặt hàng nhựa, không có đồ điện tử, gia dụng và nguồn phát sinh các chất này chủ yếu từ các hoạt động uốn nắn khuôn nhựa, sử dụng nhựa chống cháy, nhựa siêu cứng, sơn... Nhóm 4 gồm các mẫu WR-5, 1, 2, 6, 3 với độ tương đồng 90–95% là các mẫu thu tại xưởng tái chế chất thải, có diện tích nhỏ. Nguồn phát thải các chất ô nhiễm này rất đa dạng, chủ yếu đến từ hoạt động tái chế sử dụng nhiệt, tác động vật lý lên các vật liệu nhựa cũ.

3.4.2. Hàm lượng phthalate trong mẫu bụi mịn

Nghiên cứu đã mở rộng phân tích hàm lượng phthalate trong các mẫu bụi mịn $PM_{0.5}$ và $PM_{0.1}$ thu thập tại tỉnh Bắc Ninh – một tỉnh giáp Hà Nội và có tốc độ phát triển kinh tế rất nhanh, với mục đích phát triển phương pháp phân tích toàn diện các hợp chất có trong bụi. Dựa vào hàm lượng sơ bộ các hợp chất phát hiện được trong bụi lắng, nhận thấy hàm lượng paraben, bisphenol nhỏ hơn rất nhiều so với phthalate nên chỉ có nhóm phthalate được lựa chọn mở rộng phân tích trong mẫu bụi mịn. Tổng nồng độ 10 phthalate phát hiện được trong bụi $PM_{0.1}$ từ 1,76–372 ng/m^3 (trung bình/trung vị: 70,4/34,0 ng/m^3) và trong bụi $PM_{0.5}$ từ 2,24–895 ng/m^3 (trung bình/trung vị: 47,4/15,4 ng/m^3). Tỷ lệ nồng độ phthalate trong bụi $PM_{0.5}/PM_{0.1} = 0,67$ cho thấy các chất này có xu hướng hấp thụ vào bụi $PM_{0.1}$ hơn. Đến nay, chưa có các nghiên cứu công bố về hàm lượng và phân bố các hợp chất này trong bụi mịn có kích thước hạt nhỏ hơn 1 μm . Tác giả Ma và cộng sự báo cáo

hàm lượng tổng 6 phthalate trong bụi mịn $PM_{2.5}$ và PM_{10} ở Shanghai (Trung Quốc) lần lượt dao động từ 13,3–186 ng/m^3 (trung bình: 59,8 ng/m^3) và 10,1–445 ng/m^3 (trung bình: 132 ng/m^3) trong đó, sự ô nhiễm phthalate ở các tháng mùa nóng (71,9–207 ng/m^3) cao hơn 1,4–2,6 lần các tháng mùa lạnh (50,4–76,9 ng/m^3) [48]. Nồng độ phthalate trong bụi $PM_{2.5}$ trong nhà và ngoài trời thu tại Taiwan, Trung Quốc lần lượt là 538 ± 235 ng/m^3 và 182 ± 185 ng/m^3 [13]. Kết quả này còn phụ thuộc vào khu vực địa lý, điều kiện khí tượng, mùa và mức độ công nghiệp hóa của từng khu vực.

Trong số 10 hợp chất phân tích, tần suất phát hiện trong mẫu của một số chất >50% như: DBP (100%) > DEP (90%) > DiBP (86%) > DPrP (79%) > DMP (69%) > DEHP (52%). DCHP không phát hiện được trong các mẫu thu thập. Nhìn chung, các phthalate có khối lượng phân tử thấp có xu hướng được tìm thấy với tần suất cao hơn phthalate có khối lượng phân tử cao. Xu hướng này ngược lại với phân bố các chất trong bụi lắng, cho thấy rằng có sự ưu tiên phân bố các phthalate khối lượng phân tử thấp và trung bình trong pha khí hơn [7, 80]. Mặc dù tần suất phát hiện của DEHP thấp hơn các phthalate có khối lượng phân tử thấp như lại đo được nồng độ cao nhất (trung bình lần lượt là 61,2 và 42,2 ng/m^3 trong $PM_{0.5}$ và $PM_{0.1}$). Nồng độ trung bình của DBP trong $PM_{0.5}$ và $PM_{0.1}$ lần lượt là 18,5 và 7,69 ng/m^3 .

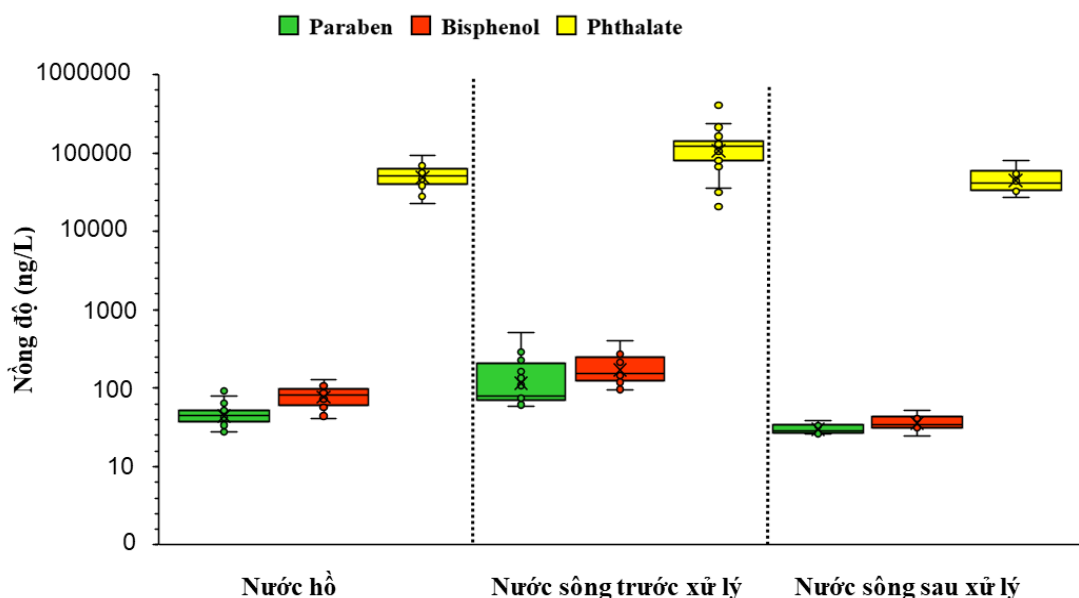
3.5. Ô NHIỄM PARABEN, BISPHENOL, PHTHALATE TRONG MẪU NƯỚC

3.5.1. Nồng độ và phân bố các chất trong mẫu nước

Kết quả phân tích các mẫu nước mặt lấy từ 5 hồ, nước sông trước xử lý và nước sông sau xử lý được tóm tắt trong Hình 3.20.

Đối với mẫu nước mặt lấy tại các hồ, tổng nồng độ trung bình của 3 nhóm chất tăng dần theo thứ tự: paraben (27,3–93,0 ng/L ; trung bình/trung vị: 46,1/44,6 ng/L) < bisphenol (40,7–129 ng/L ; trung bình/trung vị: 80,9/82,0 ng/L) < phthalate (22784–93139 ng/L ; trung bình/trung vị: 51191/51142 ng/L). Tần suất phát hiện các hợp chất này trong nước hồ tương đối cao, có thể liên quan đến vị trí các hồ nằm trong khu vực nội thành, có mật độ dân cư đông đúc, sử dụng nhiều sản phẩm có chứa chúng nên đã rửa trôi vào nguồn nước. Hơn nữa, các hồ trong nghiên cứu là

các hồ không có hệ thống thoát nước và tiếp nhận trực tiếp nước thải dân sinh.

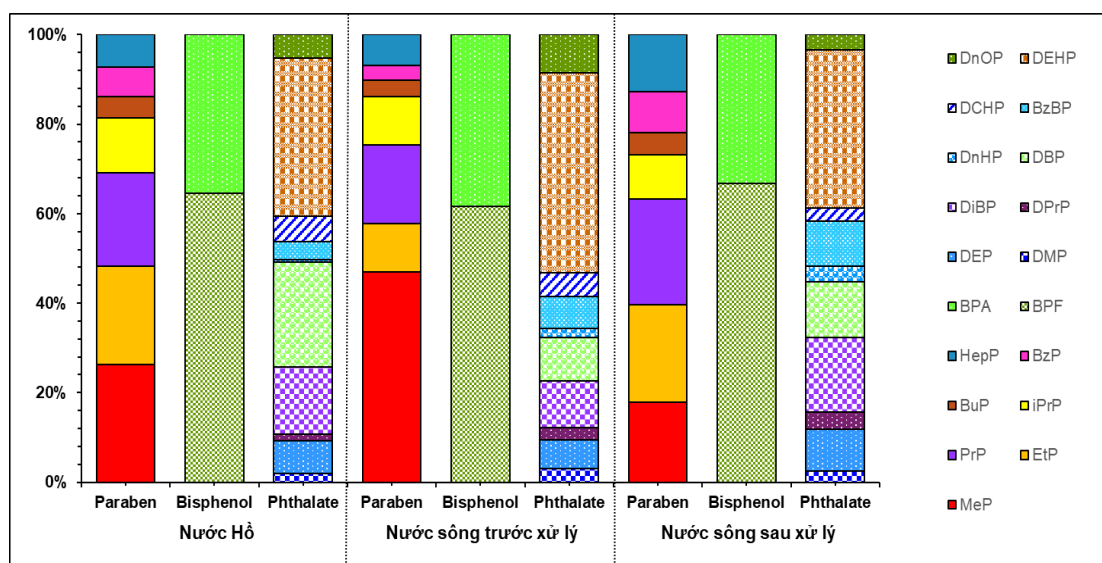


Hình 3.20. Tổng nồng độ paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu nước

Xét nhóm paraben, mặc dù có độ bền rất thấp trong môi trường nước nhưng các chất này vẫn được phát hiện trong mẫu nghiên cứu với tổng nồng độ trung bình của cả 7 paraben trong nước hồ không có sự khác biệt đáng kể và giảm dần theo thứ tự: hồ Thiên Quang (32,2–93,0 ng/L; trung bình/trung vị: 51,2/48,0 ng/L) > hồ Trúc Bạch (33,2–80,2 ng/L; trung bình/trung vị: 49,7/45,5 ng/L) > hồ Ba Mẫu (37,9–51,6 ng/L; trung bình/trung vị: 45,5/46,7 ng/L) > hồ Tây (27,3–64,9 ng/L; trung bình/trung vị: 43,0/44,6 ng/L) > hồ Hoàn Kiếm (37,7–44,6 ng/L; trung bình/trung vị: 39,9/38,7 ng/L). Hồ Thiên Quang thuộc khu vực quận Hai Bà Trưng, nơi có mật độ dân cư rất cao ở Hà Nội (33420 người/km², số liệu thống kê năm 2022). Ngoài ra, diện tích hồ Thiên Quang (5 ha) nhỏ hơn rất nhiều so với hồ Tây (500 ha). Lưu lượng xả thải nước hồ Thiên Quang khoảng 600 m³/ngày đêm và là nước nhận trực tiếp chưa qua xử lý. MeP và PrP được phát hiện trong tất cả các mẫu với hàm lượng dao động từ 4,44–64,8 ng/L (trung bình/trung vị: 12,1/7,60 ng/L) và 6,11–12,8 ng/L (trung bình/trung vị: 9,70/9,85 ng/L), cũng là 2 chất đóng góp nồng độ chủ yếu so với các paraben còn lại, trong đó, MeP có nồng độ lớn nhất. Các paraben có khối lượng phân tử lớn hơn như BuP, BzP, HepP phát hiện ở 54,5–84,8% mẫu, với hàm

lượng <3,5 ng/L. Xét nhóm bisphenol, tổng nồng độ của BPA và BPF giảm dần theo thứ tự: hồ Thiên Quang (45,8–129 ng/L; trung bình/trung vị: 95,7/93,7 ng/L) > hồ Tây (73,3–113 ng/L; trung bình/trung vị: 88,6/85,9 ng/L) > hồ Trúc Bạch (45,9–115 ng/L; trung bình/trung vị: 85,4/96,4 ng/L) > hồ Ba Mẫu (44,2–100 ng/L; trung bình/trung vị: 67,8/67,1 ng/L) > hồ Hoàn Kiếm (40,7–76,3 ng/L; trung bình/trung vị: 57,3/56,9 ng/L). Nồng độ BPF lớn hơn khoảng 1,8 lần so với BPA ghi nhận có sự chuyển dịch tích cực giữa 2 hợp chất này. Nồng độ của BPA trong nghiên cứu này thấp hơn hồ Taihu (73–678 ng/L; trung bình/trung vị: 217/157 ng/L) [68] và hồ Luoma (49–110 ng/L; trung bình/trung vị: 86/77 ng/L) [90]. Ngược lại, nồng độ BPF trong nghiên cứu này cao hơn hồ Taihu (1,1–40 ng/L; trung bình/trung vị: 7,1/4,6 ng/L) [69] và hồ Luoma (<MQL–94 ng/L; trung bình/trung vị: 21/18 ng/L) [90]. Tần suất phát hiện hai hợp chất này trong mẫu nước là 100% cho thấy đây cũng là một trong những hợp chất ô nhiễm phổ biến trong môi trường nước ở Hà Nội. Hơn thế nữa việc tồn tại các hợp chất này trong nước hồ cho thấy nguồn nước đưa vào hồ vẫn còn bị ô nhiễm từ các xưởng sản xuất vật liệu xung quanh hồ. Thực tế việc quản lý nước thải tại Hà Nội còn khá kém nên việc đưa thẳng nước thải chứa nhiều chất ô nhiễm trong đó có bisphenol vào hệ thống hồ tại Hà Nội vẫn còn diễn ra. Bên cạnh đó, cơ quan chức năng đang có các chính sách cho lưu thông dòng chảy hơn là các hồ tù sẽ hướng tới việc giảm thiểu hơn các thành phần ô nhiễm trong nước hồ. Xét nhóm phthalate, nồng độ trung bình của tổng phthalate giảm dần theo thứ tự: hồ Tây (28140–93139 ng/L; trung bình/trung vị: 65271/66474 ng/L) > hồ Trúc Bạch (31985–66856 ng/L; trung bình/trung vị: 51057/51584 ng/L) > hồ Hoàn Kiếm (22784–67704 ng/L; trung bình/trung vị: 46677/47773 ng/L) > hồ Ba Mẫu (29168–53427 ng/L; trung bình/trung vị: 46165/48483 ng/L) > hồ Thiên Quang (28456–56424 ng/L; trung bình/trung vị: 42765/42876 ng/L). Tất cả 10 hợp chất đều được phát hiện với tần suất cao (>80%), trong đó, DEHP được phát hiện nồng độ cao nhất (1596–36426 ng/L; trung bình/trung vị: 18085/19190 ng/L), chiếm 35,3% tổng hàm lượng phthalate, theo sau là DBP (783–28957 ng/L; trung bình/trung vị: 11974/11705 ng/L) cho thấy sự phân bố rộng khắp của hóa chất này

trong môi trường nước ở nội thành Hà Nội. Nhìn chung, các hồ này đều nằm ở trong khu dân cư đông đúc, tiếp nhận trực tiếp nước mưa và nước thải sinh hoạt của dân xung quanh và chưa có hệ thống lưu thông dòng chảy. Hiện nay, ở Việt Nam chưa có nhiều nghiên cứu báo cáo về sự có mặt của các paraben, bisphenol và phthalate trong các mẫu nước mặt thu tại các hồ chảy trong đô thị. Kết quả của nghiên cứu sẽ là tiền đề cho các đánh giá sâu hơn về sự phân bố của các hợp chất này trong nước hồ nói riêng và nước mặt nói chung ở Việt Nam.



Hình 3.21. Phân bố nồng độ paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu nước

Đối với mẫu nước mặt lấy tại các sông chưa qua xử lý thu thập tại sông Tô Lịch và Kim Ngưu, nồng độ paraben nằm trong khoảng từ 58,1–519 ng/L; trung bình/trung vị: 141/80,1 ng/L), trong đó, các mẫu thu ở sông Tô Lịch có nồng độ trung bình/trung vị: 207/191 ng/L (61,5–519 ng/L) và sông Kim Ngưu có nồng độ trung bình/trung vị 69,7/71,0 ng/L (58,1–80,1 ng/L), cao hơn khoảng 3 lần nồng độ paraben trong mẫu nước hồ nhưng vẫn thấp hơn các công bố ở Trung Quốc [53, 74, 92–93], Tây Ban Nha [12], Ấn Độ [37]. MeP và PrP được phát hiện trong tất cả các mẫu, trong đó đóng góp tỉ lệ lớn nhất là MeP (9,05–433 ng/L; trung bình/trung vị: 66,2/21,6 ng/L), chiếm 47% tổng nồng độ paraben, theo sau là PrP với nồng độ thấp hơn 2,6 lần (9,31–124 ng/L; trung bình/trung vị: 24,9/11,9 ng/L). Nồng độ MeP, EtP, PrP và BuP trong mẫu nước thải trước xử lý ở nghiên cứu này thấp hơn hàng chục lần lần công bố ở Tây Ban Nha (lần lượt là 290–10000; 250–1600; 520–2800;

39–270 ng/L) [28] nhưng cao hơn là Nhật Bản, Mỹ và Đức [54]. Tương tự như các mẫu nước hồ, các paraben có khối lượng phân tử lớn hơn như BuP, BzP và HepP được phát hiện trong khoảng 80% mẫu với tổng nồng độ các chất này chỉ chiếm <15% tổng nồng độ paraben. Do tính tan trong nước tốt hơn các paraben có khối lượng phân tử lớn và ứng dụng rộng rãi trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân, vật liệu gia dụng mà các paraben có khối lượng phân tử nhỏ thường được phát hiện ở hàm lượng lớn hơn. Xét nhóm bisphenol, BPA và BPF cũng được phát hiện trong tất cả các mẫu với nồng độ cao hơn khoảng 1,3 lần paraben (95,9–407 ng/L; trung bình/trung vị: 185/152 ng/L). Nồng độ BPF (57,6–244 ng/L; trung bình/trung vị: 114/91,1 ng/L) cao hơn khoảng 1,6 lần nồng độ BPA (26,7–163ng/L; trung bình/trung vị: 70,8/60,9 ng/L) và đóng góp khoảng 61,7% tổng nồng độ nhóm này. Cả 2 chất này đều có hằng số phân bố octan/nước ($\log K_{ow}$) ≤ 4 nên được phát hiện nhiều trong pha nước nhưng có khả năng chuyển hóa nhanh chóng (chu kỳ bán rã 15–180 ngày) [49]. Xét nhóm phthalate, cả 10 phthalate đều được phát hiện trong các mẫu nước này, với tổng nồng độ trung bình/trung vị: 126695/120998 ng/L (20646–404702 ng/L), cao hơn hàng trăm lần nồng độ paraben, bisphenol và hơn rất nhiều so với số liệu báo cáo ở Đan Mạch và Ba Lan [8]. DEHP vẫn được phát hiện là thành phần đóng góp nồng độ chủ yếu trong nước thải, nằm trong khoảng 8580–150000 ng/L (trung bình/trung vị: 56640/47100 ng/L). Phthalate vẫn được phát hiện trong các mẫu nước thải sau xử lý, với nồng độ giảm đi khoảng 10 lần so với trước xử lý, nằm trong khoảng 26836–79816 ng/L (trung bình/trung vị: 46900/41750 ng/L). Trên thực tế, phthalate có thể bị bay hơi, phân hủy, tích lũy vào trong bùn hoặc chuyển hóa sinh học trong quá trình xử lý nước thải. Sự phân bố các phthalate trong nước bị chi phối bởi tính tan của chất đó trong nước. Cụ thể, độ tan của phthalate giảm khi tăng chiều dài chuỗi mạch carbon trong phân tử chất, hoặc khi tăng nhiệt độ môi trường.

Kết quả phân tích mẫu nước sông đã qua xử lý cho thấy có sự giảm đáng kể cả về tần suất phát hiện cũng như hàm lượng các paraben, với nồng độ dao động từ 26,0–38,2 ng/L (trung bình/trung vị: 30,3/28,2 ng/L), giảm 4 lần so với trước xử lý.

Đáng chú ý, tần suất phát hiện các chất EtP, *i*PrP, BuP, BzP, HepP cũng giảm xuống còn 30–80%. Hàm lượng bisphenol (24,9–51,4 ng/L; trung bình/trung vị: 36,8/34,6 ng/L) cũng giảm khoảng 5 lần so với nước thải trước xử lý. Nồng độ phthalate (26836–79816 ng/L; trung bình/trung vị: 46876/41746 ng/L) giảm khoảng 2,7 lần so với trước xử lý. Sự có mặt của các hợp chất này trong mẫu nước đã qua xử lý cho thấy, các nhà máy xử lý nước thải chưa hoàn toàn có thể loại bỏ được chúng ra khỏi môi trường. Điều này cũng đã được công bố ở các nghiên cứu về quá trình xử lý nước thải ở các nhà máy xử lý nước thải ở Trung Quốc [31, 34, 75].

3.5.2. Đặc trưng ô nhiễm của paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu nước

Đối với mẫu nước hồ, kết quả phân tích tương quan Spearman cho các cặp nồng độ paraben, BPA–BPF, phthalate lần lượt được chỉ ra trong Bảng 3.21, Hình 3.22 và Bảng 3.22.

Bảng 3.21. Tương quan Spearman nồng độ paraben trong các mẫu nước hồ

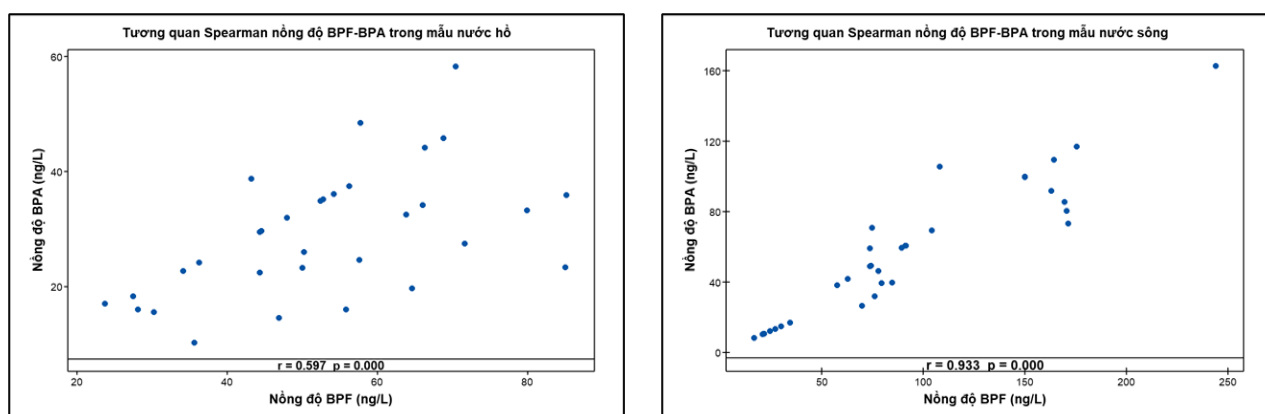
	MeP	EtP	PrP	<i>i</i> PrP	BuP	BzP
EtP	0,303 ^a					
	0,086 ^b					
PrP	0,176	0,712				
	0,327	0,000				
<i>i</i>PrP	-0,260	-0,004	-0,105			
	0,144	0,982	0,560			
BuP	0,097	-0,207	-0,102	0,152		
	0,592	0,248	0,570	0,399		
BzP	0,095	0,190	0,261	0,151	0,107	
	0,597	0,290	0,142	0,400	0,552	
HepP	-0,155	-0,144	0,160	0,147	0,405	0,366
	0,388	0,423	0,374	0,416	0,019	0,036

a: giá trị tương quan r, b: giá trị p-value

Kết quả phân tích tương quan Spearman nồng độ các cặp paraben chỉ ra hầu hết các cặp có hệ số tương quan <0,5 đơn vị, trừ EtP–PrP ($r=0,712$). Có thể thấy, 2

chất này vẫn được sử dụng phổ biến, tuy nhiên nguồn phát sinh paraben vào nước phức tạp hơn và bị ảnh hưởng bởi các điều kiện như độ pH, thời gian bán rã.

Tương quan Spearman về nồng độ của cặp BPA-BPF ở mức trung bình ($r=0,597$) cho thấy 2 hợp chất này còn tồn tại cùng nhau và có mối liên hệ về nguồn gốc phát sinh. Các hồ trong nghiên cứu đều thuộc các quận trung tâm Hà Nội, mật độ dân cư rất cao, hoạt động dân sinh rất đa dạng bao gồm nhà ở, trường học, y tế, salon tóc, cửa hàng tạp hóa và BPA vẫn chưa thể được hoàn toàn loại bỏ.



Hình 3.22. Tương quan Spearman nồng độ BPA-BPF trong mẫu nước

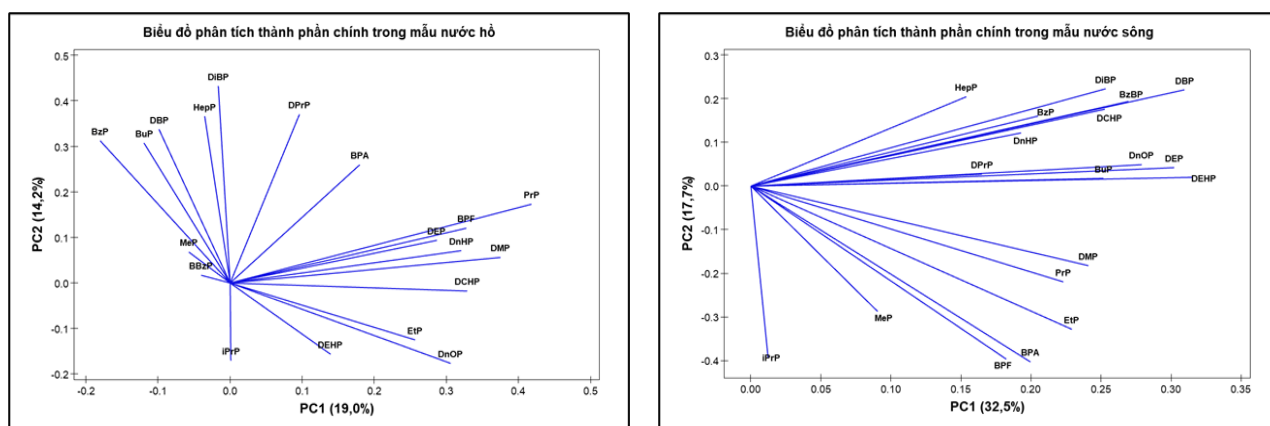
Bảng 3.22. Tương quan Spearman nồng độ phthalate trong mẫu nước hồ

	DMP	DEP	DPrP	DiBP	DBP	DnHP	BzBP	DCHP	DEHP
DEP	0,407 ^a								
	0,019 ^b								
DPrP	0,255	-0,136							
	0,153	0,452							
DiBP	0,004	-0,260	0,251						
	0,982	0,144	0,158						
DBP	0,008	-0,205	0,438	0,725					
	0,965	0,252	0,011	0,000					
DnHP	0,446	0,328	0,342	-0,109	0,183				
	0,009	0,062	0,052	0,545	0,307				
BzBP	0,330	0,009	-0,055	-0,284	-0,065	-0,093			
	0,061	0,960	0,760	0,109	0,720	0,605			

	DMP	DEP	DPrP	DiBP	DBP	DnHP	BzBP	DCHP	DEHP
DCHP	0,589	0,353	0,241	0,048	-0,132	0,375	-0,148		
	0,000	0,044	0,176	0,792	0,465	0,031	0,410		
DEHP	0,472	-0,097	0,163	-0,027	0,027	0,255	0,248	0,325	
	0,006	0,590	0,363	0,883	0,880	0,153	0,163	0,065	
DnOP	0,557	0,068	0,216	-0,113	-0,010	0,490	0,092	0,294	0,397
	0,001	0,709	0,228	0,531	0,957	0,004	0,612	0,097	0,022

a: giá trị r, b; giá trị p

Bảng 3.22 cho thấy phần lớn các cặp phthalate đều cho hệ số tương quan Spearman $< 0,5$ cho thấy nguồn phát sinh phthalate vào nước hồ rất đa dạng và phức tạp, trừ cặp đồng phân DBP–DiBP ($r=0,725$) có thể được giải thích do tính chất hóa lý tương đồng. Tương tự như các hợp chất paraben và bisphenol, các phthalate phát thải vào nước cũng bị ảnh hưởng bởi điều kiện môi trường như độ pH, nhiệt độ, chất hoạt động bề mặt, chất ô nhiễm hoặc chất ức chế vi sinh vật [59].

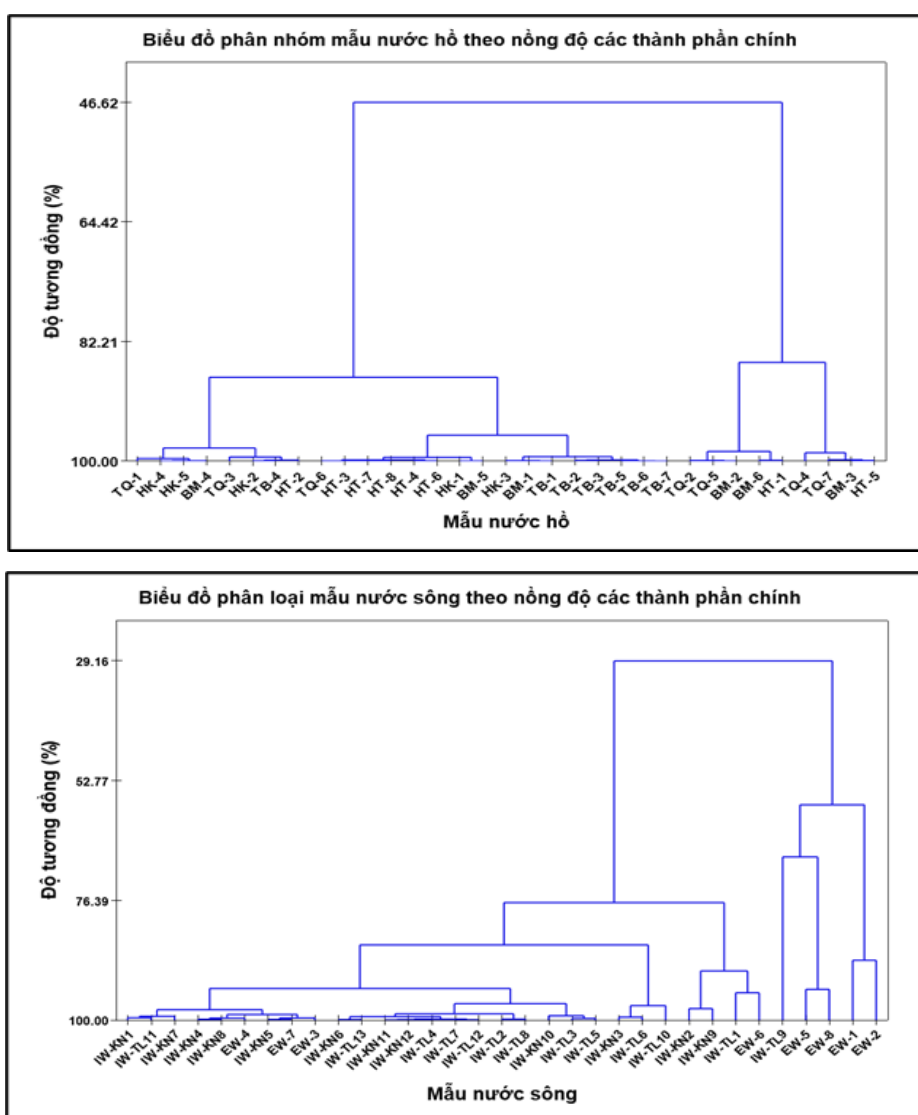


Hình 3.23. Biểu đồ phân tích thành phần chính trong mẫu nước hồ, nước sông

Phân tích sự đóng góp về nồng độ của các paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu nước hồ cho thấy kết quả tương đối phân tán, các PC1, PC2, PC3, PC4 lần lượt đóng góp 19,0%; 14,2%; 12,9% và 12,1% tới tổng phương sai tích lũy. Một số chất có đóng góp nổi trội tới phân bố trong các chiều PC (đóng góp $> 35\%$) bao gồm: PrP, DMP, DiBP, DPrP, HepP, MeP, BPA và DEHP. Từ nồng độ các chất này, sử dụng phương pháp phân tích cụm để phân loại mẫu nước hồ trong nghiên cứu.

Kết quả phân tích nhóm địa điểm lấy mẫu theo các thành phần chính trong

mẫu nước hồ thu được ở Hình 3.24 cho thấy có 3 nhóm mẫu có sự tương đồng. Nhóm 1 (TQ-1, HK-4, HK-5, TQ-3, HK2, TB-4) và nhóm 3 (TQ-5, BM-2, BM-6, TQ-4, TQ-7, BM-3) gồm các mẫu thu tại hồ Thiên Quang, hồ Hoàn Kiếm, hồ Ba Mẫu là các hồ có diện tích nhỏ, với sự tương đồng lần lượt khoảng 95% và 85%. Nhóm 2 gồm các mẫu thu ở hồ Tây (HT-3, HT-7, HT-8, HT-4, HT-6) và các mẫu thu tại hồ Trúc Bạch (TB-1, TB-2, TB-3, TB-5, TB-6) với độ tương đồng chung khoảng 90%. Đây là 2 hồ gần nhau thuộc Quận Tây Hồ và có sự lưu thông dòng chảy tốt hơn ba hồ còn lại.



Hình 3.24. Biểu đồ phân nhóm mẫu nước hồ và nước sông theo nồng độ các thành phần chính

Bảng 3.23. Tương quan Spearman nồng độ paraben trong mẫu nước sông

	MeP	EtP	PrP	iPrP	BuP	BzP
EtP	0,679^a					
	0,000^b					
PrP	0,180	0,708				
	0,389	0,000				
iPrP	0,291	0,248	0,292			
	0,159	0,232	0,156			
BuP	-0,273	-0,005	0,217	-0,325		
	0,187	0,983	0,298	0,113		
BzP	-0,596	-0,198	0,137	-0,615	0,758	
	0,002	0,342	0,513	0,001	0,000	
HepP	-0,840	-0,582	-0,220	-0,332	0,509	0,708
	0,000	0,002	0,291	0,105	0,009	0,000

a: giá trị r, b; giá trị p

Kết quả phân tích tương quan Spearman đối với nồng độ các cặp paraben trong mẫu nước sông cho thấy có sự tương quan dương của một số cặp MeP-EtP ($r=0,679$), EtP-PrP ($r=0,708$), BuP-BzP ($r=0,758$). BzP-HepP ($r=0,708$). *iPrP* vẫn cho tương quan nghịch đối với 5/6 paraben còn lại. Mẫu nước sông cũng cho mối tương quan Spearman dương rất cao về nồng độ BPA-BPF ($r=0,933$). Thực tế, hai bên bờ các sông này có rất nhiều xưởng sửa chữa xe, gia công vật liệu xây dựng, nhà dân, trường học, y tế, salon tóc. Chính các hoạt động dân sinh và kinh doanh dịch vụ này dẫn đến các hợp chất này xả vào sông, hồ theo quá trình tẩy rửa, gia công nhiệt.

Bảng 3.24 ghi nhận kết quả phân tích Spearman nồng độ các cặp phthalate cho 7 cặp có tương quan dương với $r>0,5$, bao gồm DMP-DEP, DBP-DiBP, DiBP-BBzP, DBP-BBzP, DMP-DnOP, DEP-DnOP, DEHP-DnOP. Như đã đề cập ở trên, động học của quá trình phân hủy kỵ khí của phthalate trong hệ thống thủy sinh còn phụ thuộc rất nhiều các yếu tố môi trường.

Bảng 3.24. Tương quan Spearman nồng độ phthalate trong mẫu nước sông

	DMP	DEP	DPrP	DiBP	DBP	DnHP	BBzP	DCHP	DEHP
DEP	0,602^a								
	0,001^b								
DPrP	0,026	0,402							
	0,901	0,046							
DiBP	0,151	0,342	0,343						
	0,472	0,095	0,093						
DBP	0,168	0,505	0,333	0,748					
	0,423	0,010	0,104	0,000					
DnHP	-0,046	0,128	0,556	0,200	0,312				
	0,827	0,543	0,004	0,338	0,130				
BBzP	0,103	0,352	0,113	0,691	0,707	0,248			
	0,624	0,085	0,590	0,000	0,000	0,231			
DCHP	0,300	0,375	0,328	0,333	0,437	0,258	0,316		
	0,145	0,064	0,109	0,104	0,029	0,212	0,124		
DEHP	0,253	0,260	0,090	0,147	0,273	0,413	0,431	0,365	
	0,222	0,209	0,669	0,483	0,187	0,040	0,032	0,073	
DnOP	0,572	0,564	-0,016	0,032	0,235	0,212	0,331	0,293	0,622
	0,003	0,003	0,939	0,878	0,257	0,308	0,106	0,155	0,001

a: giá trị r, b; giá trị p

Phân tích sự đóng góp về nồng độ của các paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu nước sông (Hình 3.23) cho thấy các chiều PC1, PC2, PC3, lần lượt đóng góp 32,5%; 17,7%; 13,3% tới tổng phương sai tích lũy. Chỉ có 5 phthalate có đóng góp nổi trội hơn tới phân bố trong các chiều PC (đóng góp >30%) bao gồm: DEP, DBP, DEHP, DiBP, DnHP.

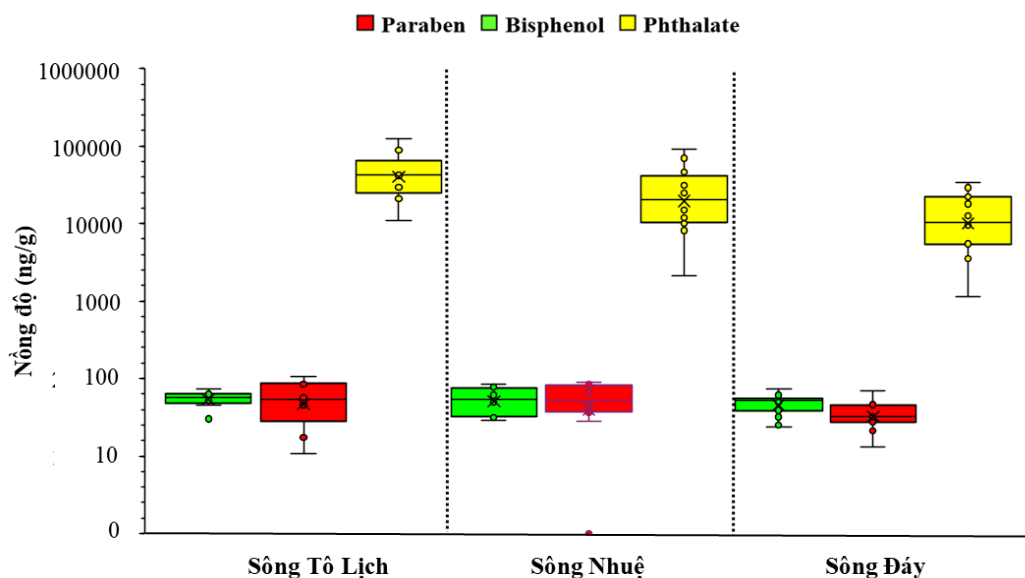
Kết quả phân loại mẫu nước sông dựa theo nồng độ các thành phần chính được thể hiện ở Hình 3.24 cho thấy có một số cụm tương đồng. Nhóm 1 gồm các mẫu lấy tại sông Kim Ngưu và nước thải sau xử lý (KN-1, KN-7, KN-4, KN-8,

EW-4, KN-5, EW-7, EW-3) là các mẫu có nồng độ DEHP cao gấp khoảng 2 lần nồng độ DBP hoặc DiBP. Nhóm 2 gồm các mẫu lấy tại sông Tô Lịch (TL-13, KN-11, KN-12, TL-4, TL-7, TL-12, TL-2, TL-8, TL-3, TL-5) có nồng độ DEHP cao hơn 5 lần so với nồng độ của DBP hoặc DiBP và cũng là các điểm ô nhiễm phthalate so với các điểm còn lại. Nhóm 3 gồm một số mẫu nước thải sau xử lý, có độ tương đồng khoảng 80%.

3.6. Ô NHIỄM PARABEN, BISPENOL, PHTHALATE TRONG TRẦM TÍCH

3.6.1. Nồng độ và phân bố của các chất trong mẫu trầm tích

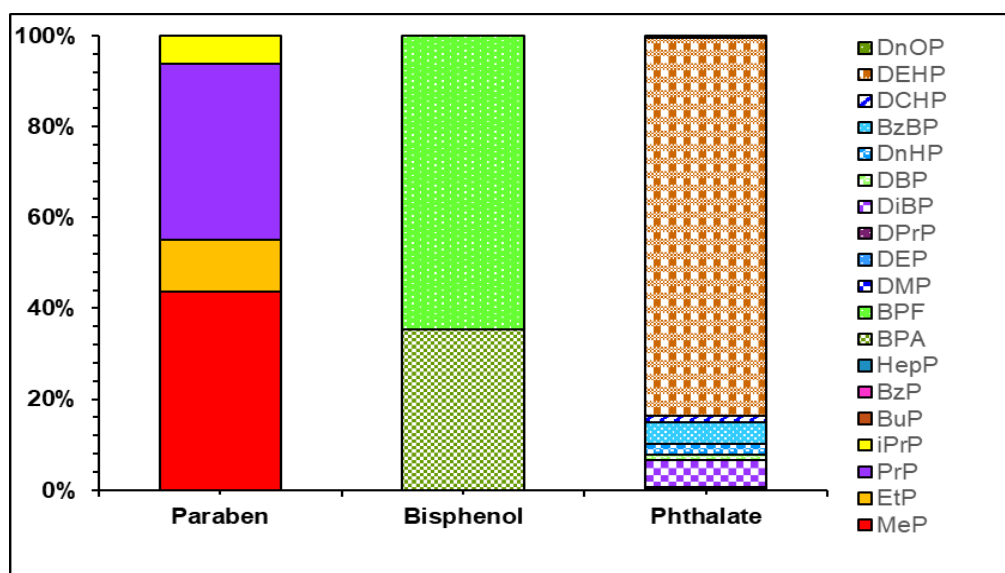
Hàm lượng của 7 paraben, 2 bisphenol và 10 phthalate trong các mẫu trầm tích được xác định theo khối lượng mẫu khô và tóm tắt trong Hình 3.25.



Hình 3.25. Tổng nồng độ paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu trầm tích

Nhìn chung, các paraben cũng như dẫn xuất clo hóa của chúng ưu tiên tập trung ở pha rắn lơ lửng trong nước sông và với nồng độ cao hơn nhiều so với pha hòa tan [76]. Tổng nồng độ paraben dao động trong khoảng 24,0–85,6 ng/g (trung bình/trung vị: 51,9/53,4 ng/g) và không có sự chênh lệch đáng kể ở 3 con sông, cụ thể: sông Tô Lịch (30,2–74,4 ng/g, trung bình/trung vị: 55,3/56,5 ng/g), sông Nhuệ (29,1–85,6 ng/g, trung bình/trung vị: 54,5/54,3 ng/g), sông Đáy (24,0–73,5 ng/g, trung bình/trung vị: 47,7/52,8 ng/g) và cao hơn báo cáo tại sông Yelow (13,3–37,2 ng/g, 21,0/20,3 ng/g) và sông Huai, Trung Quốc (16,1–31,6 ng/g, 22,6/21,2 ng/g)

[21]. Nồng độ của MeP và PrP chiếm ưu thế trong nhóm paraben, với tổng hàm lượng của 2 chất đóng góp $\geq 75\%$ tổng nồng độ paraben. Nồng độ MeP và PrP lần lượt dao động trong khoảng 11,2–42,5 ng/g (trung bình/trung vị: 27,4/26,1 ng/g) và 4,14–36,4 ng/g; (trung bình/trung vị: 19,0/19,3 ng/g) ở mẫu trầm tích thu tại sông Tô Lịch; 2,22–40,6 ng/g (trung bình/trung vị: 23,4/18,8 ng/g) và 5,09–39,4 ng/g (trung bình/trung vị: 23,0–28,9 ng/g) ở sông Nhuệ; <MQL–36,9 ng/g (trung bình/trung vị: 19,4/20,6 ng/g) và <MQL–34,5 ng/g (trung bình/trung vị: 18,2/19,6 ng/g) ở sông Đáy. Trên thực tế, hai hợp chất này được sử dụng phổ biến và thường được sử dụng cùng nhau trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân, nên tỉ lệ phát hiện trong mẫu gần như tuyệt đối. Các paraben còn lại có tỉ lệ phát hiện cũng như hàm lượng thấp hơn nhiều so với MeP và PrP.



Hình 3.26. Phân bố nồng độ paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu trầm tích

Các bisphenol có xu hướng tích lũy trong trầm tích tốt hơn trong nước với chu kỳ bán rã từ 135–1621 ngày [49]. Bisphenol được phát hiện trong các mẫu trầm tích với tổng nồng độ từ <MQL–106 ng/g (trung bình/trung vị: 43,3/42,3 ng/g), cao hơn công bố ở sông Pearl, Trung Quốc năm 2017 [94] trong đó, sông Tô Lịch (10,6–106 ng/g; trung bình/trung vị: 57,1/54,0 ng/g) và sông Nhuệ (<MQL–89,2 ng/g; trung bình/trung vị: 54,8/52,0 ng/g) có nồng độ bisphenol cao gấp đôi so với sông Đáy (<MQL–69,0 ng/g; trung bình/trung vị: 25,8/28,1 ng/g). Kết quả phân tích tiếp tục

ghi nhận sự đóng góp ưu thế về nồng độ của BPF (chiếm 64,6% tổng nồng độ bisphenol) so với BPA cho thấy hợp chất này ngày càng được áp dụng thay thế cho BPA trong các sản phẩm tiêu dùng.

Phthalate được phát hiện cao gấp hàng trăm lần 2 nhóm còn lại, với tổng nồng độ dao động từ 1132–124715 ng/g (trung bình/trung vị: 28028/19950 ng/g), cao hơn khoảng 7 lần nồng độ 7 phthalate đo được tại mẫu trầm tích thu ở 16 con sông thuộc 4 tỉnh Hà Nội, Hải Phòng, Đà Nẵng, thành phố Hồ Chí Minh năm 2011 (180–1000 ng/g, trung bình: 3900 ng/g) [19] và khoảng 5 lần sông Pearl, Trung Quốc năm 2016 (1560–13600 ng/g, trung bình: 5310 ng/g) [43] vào mùa mưa. Kết quả của nghiên cứu này cao hơn hầu hết các nghiên cứu về phthalate trong trầm tích sông đã công bố trước đây ở Ấn Độ [72], Trung Quốc [73, 86, 88] và chỉ thấp hơn số liệu báo cáo ở các sông chảy qua đô thị ở phía Bắc Trung Quốc (22400–369000, trung bình: 188000 ng/g) [41]. Xét riêng từng khu vực lấy mẫu, tổng hàm lượng phthalate giảm dần theo thứ tự: mẫu thu tại sông Tô Lịch (10958–124715; trung bình/trung vị: 49971/42225 ng/g) > sông Nhuệ (2132–89882; trung bình/trung vị: 29340/20674 ng/g) > sông Đáy (1132–34093; trung bình/trung vị: 13812/10340 ng/g). Trong số 10 phthalate, DEHP được phát hiện với nồng độ cao nhất ở tất cả các mẫu, chiếm 75,9–87,6% tổng hàm lượng phthalate, thấp hơn là DBP (4,70–9,28%) và BBzP (3,60–5,89%). Sự đóng góp nồng độ của DMP, DEP, DPrP và DnOP không đáng kể (<1%). Kết quả phân bố hàm lượng các phthalate trong trầm tích tương tự một số nghiên cứu đã công bố, như: DEHP đóng góp nồng độ cao nhất trong mẫu trầm tích sông chảy qua đô thị ở Trung Quốc (40–50%, thậm chí 92%) [43], theo sau là DBP và BBzP. Nhìn chung, sự đóng góp chính của DEHP trong trầm tích có thể do chất này được sử dụng với hàm lượng lớn trong các sản phẩm tiêu dùng và có thời gian bán phân hủy lâu hơn các phthalate khác. Kết quả phân tích cũng không chỉ ra xu hướng rõ ràng về sự phân bố của các chất này theo dòng chảy (thượng lưu về hạ lưu) của mỗi con sông. Do vậy, sự tích tụ của chúng trong trầm tích còn phụ thuộc vào các yếu tố ngoại cảnh, khả năng tích lũy trong nước cũng như tốc độ phân hủy của chúng trong trầm tích. Thời gian bán phân hủy của các phthalate từ vài ngày

đến vài tháng.

Có thể thấy, nồng độ của cả 3 nhóm chất paraben, bisphenol, phthalate đều thấp nhất ở sông Đáy. Sự khác nhau có thể liên quan đến đặc điểm đặc trưng của 3 con sông như nguồn nước, lượng nước xả và mật độ dân cư ở các điểm xung quanh khu vực lấy mẫu. Trên thực tế, sông Tô Lịch và sông Nhuệ chảy qua khu vực có mật độ dân số cao và chứa nước thải đô thị chưa qua xử lý, còn sông Đáy chủ yếu chảy qua khu vực ngoại thành với mật độ dân cư thưa thớt hơn. Theo tác giả Nguyễn cùng cộng sự, 96% lưu lượng nước thải của Hà Nội (458000 m³/ngày) đổ vào các sông, trong đó sông Tô Lịch nhận 2/3 lượng nước thải này. Sông Nhuệ tiếp nhận nước thải sinh hoạt từ sông Tô Lịch với tổng lưu lượng khoảng 501120 m³/ngày [61]. Quá trình công nghiệp hóa và đô thị hóa đã làm gia tăng sự ô nhiễm của các chất paraben, bisphenol và phthalate vào trong trầm tích. Vì vậy, mức độ ô nhiễm của các hợp chất này trong môi trường cần được xem xét nhiều hơn, đặc biệt là ở các nước đang phát triển như Việt Nam.

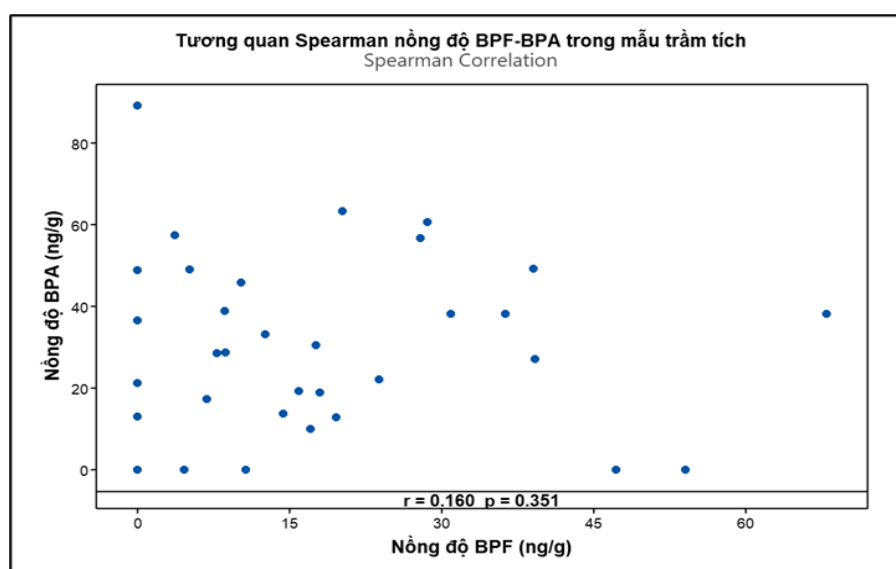
3.6.2. Đặc trưng ô nhiễm paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu trầm tích

Giá trị tương quan Spearman nồng độ của 7 paraben trong mẫu trầm tích tại Hà Nội cho thấy mối tương quan nghịch của hầu hết các cặp chất. Điều này đưa đến giả thuyết các hợp chất này không tới từ một nguồn phát thải cố định và sự lắng đọng và tích lũy các chất ở mỗi khu vực sông là hoàn toàn khác nhau. Giá trị tương quan dao động từ -0,63 đến 0,224; và tương quan dương lớn nhất là của cặp MeP-EtP (0,224) và PrP-MeP (0,22) một lần nữa khẳng định lượng MeP; PrP và EtP chiếm ưu thế trong việc sử dụng và được sử dụng gần như cùng nhau trong các sản phẩm.

Bảng 3.25. Tương quan Spearman nồng độ paraben trong các mẫu trầm tích

	MeP	EtP	PrP	<i>i</i> PrP	BuP	BzP
EtP	0,099 ^a					
	0,564 ^b					
PrP	0,121	-0,308				
	0,481	0,068				
<i>i</i>PrP	-0,083	0,040	0,050			

	MeP	EtP	PrP	iPrP	BuP	BzP
	0,632	0,816	0,377			
BuP	0,020	0,040	0,171	-0,357		
	0,906	0,815	0,930	0,800		
BzP	0,067	0,113	0,222	-0,039	-0,031	
	0,698	0,512	0,837	0,128	0,080	
HepP	-0,192	-0,031	-0,134	-0,034	0,305	0,167
	0,262	0,857	0,520	0,829	0,240	0,546



Hình 3.27. Tương quan Spearman nồng độ BPA – BPF trong mẫu trầm tích

Đối với 2 hợp chất BPA và BPF, tương quan nồng độ xác định trong trầm tích rất kém ($r=0,160$, $p=0,351$) cho thấy không có nguồn phát thải đóng góp đồng thời cả BPA và BPF trong các mẫu này. Đây cũng là dấu hiệu tích cực trong việc chuyển đổi sử dụng vật liệu mới trong sản xuất hàng tiêu dùng. Tuy nhiên trên thực tế tại khu vực thu thập mẫu, sau khi xử lý sơ bộ trầm tích nhận thấy có rất nhiều rác thải có khả năng tiềm ẩn hợp chất bisphenol lẫn trong trầm tích điển hình là các loại vật liệu chống cháy, thạch cao, nhựa tổng hợp. Đây là những loại vật dụng có khả năng được tổng hợp từ bisphenol hoặc có thành phần bisphenol.

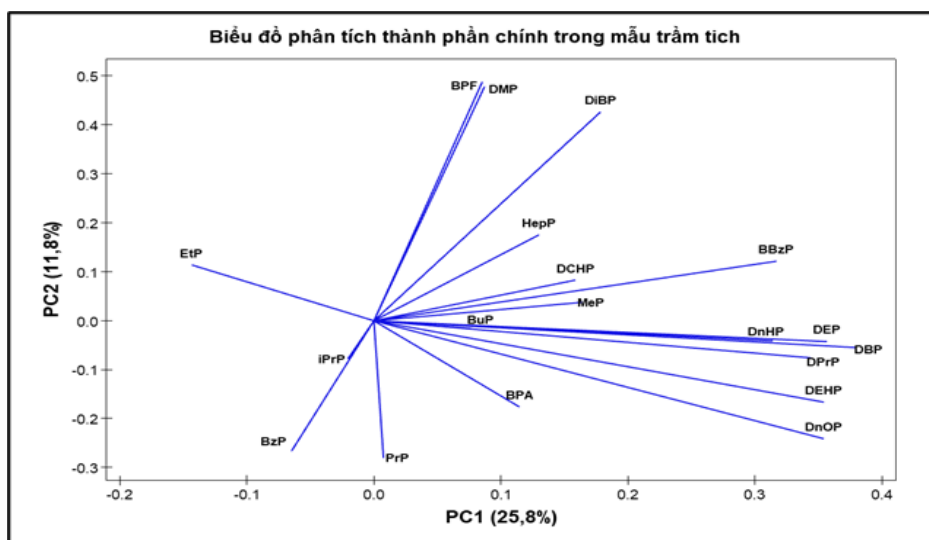
Kết quả phân tích tương quan Spearman nồng độ từng cặp phthalate trong mẫu trầm tích (Bảng 3.26) cho thấy tồn tại những mối tương quan trung bình giữa nồng

độ của DMP-DiBP ($r=0,679$), DBP-DnHP ($r=0,727$); DBP-BBzP ($r=0,686$); DBP-DEHP ($r=0,607$), DBP-DnOP ($r=0,635$); DEHP-DnOP ($r=0,618$). Nhìn chung, các cặp chất mà trong cấu tạo có mạch carbon (nhóm alkyl) từ 4–8 nguyên tử carbon có mối tương quan về nồng độ đáng kể hơn các cặp chất có chuỗi mạch carbon ngắn trong phân tử (nhóm alkyl từ 1–3 nguyên tử carbon) (trừ DMP–DiBP). Kết quả này có thể được giải thích dựa vào tính chất hóa lý tương tự nhau và chúng đều được làm phụ gia trong các vật liệu nhựa.

Bảng 3.26. Tương quan Spearman nồng độ các cặp phthalate trong trầm tích

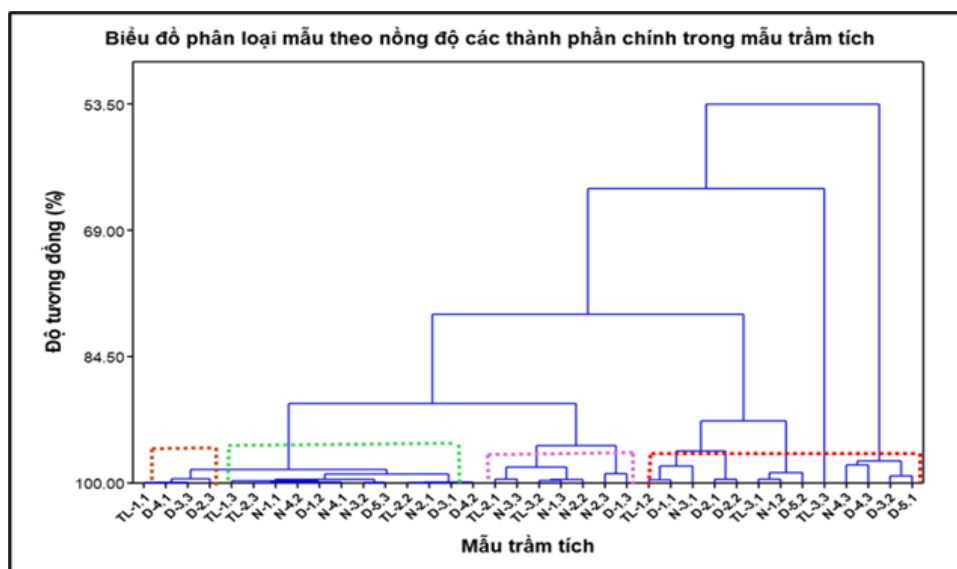
	DMP	DEP	DPrP	DBP	DiBP	DnHP	BBzP	DCHP	DEHP
DEP	0,316 ^a								
	0,061 ^b								
DPrP	0,375	0,436							
	0,024	0,008							
DBP	0,340	0,302	0,445						
	0,043	0,073	0,007						
DiBP	0,679	0,392	0,416	0,395					
	0,000	0,018	0,012	0,017					
DnHP	0,281	0,351	0,186	0,727	0,373				
	0,097	0,036	0,278	0,000	0,025				
BBzP	0,287	0,383	0,221	0,686	0,358	0,554			
	0,089	0,021	0,194	0,000	0,032	0,000			
DCHP	0,357	0,278	0,142	0,363	0,405	0,248	0,383		
	0,032	0,100	0,407	0,029	0,014	0,145	0,021		
DEHP	0,415	0,595	0,398	0,607	0,520	0,588	0,526	0,409	
	0,012	0,000	0,016	0,000	0,001	0,000	0,001	0,013	
DnOP	0,275	0,460	0,326	0,635	0,349	0,570	0,599	0,368	0,618
	0,104	0,005	0,053	0,000	0,037	0,000	0,000	0,027	0,000

a: giá trị tương quan r; b: khoảng tin cậy p



Hình 3.28. Biểu đồ phân tích thành phần chính trong mẫu trầm tích

Kết quả phân tích thành phần chính dựa trên nồng độ các paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu trầm tích cho thấy sự đóng góp của các chiều PC1, PC2, PC3, PC4 đến tổng phương sai tích lũy lần lượt là 25,8%; 11,8%; 9,7% và 8,6%. Trong đó, một số chất có đóng góp đáng kể (>35%) như PrP, DMP, HepP, DPrP, DiBP, MeP và BPA.



Hình 3.29. Biểu đồ phân loại mẫu trầm tích theo nồng độ các thành phần chính

Hình 3.29 biểu diễn thuật toán phân loại các mẫu trầm tích dựa trên nồng độ của các thành phần chính phát hiện được trong mẫu. Có thể thấy rằng, chỉ có sự tương đồng khá rõ ràng (độ tương đồng khoảng 90%) về đặc trưng nồng độ chất

phân tích đối với các mẫu thu tại sông Đáy (D-1.1; D-2.1; D-2.2; D-5.2; D-4.3; D-3.2; D-5.1). Đây là các mẫu có nồng độ thành phần chính thấp hơn so với các mẫu còn lại. Mẫu thu tại sông Tô Lịch và sông Nhuệ không có sự khác biệt một cách rõ ràng. Đối chiếu với thông tin các điểm lấy mẫu, dọc theo các con sông này có nhiều làng nghề truyền thống như làm lụa, chế biến bún, bánh đa sử dụng công cụ thô sơ, đơn giản, nguồn nước thải cũng chưa được xử lý. Đặc biệt, tro xỉ chưa qua xử lý từ các làng nghề này đóng góp lượng lớn vào thành phần xả thải ra sông. Bên cạnh đó, nguồn nước ở các con sông này chủ yếu là từ hoạt động dân sinh, bị ô nhiễm bởi cả rác thải nhựa tổng hợp, nhựa sử dụng một lần như hộp xốp, túi nilon, cốc nhựa.

3.7. ƯỚC TÍNH ẢNH HƯỞNG CỦA PARABEN, BISPENOL, PHTHALATE TỚI HỆ SINH THÁI VÀ SỨC KHỎE CON NGƯỜI

3.7.1. Rủi ro tới các sinh vật sống trong môi trường nước và trầm tích bị ô nhiễm paraben, bisphenol và phthalate

Những ảnh hưởng của paraben, bisphenol và phthalate tới *D.magnia* trong nước hồ và nước sông được đánh giá qua chỉ số RQ, với giá trị PNEC như sau [48]:

- Nhóm paraben: MeP; EtP, PrP, *i*PrP, BuP, BzP, HepP lần lượt là 63000; 14000; 4900; 4500; 3100; 4600; 730 ng/L
- Nhóm bisphenol: BPA, BPF lần lượt là 7300 và 8700 ng/L
- Nhóm phthalate: DMP; DEP; DiBP; DBP; DEHP lần lượt là 1100; 165; 0,9; 10; 6 µg/L.

Bảng 3.27. RQ ước tính đối với *D.magnia* trong môi trường nước bị nhiễm paraben, bisphenol, phthalate

Paraben	Nước hồ	Nước sông	Bisphenol	Nước hồ	Nước sông	Phthalate	Nước hồ	Nước sông
MeP	0,0002	0,001	BPF	0,006	0,013	DMP	0,001	0,003
EtP	0,0007	0,001	BPA	0,004	0,010	DEP	0,02	0,05
PrP	0,0020	0,005				DiBP	8,5	14,7
<i>i</i> PrP	0,0013	0,003				DBP	1,2	1,2
BuP	0,0007	0,002				DEHP	3,0	9,4

Paraben	Nước hồ	Nước sông	Bisphenol	Nước hồ	Nước sông	Phthalate	Nước hồ	Nước sông
BzP	0,0007	0,001						
HepP	0,0046	0,013						

Nhìn chung, rủi ro ước tính cho loài *D.magina* sống trong môi trường nước thuộc nghiên cứu bị ảnh hưởng bởi cả 7 paraben, BPA, BPF, DMP ở mức thấp với $RQ < 0,01$. Tuy nhiên, các nghiên cứu về độc tính trước đây đã xác nhận rằng nồng độ các chất gây rối loạn nội tiết từ 100–10000 ng/L trong môi trường nước đã có thể ảnh hưởng tiêu cực đối với sinh vật [65, 71, 91]. Điều này gợi ý rằng ngay cả ở các giá trị rủi ro ước tính ở mức thấp, vẫn cần xem xét đến ô nhiễm nguồn nước liên quan đến các chất gây rối loạn nội tiết như paraben và bisphenol. Nồng độ DEP gây ảnh hưởng mức độ trung bình đối với loài này ($0,01 \leq RQ < 0,1$). Đáng chú ý, giá trị RQ ước tính đối với các chất DiBP, DBP, DEHP đều lớn hơn 1, ghi nhận ảnh hưởng nghiêm trọng đối với loài sinh vật này.

Thương số RQ được áp dụng tính tương tự đối với loài cá *mekada* sống ở sông có phát hiện sự tích tụ của paraben, bisphenol, phthalate trong trầm tích với giá trị PNEC như sau [20]:

- Nhóm paraben: MeP; EtP, PrP, *i*PrP, BuP, BzP, HepP lần lượt là 630; 140; 49; 45; 31; 46; 7,3 ng/g
- Nhóm bisphenol: BPA, BPF lần lượt là 11 và 30,2 ng/g
- Nhóm phthalate: DMP; DEP; DiBP; DBP; DEHP lần lượt là 11000; 1650; 90; 100; 60 ng/g.

Bảng 3.28. RQ ước tính cho loài cá (*mekada*) trong mẫu trầm tích có tích tụ paraben, bisphenol, phthalate

Paraben	RQ	Bisphenol	RQ	Phthalate	RQ
MeP	0,04	BPA	1,39	DMP	0,004
EtP	0,04	BPF	0,93	DEP	0,09
PrP	0,41			DBP	16,1
<i>i</i> PrP	0,07			DiBP	39,2

Paraben	RQ	Bisphenol	RQ	Phthalate	RQ
BuP	0			DEHP	388
BzP	0				
HepP	0				

Từ Bảng 3.28 có thể thấy rằng, ngoài các paraben phát hiện trong mẫu trầm tích với hàm lượng rất thấp có chỉ số rủi ro RQ <0,01 thì mức ảnh hưởng đối với sinh vật trong các mẫu trầm tích thuộc nghiên cứu nhìn chung đều ở mức cao (HQ >1). Điều này cung cấp thêm một dữ liệu về mức độ ô nhiễm bisphenol và phthalate ở các con sông này. Đáng chú ý, các hợp chất này không có mặt tự nhiên trong trầm tích mà được giải phóng từ các sản phẩm chứa chúng và tích lũy vào môi trường này. Chúng được tìm thấy trong tất cả các mẫu thu thập ở nhiều địa điểm và thời gian khác nhau, phản ánh mức độ sử dụng phổ biến.

3.7.2. Rủi ro phơi nhiễm sức khỏe con người

Liều lượng hấp thụ hàng ngày (ID) của các phthalate được chọn (DBP, DiBP, BBzP, DEHP) thông qua việc nuốt phải bụi được ước tính cho những người dân bình thường và những người bị phơi nhiễm nghề nghiệp trong các khu làm việc ở nghiên cứu này. Đối với người dân bình thường, tốc độ hấp thụ bụi là 20 mg/ngày (tương ứng với 16/24 giờ) ở nhà và 60 mg/ngày (tương ứng với 8/24 giờ) ở nơi làm việc. Trọng lượng cơ thể trung bình ước tính là 60 kg [84]. Giá trị ước tính phơi nhiễm của các chất được chọn được tóm tắt trong Bảng 3.29.

Bảng 3.29. Rủi ro phơi nhiễm ở người do ăn nuốt bụi (ng/kg/ngày)

Paraben	Ở nhà	Nơi làm việc	Bisphenol	Ở nhà	Nơi làm việc	Phthalate	Ở nhà	Nơi làm việc
MeP	0,061	0,509	BPF	0,131	47,7	DBP	1,09	11,2
EtP	0,010	0,017	BPA	0,176	7,2	DiBP	0,964	5,37
PrP	0,027	0,056				BBzP	0,879	7,74
<i>i</i> PrP	0,005	0,008				DEHP	8,63	42,2
BuP	0,013	0,024						
BzP	0,004	0,007						

Paraben	Ở nhà	Nơi làm việc	Bisphenol	Ở nhà	Nơi làm việc	Phthalate	Ở nhà	Nơi làm việc
HepP	0,004	0,018						

Liều phơi nhiễm paraben trung bình hàng ngày ước tính cho người bình thường là 0,124 ng/kg/ngày và 0,639 ng/kg/ngày đối với người làm việc tại các xưởng trong nghiên cứu. Trong đó, ước tính phơi nhiễm paraben chủ yếu do phơi nhiễm MeP (0,061–0,509 ng/kg/ngày) và PrP (0,027–0,056 ng/kg/ngày). Giá trị ước tính cho người bình thường tương tự với kết quả phơi nhiễm paraben do bụi trong nhà công bố năm 2016 (0,113 ng/kg/ngày) [82] và 2021 (0,148–0,244 ng/kg/ngày) [83] ở Việt Nam và thấp hơn nhiều so với giá trị công bố năm 2018 ở Mỹ (1,8 ng/kg/ngày) [15]. Tuy nhiên, ở các khu vực làm việc, kết quả của nghiên cứu thậm chí thấp hơn liều phơi nhiễm do tiêu hóa bụi của người làm tại các cửa hàng mỹ phẩm ở Nanjiang, Trung Quốc (trung vị: 4,6 ng/kg/ngày) [42].

Liều phơi nhiễm trung bình hàng ngày ước tính của DEHP là 8,63 ng/kg/ngày đối với người bình thường và 42,2 ng/kg/ngày đối với người làm việc ở các xưởng, cao hơn giá trị ước tính cho DBP, DiBP, BBzP 8–10 lần đối với người bình thường (0,879–1,09 ng/kg/ngày) và 4–8 lần đối với công nhân tại các xưởng nghiên cứu (5,37–11,2 ng/kg/ngày). Giá trị này của những người có khả năng bị phơi nhiễm do nghề nghiệp cao hơn 5–10 lần so với những người bình thường. Tuy nhiên, liều lượng phơi nhiễm này vẫn nhỏ hơn nhiều so với giá trị tham chiếu được đề xuất bởi các tổ chức chuyên môn như Cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ, Tổ chức An toàn sản phẩm tiêu dùng Mỹ và so với liều tham chiếu (RfD). Vì vậy, nguy cơ sức khỏe của người liên quan đến bụi nhiễm phthalate qua đường ăn nuốt trong nghiên cứu này là có thể chấp nhận được. So sánh với đường hít thở không khí trong một công bố ở Việt Nam, sự đóng góp qua con đường ăn nuốt bụi hàng ngày khá nhỏ. Đáng chú ý, nồng độ trung bình của tổng các chất chuyển hóa của phthalate trong mẫu nước tiểu của người Việt Nam (133 ng/mL) thấp hơn so với Trung Quốc (234 ng/mL) nhưng vẫn cao hơn giá trị của người Nhật Bản (120 ng/mL) và người Hàn Quốc (117 ng/mL) [29]. Trong khi đó, chế độ ăn uống đã được ghi nhận là nguồn phơi nhiễm

quan trọng của các hợp chất gây ô nhiễm này [68]. Mặc dù liều lượng phơi nhiễm phthalate do hấp thụ bụi thấp hơn tham chiếu nhưng việc đánh giá rủi ro sức khỏe qua con đường tiêu thụ thực phẩm cũng cần thiết được tiến hành ở các nghiên cứu tiếp theo.

Dựa vào giá trị liều lượng phơi nhiễm paraben, bisphenol và phthalate hàng ngày (EDI) trong Bảng 3.35 và giá trị liều tham chiếu qua đường miệng mục 1, rủi ro không gây ung thư (HQ) của các hợp chất này được trình bày trong Bảng 3.30.

Bảng 3.30. Giá trị rủi ro không gây ung thư (HQ)

	Nhà ở	Xưởng sửa chữa xe	Xưởng tái chế chất thải
MeP+EtP	$1,78 \times 10^{-8}$	$1,54 \times 10^{-9}$	$9,32 \times 10^{-8}$
PrP	$6,70 \times 10^{-7}$	$3,82 \times 10^{-8}$	$9,72 \times 10^{-7}$
iPrP	$6,25 \times 10^{-7}$	-	$6,95 \times 10^{-7}$
BuP	$1,68 \times 10^{-6}$	-	$2,17 \times 10^{-6}$
BzP	$4,52 \times 10^{-7}$	-	$6,23 \times 10^{-7}$
HepP	$4,88 \times 10^{-7}$	-	$1,58 \times 10^{-6}$
BPA	$8,82 \times 10^{-6}$	$2,08 \times 10^{-4}$	$1,85 \times 10^{-5}$
DBP	$2,73 \times 10^{-4}$	$6,35 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-3}$
DiBP	$1,21 \times 10^{-5}$	$1,53 \times 10^{-5}$	$3,06 \times 10^{-5}$
BzBP	$4,39 \times 10^{-6}$	$8,16 \times 10^{-7}$	$2,70 \times 10^{-5}$
DEHP	$4,31 \times 10^{-4}$	$8,32 \times 10^{-4}$	$5,54 \times 10^{-4}$

Có thể thấy giá trị HQ ước tính ở trong cả ba môi trường nghiên cứu là nhà ở, xưởng sửa xe, xưởng tái chế rác thải đều thấp hơn 1 rất nhiều. Điều này chỉ ra rằng các hợp chất paraben, bisphenol, phthalate tồn tại trong bụi lắng nhìn chung không gây ra mức độ rủi ro không ung thư đáng kể. Việc xác định được giá trị HQ rất nhỏ đảm bảo đưa ra được khuyến cáo an toàn với 3 nhóm hợp chất cho người làm việc trong các môi trường lao động có lượng bụi cao. Tuy nhiên đây chỉ là giá trị ước

tính cho 3 nhóm hợp chất nghiên cứu, để đánh giá chính xác hơn cần có những nghiên cứu toàn diện hơn về các hợp chất khác cũng như tác động về tính chất vật lý của bụi.

Trong số các hợp chất nghiên cứu DEHP là được xác nhận có khả năng gây ung thư đối với con người nên cần phải đưa ra đánh giá về rủi ro ung thư của hợp chất này. Giá trị ILCR được tính toán dựa trên khả năng gây ung thư đối với việc tiếp xúc trong khoảng 70 năm với tần suất tiếp xúc là 365 ngày/năm. Giá trị này ước tính cho người bình thường ở nhà ở, xưởng sửa chữa xe và xưởng tái chế chất thải lần lượt là $3,02 \times 10^{-7}$; $5,83 \times 10^{-7}$; $3,88 \times 10^{-7}$ đều nhỏ hơn 10^{-6} cho thấy khả năng rủi ro gây ung thư của hợp chất này trong mẫu bụi thu thập là không đáng kể. Mặc dù trong môi trường có lượng bụi lớn, khu vực ô nhiễm cao nhưng lượng hít vào và sự ảnh hưởng đến sức khỏe với hợp chất DEHP có thể chấp nhận được. Tuy nhiên, đánh giá này chỉ là sự tham khảo với giá trị tức thời tại thời điểm thu thập mẫu, giá trị DEHP tại các địa điểm này có khả năng biến động rất lớn tùy theo thực tế tại từng khu vực nên chỉ số này có thể cao bất thường. Vì vậy, việc hạn chế tiếp xúc với các mẫu bụi có chứa DEHP vẫn được khuyến cáo trong môi trường làm việc và trong nhà.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Đã xác nhận được giá trị sử dụng của các phương pháp phân tích 7 paraben, 2 bisphenol, 10 phthalate trong 3 nền mẫu môi trường là bụi lắng, nước mặt và trầm tích, sử dụng các kỹ thuật phân tích hiện đại và độ tin cậy cao.

2. Bước đầu đánh giá một số đặc điểm ô nhiễm của các hợp chất này trong cả 3 nền mẫu bụi lắng, nước mặt và trầm tích thu tại Hà Nội. Ở Việt Nam hiện nay có rất ít hoặc chưa có công bố về sự có mặt và phân bố của các hợp chất này trong mẫu nước mặt và trầm tích.

3. Bước đầu ước tính một số rủi ro tới sức khỏe con người qua con đường tiêu hóa bụi và ảnh hưởng tới hệ sinh thái nước, trầm tích do môi trường có chứa các chất ô nhiễm paraben, bisphenol, phthalate.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu thực hiện, luận án đã hoàn thành mục tiêu đề ra và thu được một số kết luận sau:

1. Đã khảo sát và xác nhận giá trị sử dụng của các quy trình phân tích 7 paraben, 2 bisphenol và 10 phthalate trong 3 nền mẫu bụi lắng, nước và trầm tích với độ thu hồi, độ lặp lại, độ tái lặp nằm trong khoảng quy định. Giới hạn phát hiện của các phương pháp cho phép có thể phân tích nồng độ chất trong mẫu ở mức độ ng/L hoặc ng/g.

2. Phân tích và đánh giá sự phân bố của chúng trong 3 nền mẫu bụi lắng, nước và trầm tích thu thập tại Hà Nội, Việt Nam. Ở mẫu bụi lắng, nồng độ paraben, bisphenol, phthalate đều giảm dần theo thứ tự ở xưởng tái chế chất thải > nhà ở > xưởng sửa chữa xe. MeP, BPF và DEHP là các chất có nồng độ vượt trội trong mỗi nhóm, chiếm lần lượt khoảng 49–80%; 92% và 42–67%. Tương quan Spearman chỉ ra sự đóng góp tuyến tính cao về nồng độ của hầu hết các paraben, bisphenol và các phthalate có khối lượng phân tử thấp. Kết quả phân tích thành phần chính ghi nhận nồng độ HepP, DMP, DEP, BPF, DBP, DiBP, DnHP, DEHP có ảnh hưởng chính đến phân bố các chiều PC và phân tích cụm ghi nhận các mẫu có sự tương đồng theo khu vực lấy mẫu. Ngoài ra, nghiên cứu đã phân tích mở rộng hàm lượng phthalate trong mẫu bụi siêu mịn $PM_{0.5}$ và $PM_{0.1}$ thu tại các nút giao thông ở tỉnh Bắc Ninh- một trong các vùng kinh tế vệ tinh của Hà Nội. Kết quả phân tích mẫu nước mặt lấy tại hồ và sông ghi nhận tổng nồng độ paraben (nước hồ/nước sông: 46,1/141 ng/L) < bisphenol (80,9/185 ng/L) < phthalate (51191/126695 ng/L) trong đó, MeP, BPF và DEHP vẫn đóng góp nồng độ lớn nhất vào từng nhóm. Các mẫu nước mặt sau xử lý có sự giảm đáng kể cả về tần suất và nồng độ các chất đo được nhưng chưa giảm hoàn toàn. Tương quan Spearman về nồng độ các chất này trong mẫu nước chỉ cho một vài cặp có tính chất tương đồng trong cấu trúc (DBP-DiBP) hoặc sử dụng cùng nhau (MeP-PrP) trong thương mại có mối tương quan dương. Phân tích thành phần chính các mẫu nước hồ cho kết quả phân tán với các chất còn

trong nước sông tìm ra chỉ có 5 phthalate có đóng góp nổi trội. Ở mẫu trầm tích, nồng độ phthalate (28028 ng/g) cao hơn hàng trăm lần nồng độ paraben (51,9 ng/g) và bisphenol (43,3 ng/g). MeP, BPF và DEHP vẫn đóng góp nồng độ lớn nhất. Phân tích tương quan Spearman và thành phần chính đều cho kết quả khả phân tán, cho thấy sự tích tụ trong trầm tích của các hợp chất này khá phức tạp, nguồn phát sinh đa dạng và chịu ảnh hưởng bởi môi trường.

3. Bước đầu ước tính liều phơi nhiễm paraben, bisphenol và phthalate hàng ngày ở nơi làm việc và tại nhà ở do ăn nuốt phải hạt bụi, rủi ro không gây ung thư của 7 paraben, BPA, BPF, DMP, DEP, DiBP, DBP, DEHP và rủi ro gây ung thư của DEHP. So với các tham chiếu hiện hành, mức ảnh hưởng tới sức khỏe con người vẫn trong giới hạn chấp nhận được. Kết quả ước tính rủi ro đối với một số loài sinh vật (*D.magna* và cá *mekada*) sống trong môi trường nước và trầm tích nghiên cứu cho thấy các paraben, bisphenol không gây ra ảnh hưởng đáng kể. DiBP, DBP, DEHP gây mức ảnh hưởng cao đối với các loài sinh vật này.

KIẾN NGHỊ

Nhóm nghiên cứu tiếp tục khảo sát, cải tiến quy trình phân tích để tiến tới xây dựng quy trình phân tích đồng thời paraben và bisphenol trên thiết bị cũng như mở rộng nghiên cứu sang mẫu sinh phẩm và xác định cơ chế chuyển hóa của các chất trong môi trường cũng như trong cơ thể con người.

**DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN
LUẬN ÁN**

1. **Thuy Minh Le**, Ha My Nu Nguyen, Vy Khanh Nguyen, Anh Viet Nguyen, Nam Duc Vu, Nguyen Thi Hong Yen, Anh Quoc Hoang, Tu Binh Minh, Kurunthachalam Kannan, Tri Manh Tran (2021), “Profile of phthalic acid esters (PAEs) in bottled water, tap water, lake water, and wastewater samples collected from Hanoi, Vietnam”, *Science of The Total Environment (Elsevier)* Vol. 788, 147831.
2. Anh Quoc Hoang, **Thuy Minh Le**, Ha My Nu Nguyen, Huong Quang Le, Nam Duc Vu, Ngoc Chau Chu, Giang Huong Minh Dang, Tu Binh Minh, Shin Takahashi, Tri Manh Tran (2021), “Phthalic acid esters (PAEs) in workplace and house dust from Vietnam: concentrations, profiles, emission sources and exposure risk”, *Environmental Science and pollution research* Vol. 29, pp. 14046–14057.
3. **Thuy Minh Le**, Chi Linh Thi Pham, Ha My Nu Nguyen, Thi Thuy Duong, Thi Phuong Quynh Le, Dong Thanh Nguyen, Nam Duc Vu, Tu Binh Minh, Tri Manh Tran (2022), “Distribution and ecological risk assessment of phthalic acid esters in surface sediments of three rivers in Northern Vietnam”, *Environmental Research* Vol. 209, 112843.
4. **Thuy Minh Le**, Phuong Thi Pham, Truong Quang Nguyen, Trung Quang Nguyen, Minh Quang Bui, Hoa Quynh Nguyen, Nam Duc Vu, Kurunthachalam Kannan, Tri Manh Tran (2022), “A survey of parabens in aquatic environments in Hanoi, Vietnam and its implications for human exposure and ecological risk”, *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 29, pp. 46767–46777.
5. Ta Anh Ngoc, **Le Minh Thuy**, Nguyen Nu My Ha, Nguyen Thi Thanh Huyen, Dang Minh Huong Giang, Chu Ngoc Chau, Phung Duc Hoa, Nguyen Thieu An, Tu Binh Minh, Tran Manh Tri (2022), “Study on determination of PAEs in water samples by using solid phase extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry”, *The 7th analytica Vietnam Conference*, pp. 265–273.

6. **Le Minh Thuy**, Dang Thi Lieu, Vu Duc Nam, Nguyen Thuy Ngoc, Duong Hong Anh, Tran Manh Tri (2022), “Determination of bisphenol in indoor dust samples by liquid chromatography in combination with quadrupole mass spectrometry (LC-MS/MS)”, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology* Vol. 38 (3), pp. 113–122.
7. **Thuy Minh Le**, Huong Le Quang, Anh Hai Tran, Minh Bui Quang, Nam Duc Vu, Huong Nguyen Thi, Hoa Vu Khanh, Kurunthachalam Kannan, Tri Manh Tran (2023), “Co-occurrence of phthalic acid esters (PAEs) and cyclic volatile methylsiloxanes (cVMSs) in fine particulate matter (PM_{0.5} and PM_{0.1}) collected from an industrial area in Vietnam”, *Environmental Research* Vol. 237(Part 2), 117018.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

1. Bộ Tài nguyên và Môi trường (2013), *Quy chuẩn quốc gia về chất lượng không khí xung quanh QCVN 05:2013/BTNMT*.
2. Bộ Tài nguyên và Môi trường (2016), *Quy định kỹ thuật quan trắc môi trường và quản lý thông tin, dữ liệu quan trắc chất lượng môi trường Thông tư số 10/2021/TT-BTNMT*.
3. Bộ Y tế (2011), *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về an toàn vệ sinh đối với bao bì, dụng cụ bằng nhựa tổng hợp tiếp xúc trực tiếp với thực phẩm QCVN 12-1:2011/BYT*.
4. Bộ Y tế (2011), *Quyết định về việc ban hành quy định tạm thời mức giới hạn nhiễm chéo bis(2-ethylhexyl)phthalate trong thực phẩm số 2204/QĐ-BYT*.
5. Cục Quản lý Dược (2015), *Công văn số 6577/QLD-MP 2015 cập nhật quy định về các chất dùng trong mỹ phẩm*.
6. Trương Anh Dũng, Hạnh Thị Dương, Bùi Quốc Lập (2019), “Hiện trạng ô nhiễm của phthalate trong bụi không khí tại một số khu vực ở Hà Nội và bước đầu đánh giá sự phơi nhiễm của DEHP với sức khỏe con người”, *Khoa học kỹ thuật thủy lợi và môi trường* Tập 64 (3), tr. 54–59.

Tiếng Anh

7. Anh H.Q., Nguyen H.M.N., Do T.Q., Tran K.Q., Minh T.B., Tran T.M. (2021), “Air pollution caused by phthalates and cyclic siloxanes in Hanoi, Vietnam: Levels, distribution characteristics, and implications for inhalation exposure”, *Science of The Total Environment* Vol. 760, 143380.
8. Anne O., Paulauskiene T. (2021), “The assessment of the sewage and sludge contamination by phthalate acid esters (PAEs) in Eastern Europe countries”, *Sustainability* Vol. 13 (2), pp. 529.
9. AOAC official methods of analysis (2016), *Appendix F: Guidelines for Standard method performance requirements*.
10. Bledzka D., Gromadzinska J., Wasowicz W. (2014), “Parabens from

- environmental studies to human health”, *Environment International* Vol. 67, pp. 27–42.
11. Cao Y., Li J., Wu R., Lin H., Lao J.Y., Ruan Y., Zhang K., Wu J., Leung K.M.Y., Lam P.K.S. (2022), “Phthalate esters in seawater and sediment of the northern South China sea: Occurrence, distribution, and ecological risks”, *Science of the Total Environment* Vol. 811, 151412.
 12. Carmona E., Andreu V., Pico Y. (2014), “Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: from waste to drinking water”, *Science of The Total Environment* Vol. 484, pp. 53–63.
 13. Chang C.L., Chen H.T., Chen C.Y., Chen E.Y., Lin K.T., Jung C.C. (2023), “Gas-phase and PM_{2.5}-bound phthalates in nail salons: Characteristics, exposure via inhalation, and influencing factors”, *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 30, pp. 6146–6158.
 14. Chen D., Kannan K., Tan H., Zheng Z., Feng Y.L., Wu Y., Widelka M. (2016), “Bisphenol analogues other than BPA: Environmental occurrence, human exposure, and toxicity - A review”, *Environmental Science and Technology* Vol. 50 (11), pp. 5438–5453.
 15. Chen J., Hartmann E.M., Kline J., Wymelenberg K.V.D., Halden R.U. (2018), “Assessment of human exposure to triclocarban, triclosan and five parabens in U.S. indoor dust using dispersive solid phase extraction followed by liquid chromatography tandem mass spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 360, pp. 623–630.
 16. Deng M., Han X., Ge J., Liang X., Du B., Li J., Zeng L. (2021), “Prevalence of phthalate alternatives and monoesters alongside traditional phthalates in indoor dust from a typical e-waste recycling area: Source elucidation and co-exposure risk”, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 413, 125322.
 17. Derisso C.R., Pompei C.M.E., Spadoto M., Pinto T.S., Vieira E.M. (2020), “Occurrence of parabens in surface water, wastewater treatment plant in southeast of Brazil and assessment of their environmental risk”, *Water, Air, and*

Soil Pollution Vol. 231, 468.

18. Dobbins L.L., Usenko S., Brain R.A., Brooks B.W. (2009), “Probabilistic ecological hazard assessment of parabens using *Daphnia magna* and *Pimephales promelas*”, *Environmental Toxicology and Chemistry* Vol. 28 (12), pp. 2744–2753.
19. Duong H.T., Kadokami K., Pan S., Matsuura N., Nguyen T.Q. (2014), “Screening and analysis of 940 organic micro-pollutants in river sediments in Vietnam using an automated identification and quantification database system for GC–MS”, *Chemosphere* Vol. 107, pp. 462–472.
20. European Commission (2003), *Technical guidance document on risk assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances*.
21. Feng J., Zhao J., Xi N., Guo W., Sun J. (2019), “Parabens and their metabolite in surface water and sediment from the Yellow River and the Huai River in Henan Province: Spatial distribution, seasonal variation and risk assessment”, *Ecotoxicology and Environmental Safety* Vol. 172, pp. 480–487.
22. Fernandes R.A., Sampaio M.J., Drazic G., Faria J.L., Silva C.G. (2019), “Efficient removal of parabens from real water matrices by a metal-free carbon nitride photocatalyst”, *Science of the Total Environment* Vol. 716, 135346.
23. Frederiksen H., Skakkebaek N.E., Andersson A.M. (2007), “Metabolism of phthalates in humans”, *Molecular Nutrition and Food* Vol. 51 (7), pp. 889–911.
24. Fromme H., Lahrz T., Kraft M., Fembacher L., Dietrich S., Sievering S., Burghardt R., Schuster R., Bolte G., Völkel W. (2013), “Phthalates in German daycare centers: Occurrence in air and dust and the excretion of their metabolites by children (LUPE 3)”, *Environment International* Vol. 61, pp. 64–72.
25. Gao D., Li Z., Wen Z., Ren N. (2014), “Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on

- receiving waters along the Songhua River in China”, *Chemosphere* Vol. 95, pp. 110–117.
26. Gao X., Li J., Wang X., Zhou J., Fan B., Li W., Liu Z. (2019), “Exposure and ecological risk of phthalate esters in the Taihu Lake basin, China”, *Ecotoxicology and Environmental Safety* Vol. 171, pp. 564–570.
 27. González-Mariño I., Quintana J.B., Rodríguez I., Cela R. (2009), “Simultaneous determination of parabens, triclosan and triclocarban in water by liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry”, *Rapid communications in mass spectrometry* Vol. 23, pp. 1756–1766.
 28. González-Mariño I., Quintana J.B., Rodríguez I., Cela R. (2011), “Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS)”, *Water Research* Vol. 45, pp. 6770–6780.
 29. Guo Y., Alomirah H., Cho H.S., Minh T.B., Mohd M.A., Nakata H., Kannan K. (2011), “Occurrence of phthalate metabolites in human urine from several Asian countries”, *Environmental Science and Technology* Vol. 45, pp. 3138–3144.
 30. Hajizadeh Y., Pourzamani H., Ebrahimpour K., Chavoshani A., Rahimi B. (2021), “Monitoring of paraben compounds in indoor and outdoor air of a populated city”, *Atmospheric pollution Research* Vol. 12 (4), pp. 43–49.
 31. Haman C., Dauchy X., Rosin C., Munoz J.F. (2015), “Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review”, *Water Research* Vol. 68, pp. 1–11.
 32. Healy B. F., English K. R., Jagals P., Sly P. D. (2015), “Bisphenol A exposure pathways in early childhood: Reviewing the need for improved risk assessment models”, *Journal of Exposure science and environmental epidemiology* Vol. 25, pp. 544–556.
 33. Hoang H.T.T., Duong T.T., Nguyen K.T., Le Q.T.P., Luu M.T.N., Trinh D.A.,

- Le A.H., Ho C.T., Dang K.D., Nemery J., Orange D., Klein J. (2018), "Impact of anthropogenic activities on water quality and plankton communities in the Day river (Red river delta, Vietnam)", *Environmental Monitoring and Assessment* Vol. 190 (2), 67.
34. Hu Y., Zhu Q., Yan X., Liao C., Jiang G. (2019). "Occurrence, fate and risk assessment of BPA and its substituents in wastewater treatment plant: A review", *Environmental Research* Vol. 178, 108732.
35. Huong N.T.L., Ohtsubo M., Higashi T., Kanayama M. (2012), "Heavy metal concentration in sediments of the Nhue river and its water-irrigated farmland soil in the suburbs of Hanoi, Vietnam", *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* Vol. 21 (3), pp. 364-381.
36. Kang Y., Man Y.B., Cheung K.C., Wong M.H. (2012), "Risk assessment of human exposure to bioaccessible phthalate esters via indoor dust around the Pearl River Delta", *Environmental Science and Technology* Vol. 46 (15), pp. 8422–8430.
37. Karthikraj R., Vasu A.K., Balakrishna K., Sinha R.K., Kannan K. (2017), "Occurrence and fate of parabens and their metabolites in five sewage treatment plants in India", *Science of The Total Environment* Vol. 593, pp. 592–598.
38. Kashyap D., Agarwal T. (2018), "Concentration and factors affecting the distribution of phthalates in the air and dust: a global scenario", *Science of The Total Environment* Vol. 635, pp. 817–827.
39. Kweon D.J., Kim M.K., Zoh K.D. (2018), "Distribution of brominated flame retardants and phthalate esters in house dust in Korea", *Environmental Engineering Research* Vol. 23 (4), pp. 354–363.
40. Lee B.C., Yoon H., Lee B., Kim P., Moon H.B., Kim Y. (2021), "Occurrence of bisphenols and phthalates in indoor dust collected from Korean homes", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 99, pp. 68–73.
41. Li B., Liu R., Gao H., Tan R., Zeng P., Song Y. (2016), "Spatial distribution

- and ecological risk assessment of phthalic acid esters and phenols in surface sediment from urban rivers in Northeast China”, *Environmental Pollution* Vol. 219, pp. 409–415.
42. Li C., Chen X. (2023), “Parabens in indoor dust from houses, university dormitories, and cosmetics stores in Nanjing, China: Occurrence and human exposure”, *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 30 (10), pp. 26929–26937.
 43. Li X., Yin P., Zhao L. (2016), “Phthalate esters in water and surface water sediments of the Pearl River estuary: distribution, ecological, and human health risk”, *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 23, pp. 19341–19349.
 44. Li X., Zheng N., Zhang W., An Q., Ji Y., Chen C., Wang S., Peng L. (2024), “Comprehensive assessment of phthalates in indoor dust across China between 2007 and 2019: Benefits from regulatory restrictions”, *Environmental Pollution* Vol. 342, 123147.
 45. Li X.J., Tang X., Zhou X.H., Chen M.S., Dai J.L., Xiong W.M., Zou Z.X., Liu H.J., Lv S.Y., Lin H., Lian M. (2013), “Determination of eight parabens in water-based food simulants migrated from antibacterial plastic packaging by LC/MS/MS”, *Applied Mechanics and Materials* Vol. 333–335, pp. 1993–1997.
 46. Liao C., Kannan K. (2013), “Concentrations and profiles of bisphenol A and other bisphenol analogues in foodstuffs from the United States and their implications for human exposure”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* Vol. 61 (19), pp. 4655–4662.
 47. Liao C., Liu F., Guo Y., Moon H.B., Nakata H., Wu Q., Kannan K. (2012), “Occurrence of eight bisphenol analogues in indoor dust from the United States and Several Asian countries: Implications for human exposure”, *Environmental Science and Technology* Vol. 46 (16), pp. 9138–9145.
 48. Lincho J., Martins R.C., Gomes J. (2021), “Paraben compounds – Part I: An

- overview of their characteristics, detection, and impacts”, *Applied Science* Vol. 11 (5), 2307.
49. Liu J., Zhang L., Lu G., Jiang R., Yan Z., Li Y. (2021), “Occurrence, toxicity and ecological risk of Bisphenol A analogues in aquatic environment – A review”, *Ecotoxicology and Environmental Safety* Vol. 208, 111481.
 50. Lucattini L., Poma G., Covaci A., Boer J., Lamoree M.H., Leonards P.E.G. (2018), “A review of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in the indoor environment: occurrence in consumer products, indoor air and dust”, *Chemosphere* Vol. 201, pp. 466–82.
 51. Lv Y., Rui C., Dai Y., Pang Q., Li Y., Fan R., Lu S. (2016), “Exposure of children to BPA through dust and the association of urinary BPA and triclosan with oxidative stress in Guangzhou, China”, *Environmental Science Process and Impacts* Vol. 18 (12), pp. 1492–1499.
 52. Ma J., Chen L.L., Guo Y., Wu Q., Yang M., Wu M.H., Kannan K. (2014), “Phthalate diesters in airborne PM_{2.5} and PM₁₀ in a suburban area of Shanghai: Seasonal distribution and risk assessment”, *Science of the Total Environment* Vol. 497–498, pp. 467–474.
 53. Ma W.L., Zhao X., Zhang Z.F., Xu T.F., Zhu F.J., Li Y.F. (2018), “Concentrations and fate of parabens and their metabolites in two typical wastewater treatment plants in northeastern China”, *Science of The Total environment* Vol. 644, pp. 754–761.
 54. Maria A., Ferreira C., Moder M., Esther M., Laespada F. (2011), “GC-MS determination of parabens, triclosan and methyl triclosan in water by in situ derivatisation and stir-bar sorptive extraction”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* Vol. 399, pp. 945–53.
 55. Marta-Sanchez A.V., Caldas S.S., Schneider A., Cardoso S.M.V.S., Primel E.G. (2018), “Trace analysis of parabens preservatives in drinking water treatment sludge, treated, and mineral water samples”, *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 25 (15), pp. 14460–14470.

56. Moos R.K., Apel P., Schröter-Kermani C., Kolossa-Gehring M., Brüning T., Koch H.M. (2017), “Daily intake and hazard index of parabens based upon 24h urine samples of the German environmental specimen bank from 1995 to 2012”, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* Vol. 27, pp. 591–600.
57. Moreman J., Lee O., Trznadel M., David A., Kudoh T., Tyler C.R. (2017), “Acute toxicity, teratogenic, and estrogenic effects of bisphenol A and its alternative replacements bisphenol S, bisphenol F, and bisphenol AF in Zebrafish Embryo-Larvae”, *Environmental Science and Technology* Vol. 51 (21), pp. 12796–12805.
58. Muenhor D., Moon H.B., Lee S., Goosey E. (2018), “Organophosphorus flame retardants (PFRs) and phthalates in floor and road dust from a manual e-waste dismantling facility and adjacent communities in Thailand”, *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* Vol. 53 (1), pp. 79–90.
59. Net S., Sempéré R., Delmont A., Paluselli A., Ouddane B. (2015), “Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices”, *Environmental Science and Technology* Vol. 49 (7), pp. 4019–4035.
60. Nguyen D.T., Le X.T.T., Trinh T.V., Do M.V. (2024), “Evaluation of chemical exposure to the sediment and green mussels (*Perna viridis*) at some coastal sites in Northern Vietnam”, *Regional Studies in Marine Science* Vol. 71, 103413.
61. Nguyen K.T., Nguyen H.M., Truong C.K., Ahmed M.B., Huang Y., Zhou J.L. (2019), “Chemical and Microbiological Risk Assessment of Urban River Water Quality in Vietnam”, *Environmental Geochemistry and Health* Vol. 41, pp. 2559–2575.
62. Noszczyńska M., Piotrowska-Seget Z. (2018), “Bisphenols: Application, occurrence, safety, and biodegradation mediated by bacterial communities in

- wastewater treatment plants and rivers”, *Chemosphere* Vol. 201, pp. 214–223.
63. Praveena S.M., The S.W., Rajendran R.K., Kannan N., Lin C.C., Abdullah R., Kumar S. (2018), “Recent updates on phthalate exposure and human health: a special focus on liver toxicity and stem cell regeneration”, *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 25 (12), pp. 11333–11342.
 64. Promtes K., Kaewboonchoo O., Kawai T., Miyashita K., Panyapinyopol B., Kwonpongsagoon S., Takemura, S. (2019), “Human exposure to phthalates from house dust in Bangkok, Thailand”, *Journal of Environmental Science Health, Part A* Vol. 54 (13), pp. 1269–1276.
 65. Qiu W., Yang M., Liu S., Lei P., Hu L., Chen B., Wu M., Wang K.J. (2018), “Toxic effects of Bisphenol S showing immunomodulation in fish macrophages”, *Environmental Science and Technology* Vol. 52 (2), pp. 831–838.
 66. Reichert G., Mizukawa A., Antonelli J., Almeida F.D., Goulart B., Filipe T.C., Rodrigues J.C. (2020), “Determination of parabens, triclosan, and lipid regulators in a subtropical urban river: Effects of urban occupation”, *Water, Air, and Soil pollution* Vol. 231 (133).
 67. Rochester J.R., Bolden A.L. (2015), “Bisphenol S and F: A systematic review and comparison of the hormonal activity of Bisphenol A substitutes”, *Environmental Health Perspectives* Vol. 123 (7), pp. 643–650.
 68. Serrano S.E., Braun J., Trasande L., Dills R., Sathyanarayana S. (2014), “Phthalates and diet: a review of the food monitoring and epidemiology data”, *Environmental Health* Vol. 13 (1), 43.
 69. Si W., Cai Y., Liu J., Shen J., Chen Q., Chen C., Ning L. (2019), “Investigating the role of colloids on the distribution of bisphenol analogues in surface water from an ecological demonstration area, China”, *Science of the Total Environment* Vol. 673, pp. 699–707.
 70. Skledar D.G., Masic L.P. (2016), “Bisphenol A and its analogs: Do their metabolites have endocrine activity?”, *Environmental Toxicology and*

Pharmacology Vol. 47, pp. 182–199.

71. Song C., Lin J., Huang X., Wu Y., Liu J., Wu C. (2016), “Effect of butyl paraben on the development and microbial composition of periphyton”, *Ecotoxicology* Vol. 25, pp. 342–349
72. Srivastava A., Sharma V.P., Tripathi R., Kumar R., Patel D.K., Mathur P.K. (2010), “Occurrence of phthalic acid esters in Gomti River sediment, India”, *Environmental Monitoring and Assessment* Vol. 169, pp. 397–406.
73. Sun J., Huang J., Zhang A., Liu W., Cheng W. (2013), “Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime”, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 248–249, pp. 142–149.
74. Sun Q., Li M., Ma C., Chen X., Xie X., Yu C.P. (2016), “Seasonal and spatial variations of PPCP occurrence, removal and mass loading in three wastewater treatment plants located in different urbanization areas in Xiamen, China”, *Environmental Pollution* Vol. 208, pp. 371–381.
75. Sun Q., Wang Y., Li Y., Ashfaq M., Dai L., Xie X., Yu C.P. (2017), “Fate and mass balance of bisphenol analogues in wastewater treatment plants in Xiamen City, China”, *Environmental Pollution* Vol. 225, pp. 542–549.
76. Terasaki M., Takemura Y., Makino M. (2012), “Paraben-chlorinated derivatives in river waters”, *Environmental Chemistry Letters* Vol. 10, pp. 401–406.
77. Thuong N.T., Yoneda M., Ikegami M., Takakura M. (2013), “Source discrimination of heavy metals in sediment and water of To Lich River in Hanoi City using multivariate statistical approaches”, *Environmental Monitoring Assessment* Vol. 185, pp. 8065–8075.
78. Toni L.D., Tisato F., Seraglia R., Roverso M., Gandin V., Marzano C., Padrini R., Foresta C. (2017), “Phthalates and heavy metals as endocrine disruptors in food: a study on pre-packed coffee products”, *Toxicology Reports* Vol. 4, pp. 234–239.

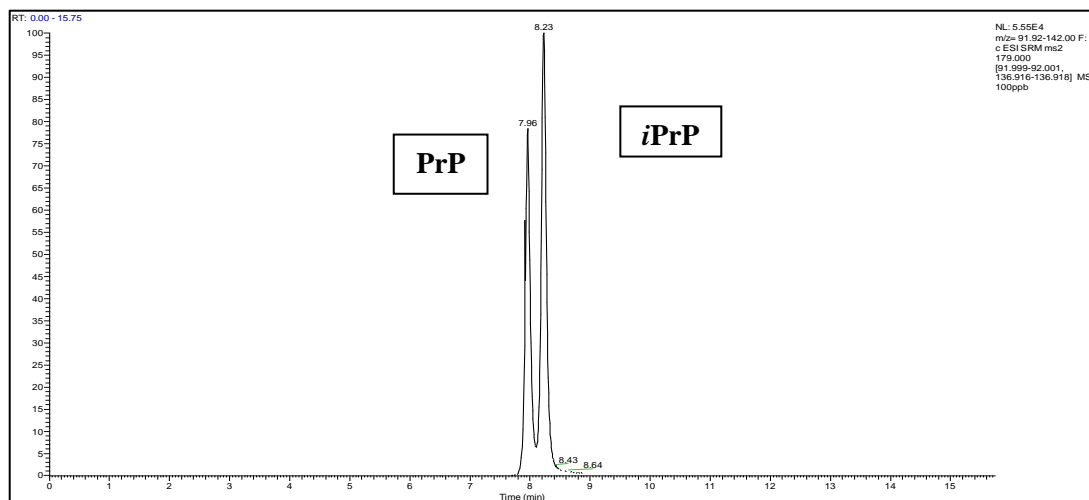
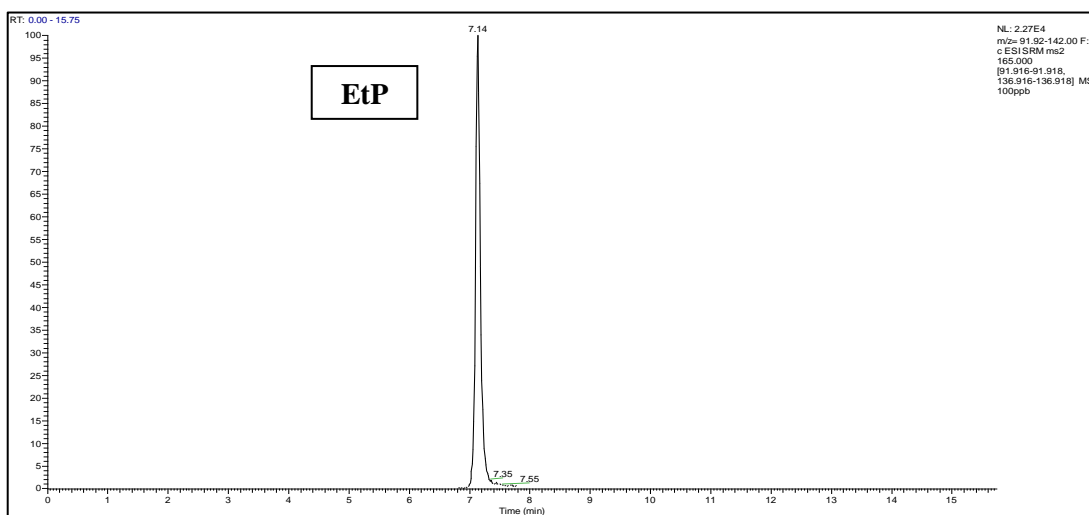
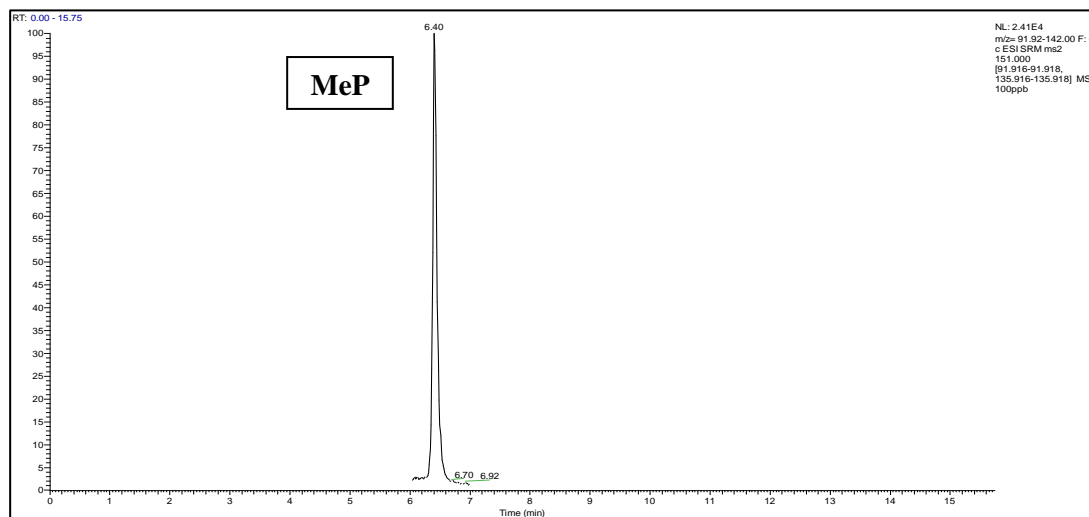
79. Tran-Lam T.T., Phung A.T.T., Pham P.T., Bui M.Q., Dao Y.H., Le G.T. (2023), “Occurrence, biomagnification, and risk assessment of parabens and their metabolites in marine fish: The case study of Vietnam”, *Chemosphere* Vol. 344, 140221.
80. Tran T.M., Kannan K. (2015), “Occurrence of phthalate diesters in particulate and vapor phases in indoor air and implications for human exposure in Albany, New York, USA”, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* Vol. 68, pp. 489–499.
81. Tran T.M., Le H.T., Minh T.B., Kannan K. (2017), “Occurrence of phthalate diesters in indoor air from several Northern cities in Vietnam, and its implication for human exposure”, *Science of The Total Environment* Vol. 601–602, pp. 1695–1701.
82. Tran T.M., Minh T.B., Kumosani T.A., Kannan K. (2016), “Occurrence of phthalate diesters (phthalates), *p*-hydroxybenzoic acid esters (parabens), bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and their derivatives in indoor dust from Vietnam: Implications for exposure”, *Chemosphere* Vol. 144, pp. 1553–1559.
83. Tran T.M., Tran-Lam T.T., Mai H.H.T., Bach L.H.T., Nguyen H.M.N., Trinh H.T., Dang L.T., Minh T.B., Quan T.C., Hoang A.Q. (2020), “Parabens in personal care products and indoor dust from Hanoi, Vietnam: Temporal trends, emission sources, and non-dietary exposure through dust ingestion”, *Science of The Total Environment* 761, 143274.
84. US EPA (2017) *Update for Chapter 5 of the exposure factor handbook. Soil and Dust ingestion*. <https://www.epa.gov/expobox/exposure-factors-handbook-chapter-5>
85. Wang C., He J., Xu T., Han H., Zhu Z., Meng L., Pang Q., Fan R. (2021), “Bisphenol A (BPA), BPS and BPB-induced oxidative stress and apoptosis mediated by mitochondria in human neuroblastoma cell lines”, *Ecotoxicology and Environmental Safety* Vol. 207, 111299.

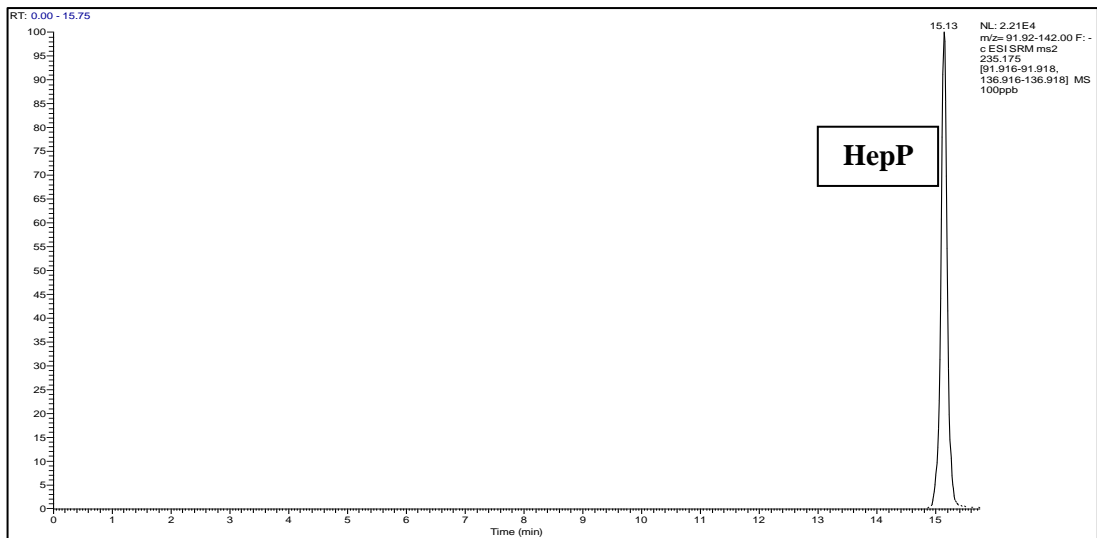
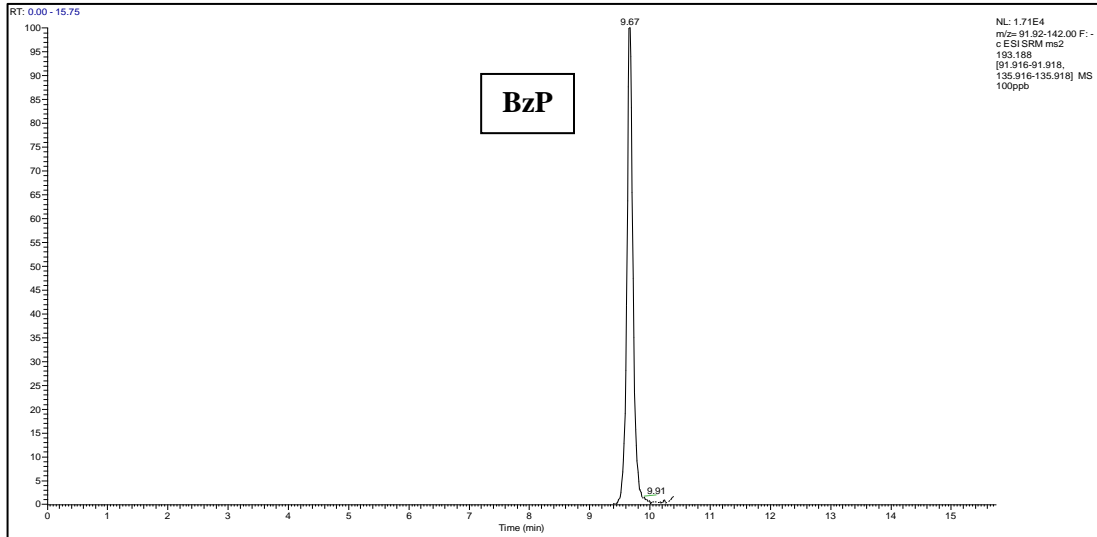
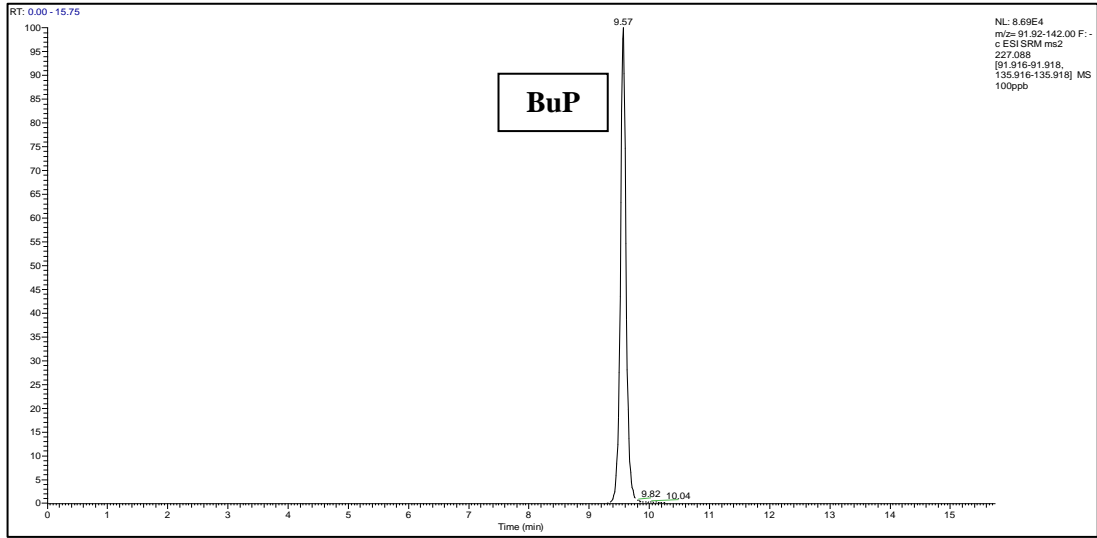
86. Wang J., Bo L., Li L., Wang D., Chen G., Christie P., Teng Y. (2014), "Occurrence of phthalate esters in river sediments in areas with different land use patterns", *Science of the Total Environment* Vol. 500–501, pp. 113–119.
87. Wang L., Liao C., Liu F., Wu Q., Guo Y., Moon H.B., Nakata H., Kannan K. (2012), "Occurrence and human exposure of *p*-hydroxybenzoic acid esters (parabens), bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), and their hydrolysis products in indoor dust from the United States and three East Asian countries", *Environmental Science and Technology* Vol. 46, pp. 11584–11593.
88. Weizhen Z., Xiaowei Z., Peng G., Ning W, Zini L., Jian H., Zheng Z. (2020), "Distribution and risk assessment of phthalates in water and sediment of the Pearl River Delta", *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 27, pp. 12550–12565.
89. Yamamoto H., Tamura I., Hirata Y., Kato J., Kagota K., Katsuki S., Yamamoto A., Kagami Y., Tatarazako N. (2011), "Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach", *Science of The Total Environment* Vol. 410, pp. 102–111.
90. Yan Z., Liu Y., Yan K., Wu S., Han Z., Guo R., Chen M., Yang Q., Zhang S., Chen J. (2017), "Bisphenol analogues in surface water and sediment from the shallow Chinese freshwater lakes: Occurrence, distribution, source apportionment, and ecological and human health risk", *Chemosphere* Vol. 184, pp. 318–328.
91. Yang M., Qiu W., Chen B., Chen J., Liu S., Wu M., Wang K.J. (2015), "The in vitro immune modulatory effect of Bisphenol A on fish macrophages via estrogen receptor α and nuclear factor-kB Signaling", *Environmental Science and Technology* Vol. 49 (3), pp. 1888–1895.
92. Yu K., Li B., Zhang T. (2012), "Direct rapid analysis of multiple PPCPs in municipal wastewater using ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry without SPE pre-concentration", *Analytica Chimica Acta* Vol. 738, pp. 59–58.

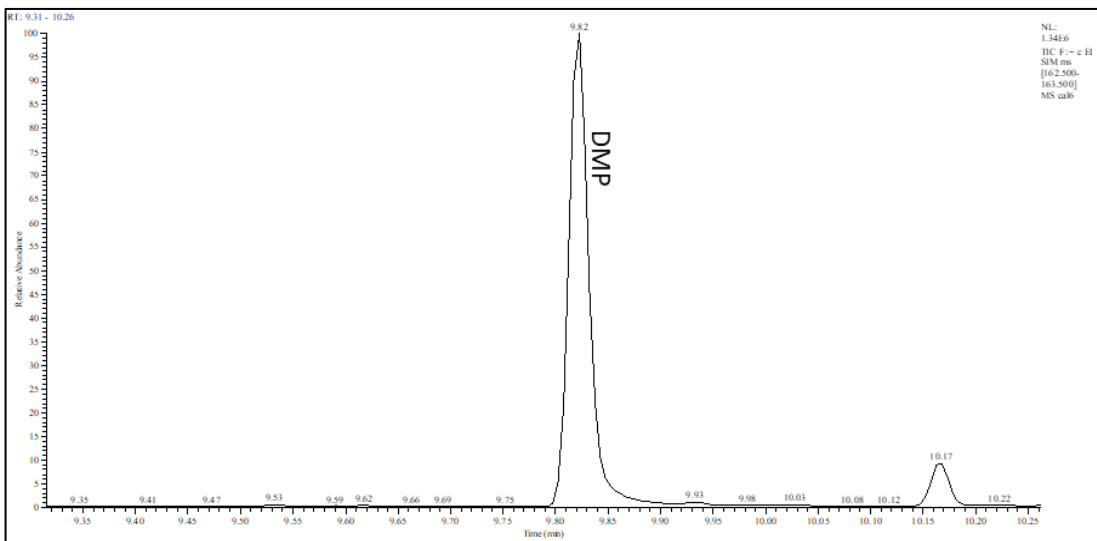
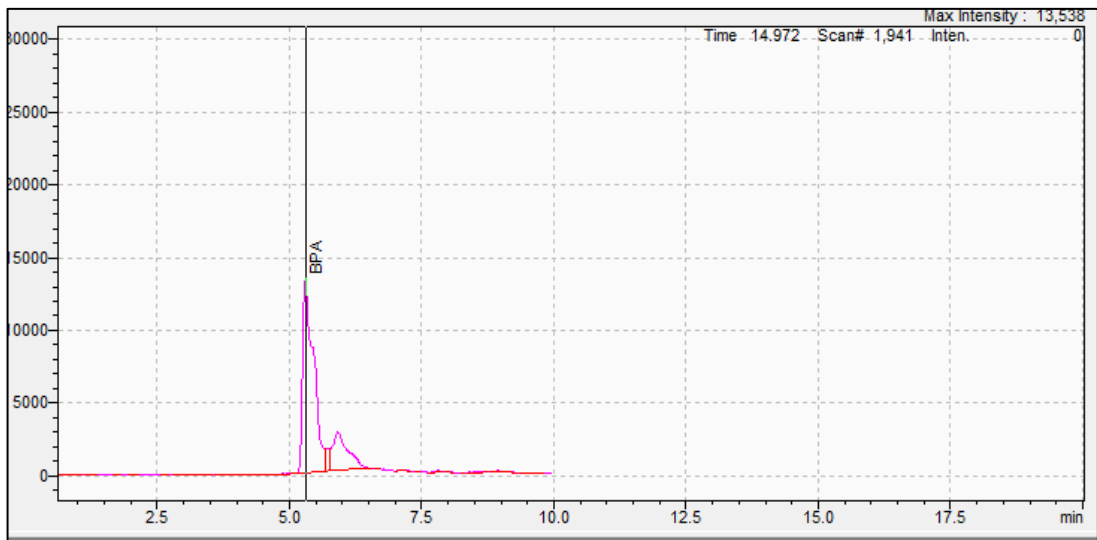
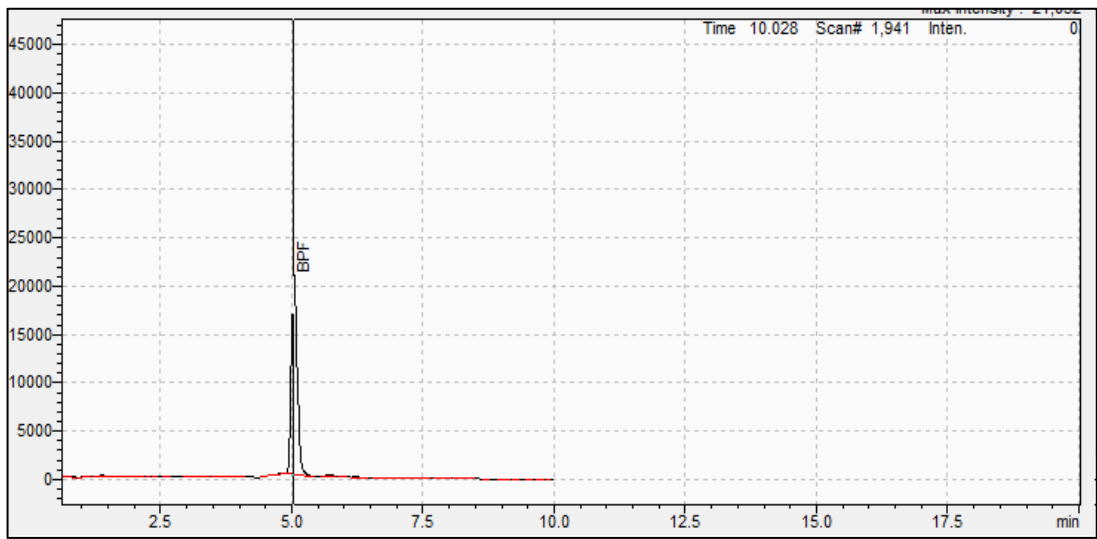
93. Yu Y., Huang Q., Wang Z., Zhang K., Tang C., Cui J., Feng J., Peng X. (2011), “Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China”, *Journal of Environmental Monitoring* Vol. 13 (4), pp. 871–878.
94. Zhang Z.M., Zhang H.H., Zhang J., Wang Q.W., Yang G.P. (2018), “Occurrence, distribution, and ecological risks of phthalate esters in the seawater and sediment of Changjiang River Estuary and its adjacent area”, *Science of the Total Environment* Vol. 619–620, pp. 93–102
95. Zhao X., Qiu W., Zheng Y., Xiong J., Gao C., Hu S. (2019), “Occurrence, distribution, bioaccumulation, and ecological risk of bisphenol analogues, parabens and their metabolites in the Pearl River Estuary, South China”, *Ecotoxicology and Environmental Safety* Vol. 180, pp. 43–52.

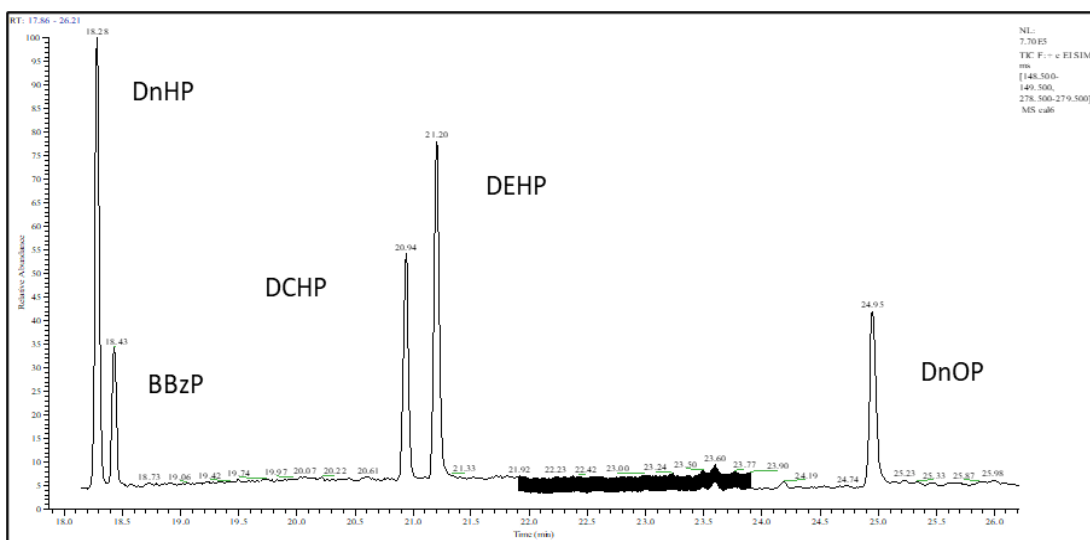
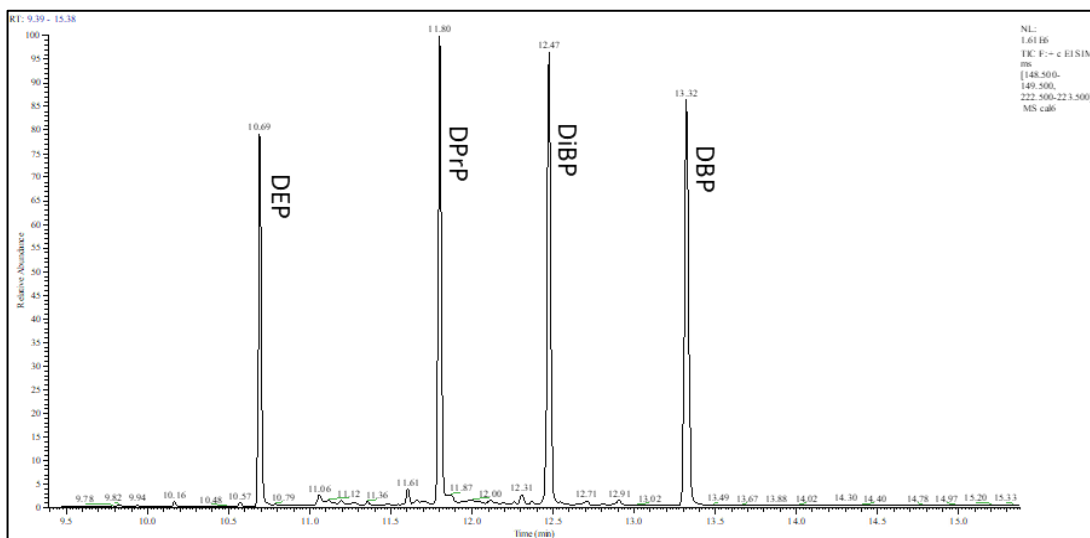
PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Sắc đồ scan paraben, bisphenol và phthalate

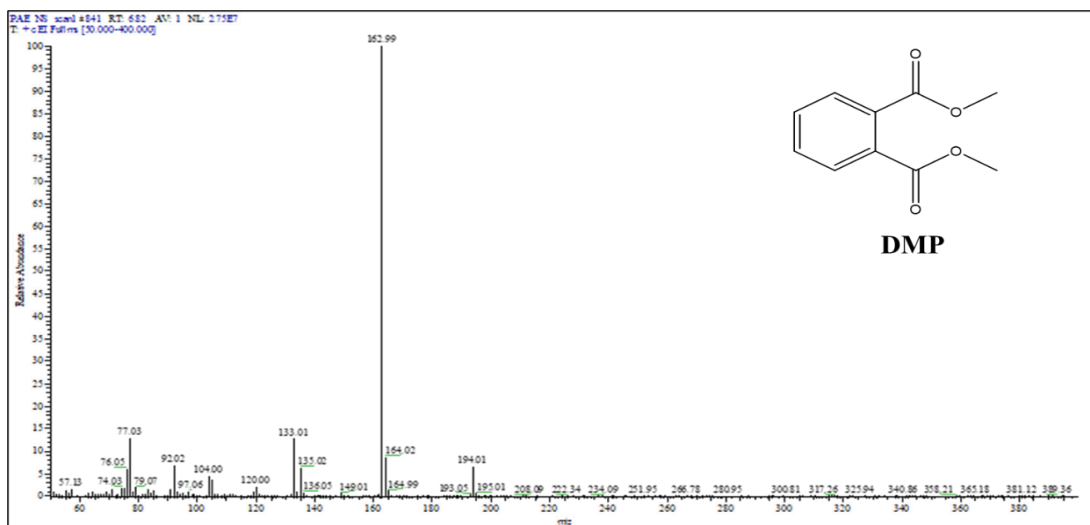


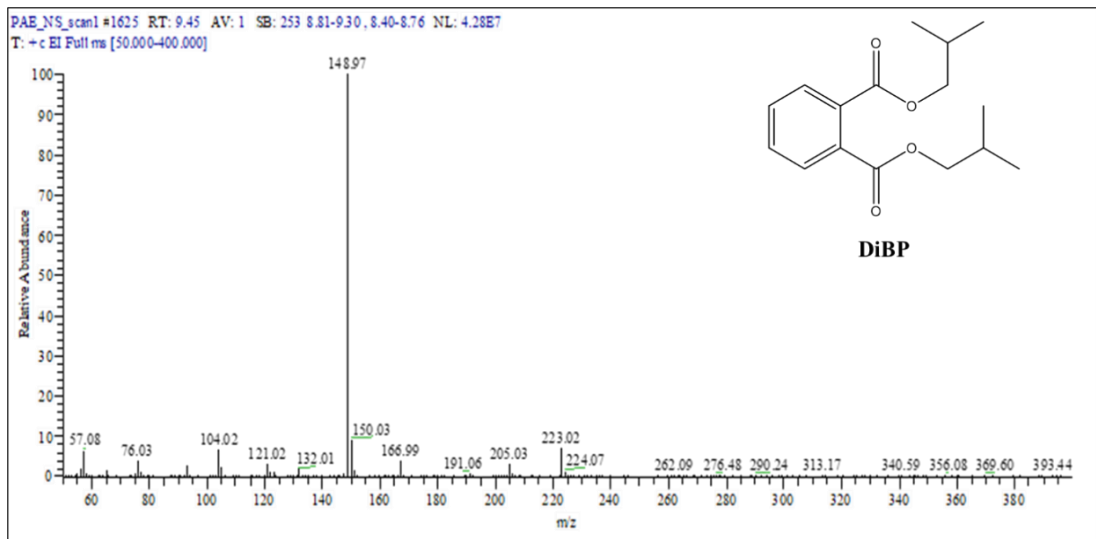
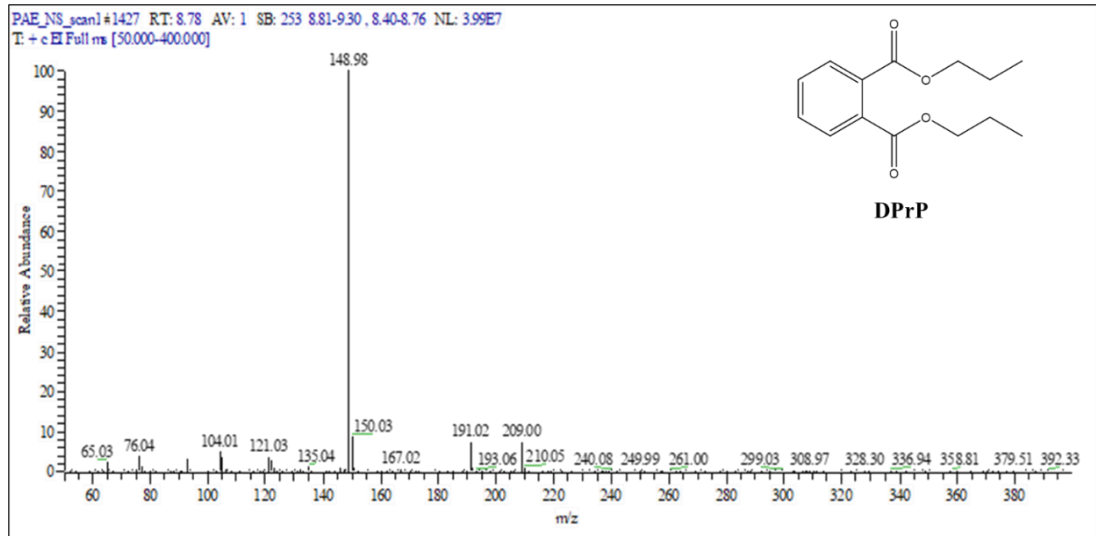
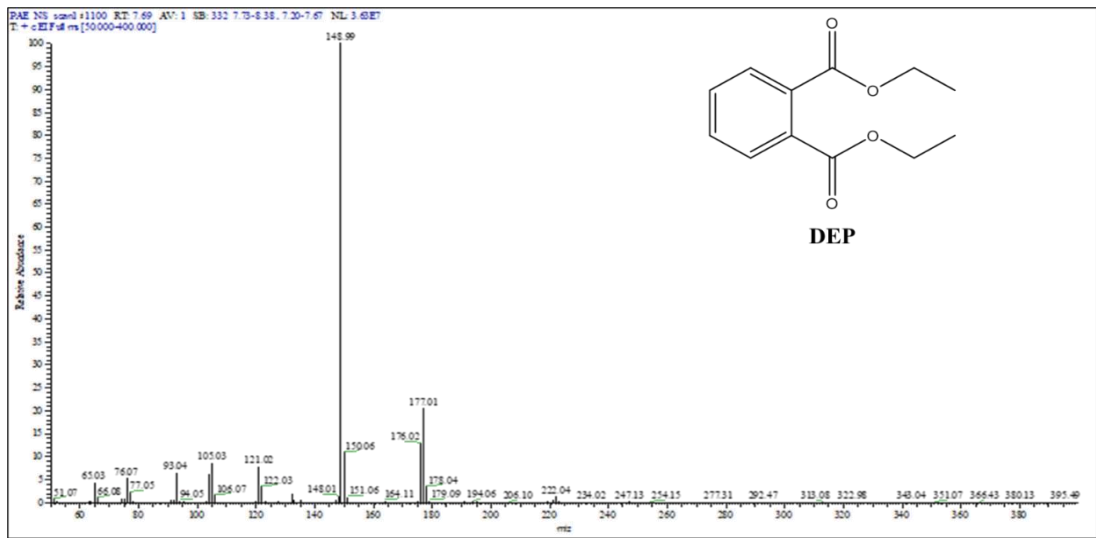




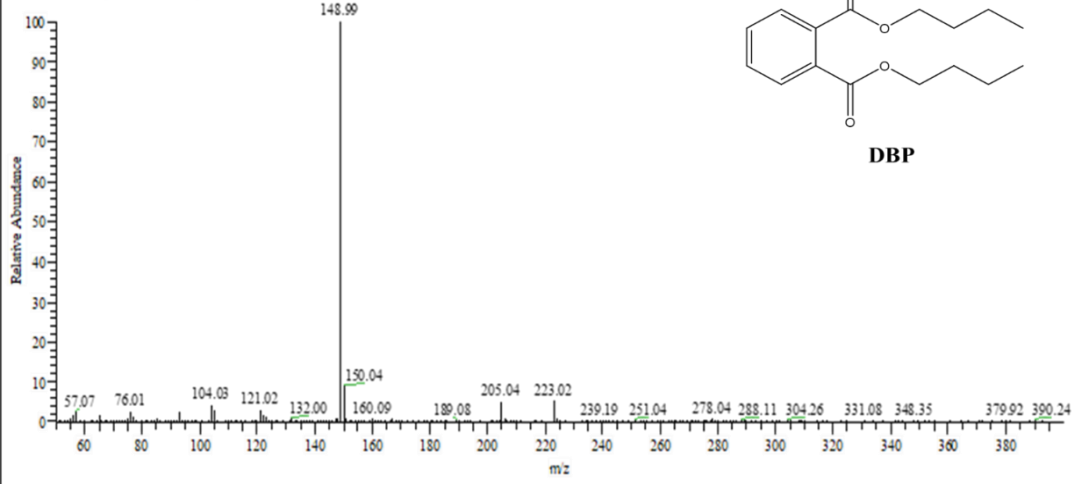


Phụ lục 2: Phổ khối của các chất phthalate và chất chuẩn đồng hành

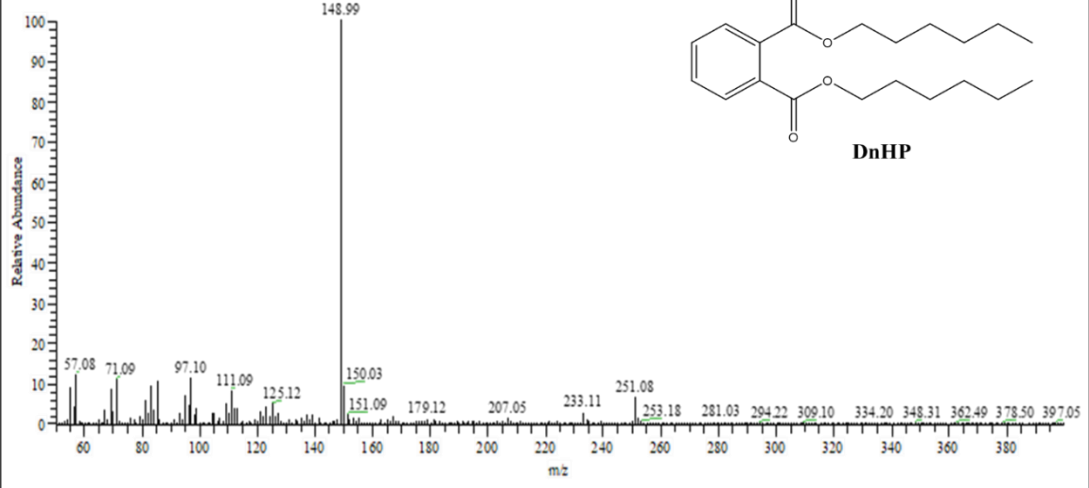




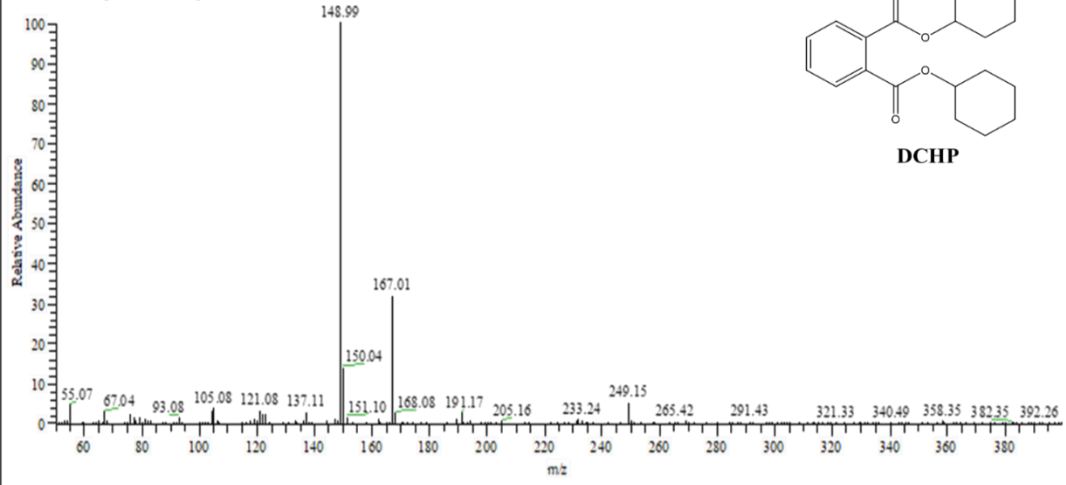
PAE_NS_scan1#1856 RT: 10.22 AV: 1 SB: 253 8.81-9.30, 8.40-8.76 NL: 3.77E7
T: + c EI Full ms [50.000-400.000]



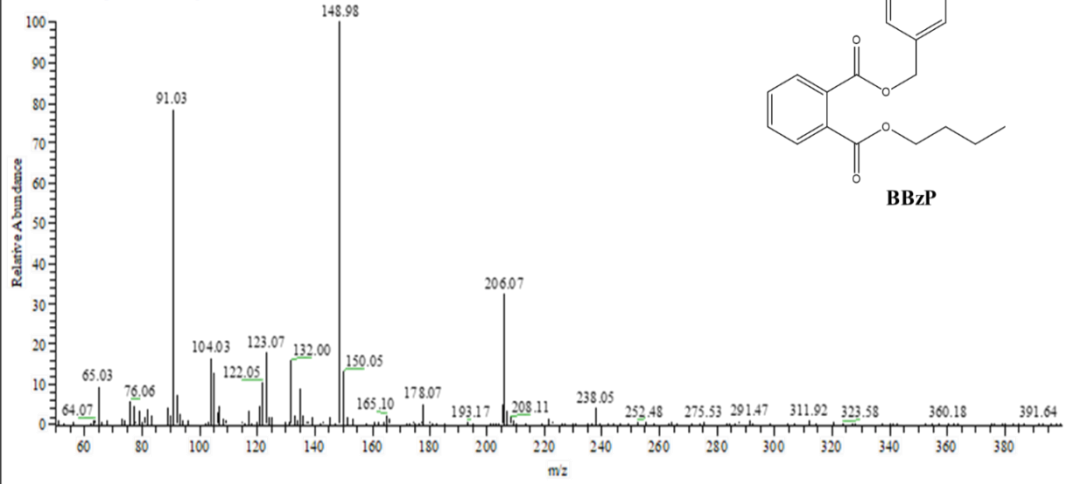
PAE_NS_scan1#3062 RT: 14.27 AV: 1 NL: 2.39E7
T: + c EI Full ms [50.000-400.000]



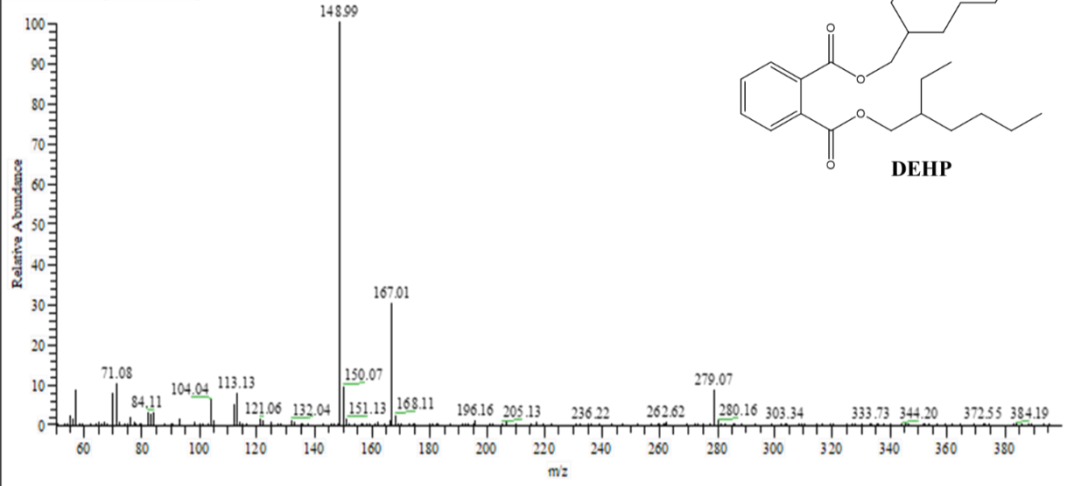
PAE_NS_scan1#3788 RT: 16.70 AV: 1 SB: 281 16.74-17.20, 16.20-16.68 NL: 5.84E6
T: + c EI Full ms [50.000-400.000]



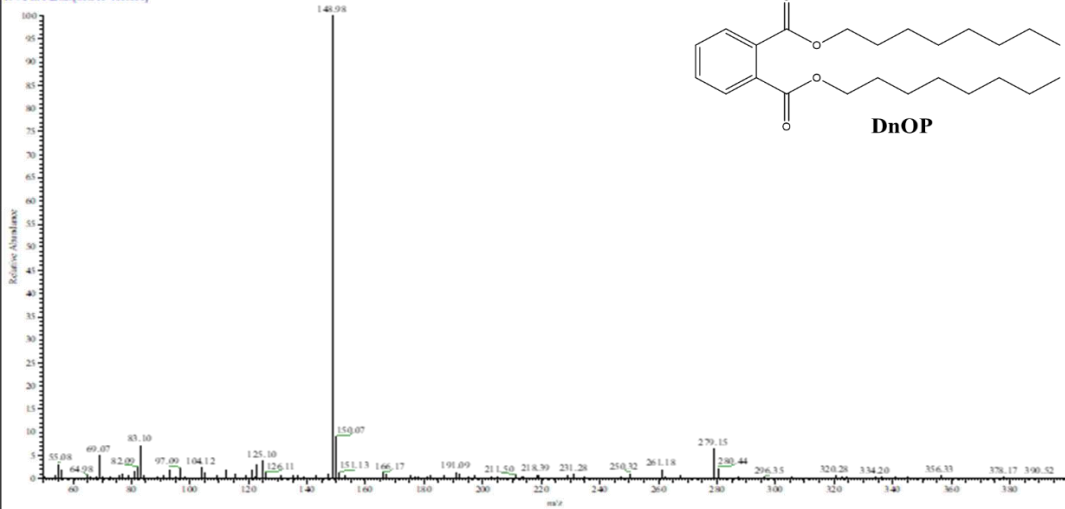
PAB_NS_scan1#3108 RT: 14.42 AV: 1 SB: 190 14.44-14.76 , 14.08-14.40 NL: 5.99E6
T: + c EI Full ms [50.000-400.000]

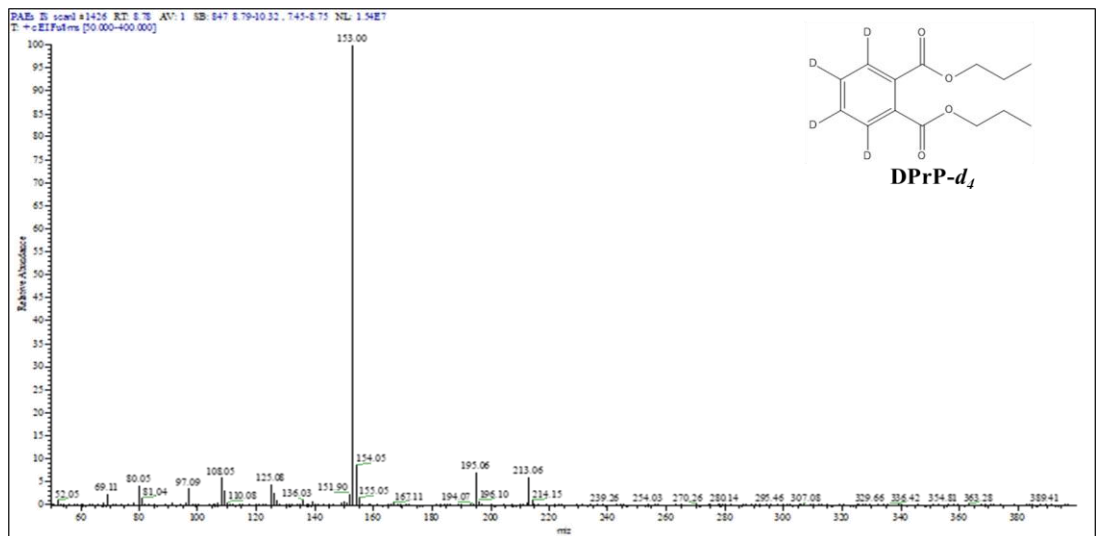
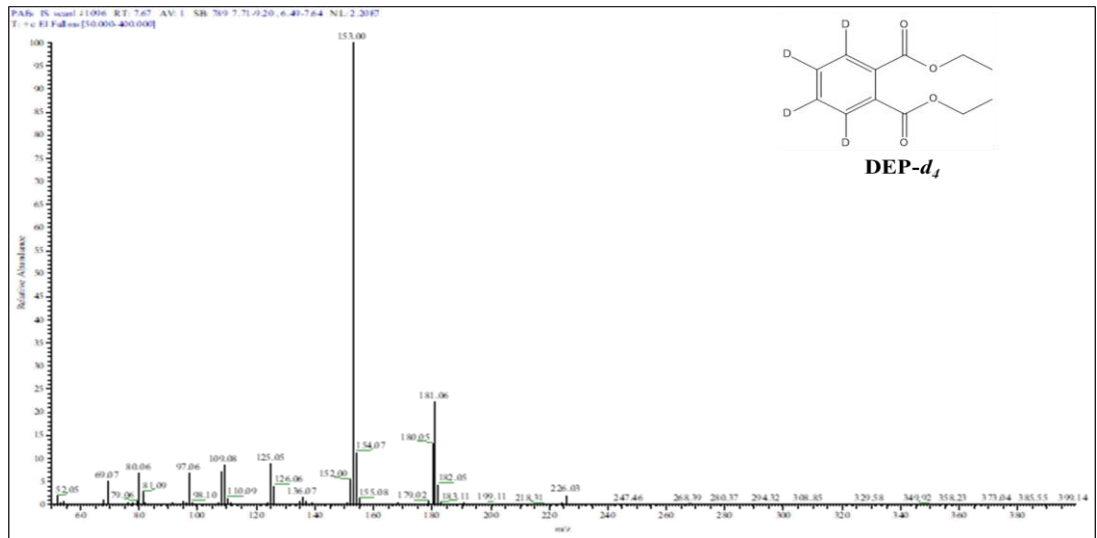
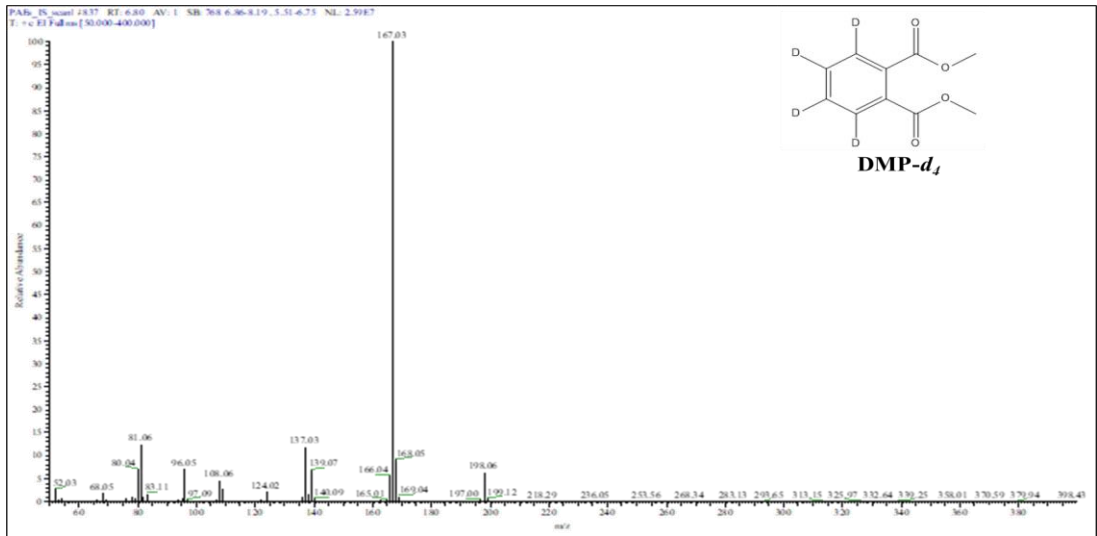


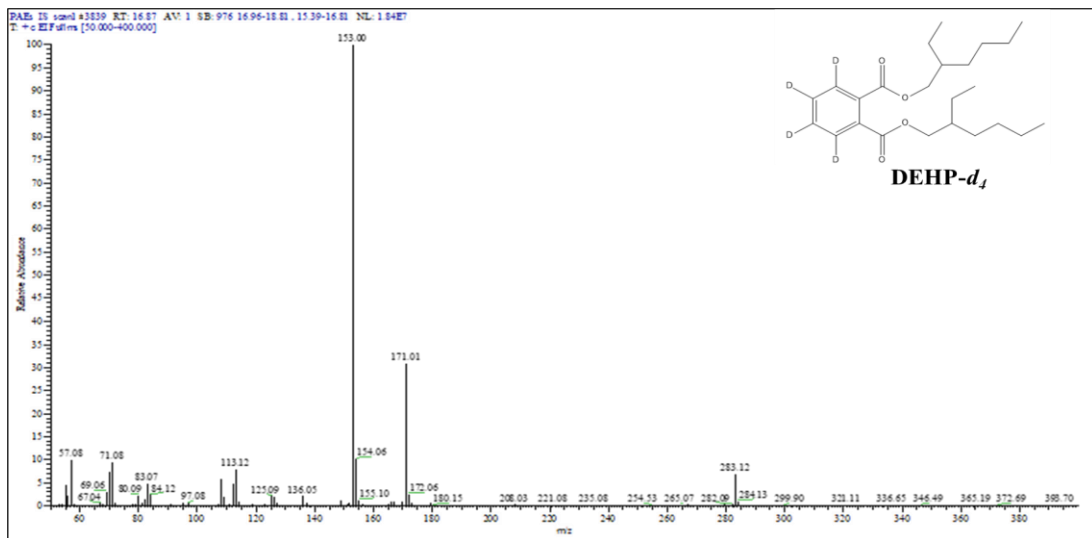
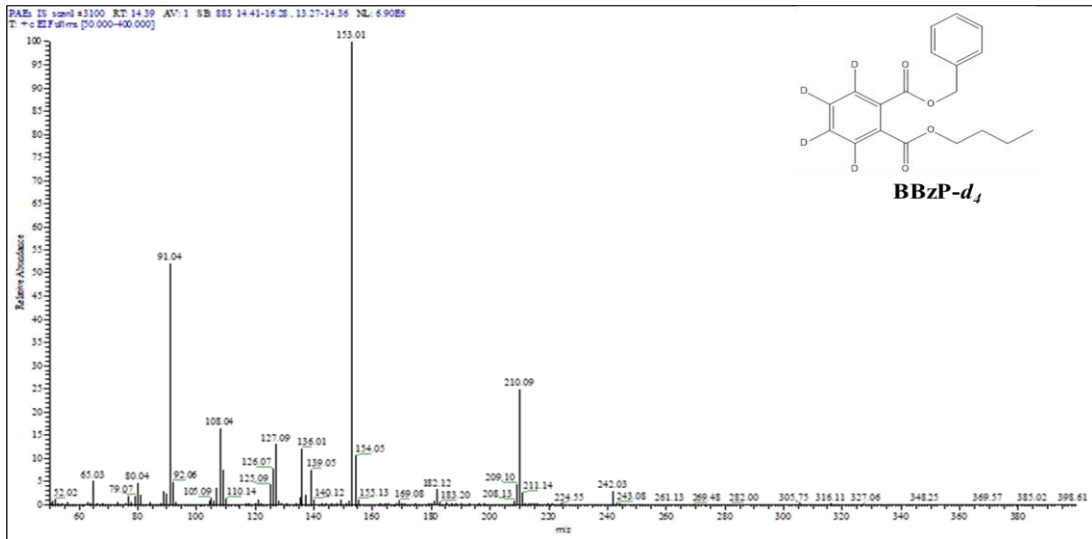
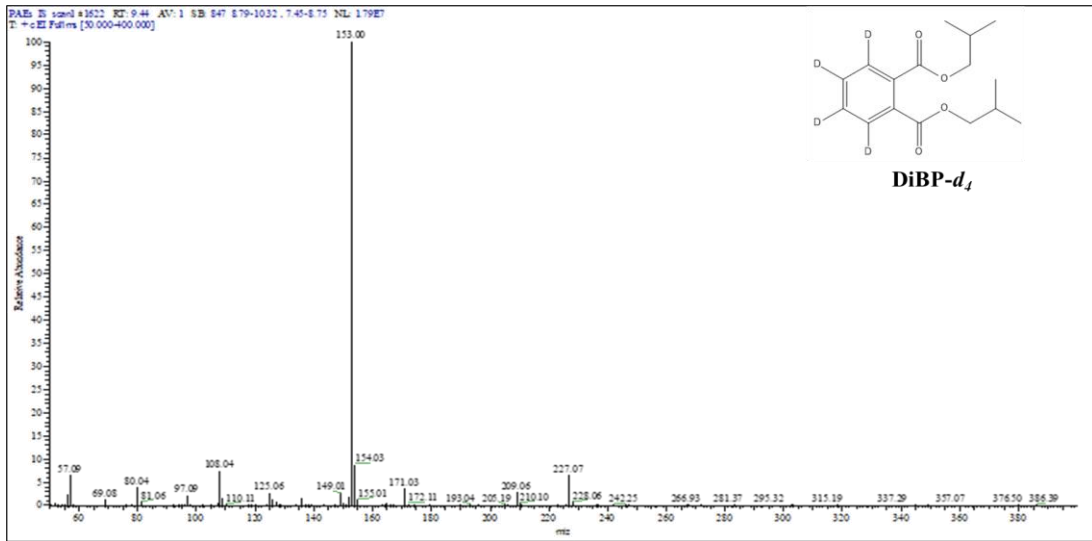
PAB_NS_scan1#3849 RT: 16.91 AV: 1 SB: 352 17.02-17.63 , 16.30-16.86 NL: 7.84E6
T: + c EI Full ms [50.000-400.000]



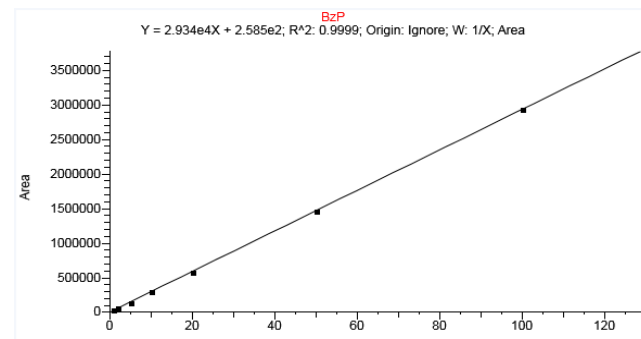
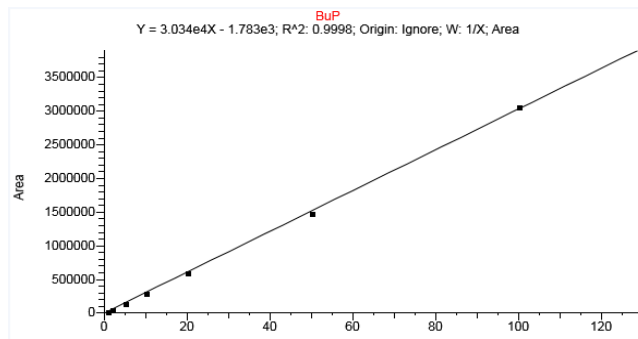
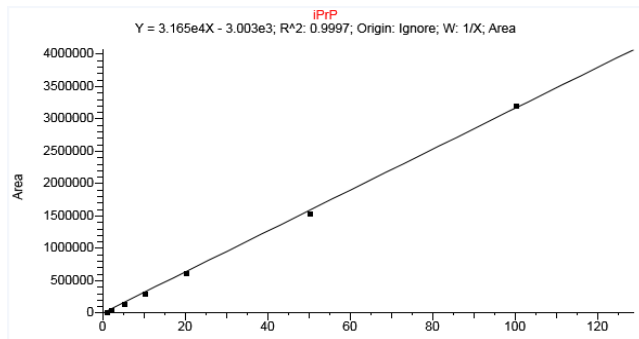
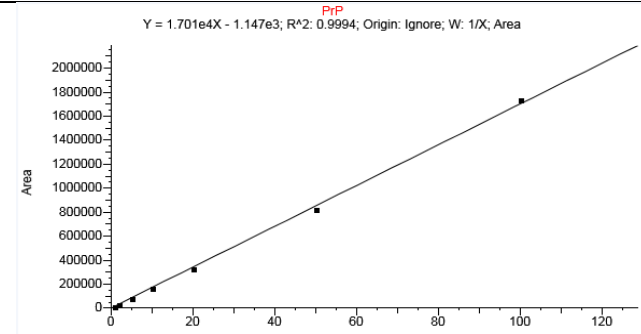
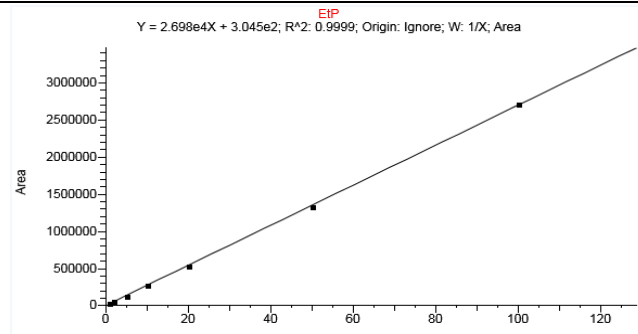
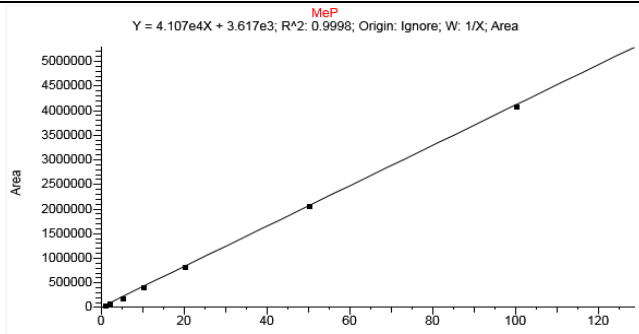
PAB_NS_scan1#4893 RT: 20.41 AV: 1 SB: 233 20.44-20.83 , 20.44-20.83 NL: 4.49E6
T: + c EI Full ms [50.000-400.000]

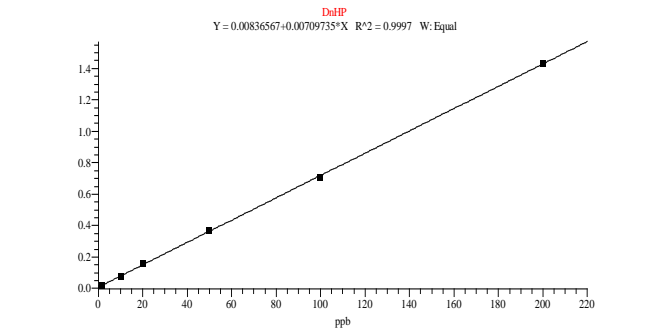
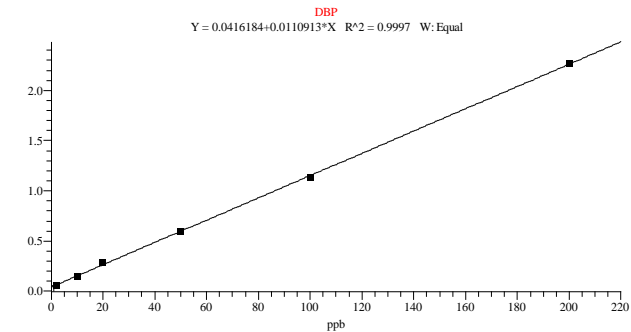
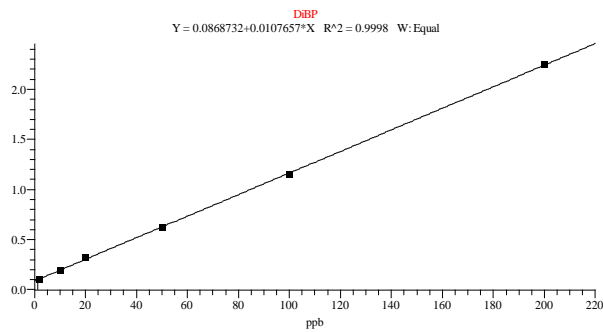
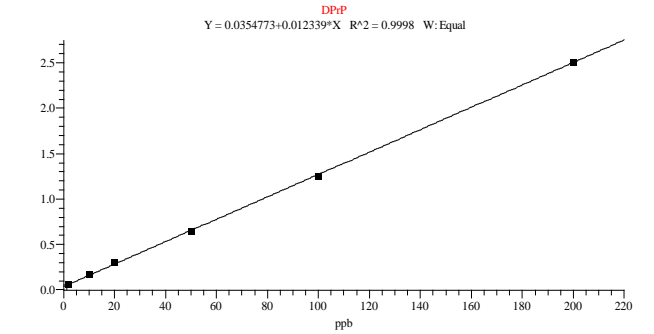
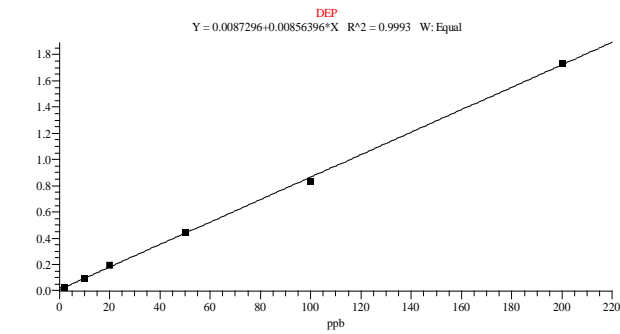
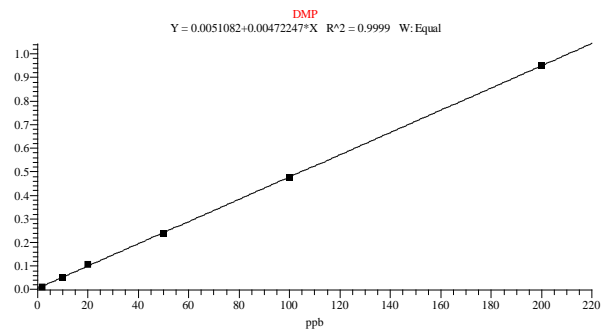
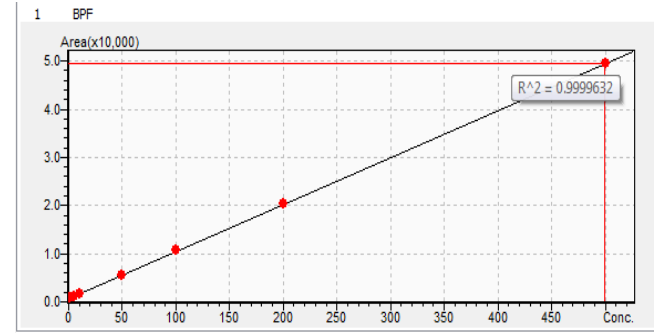
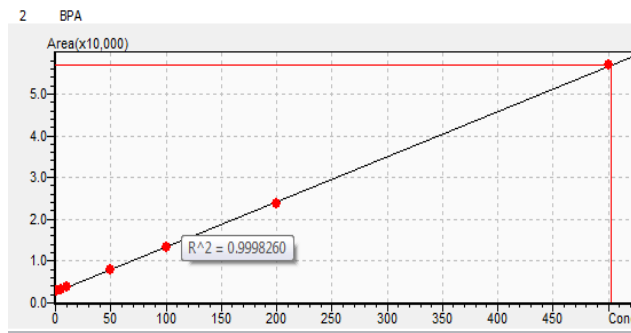
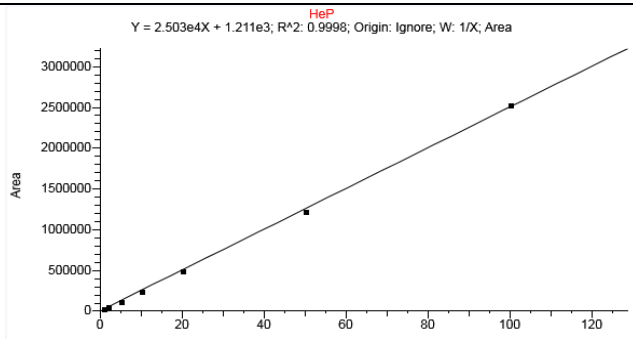


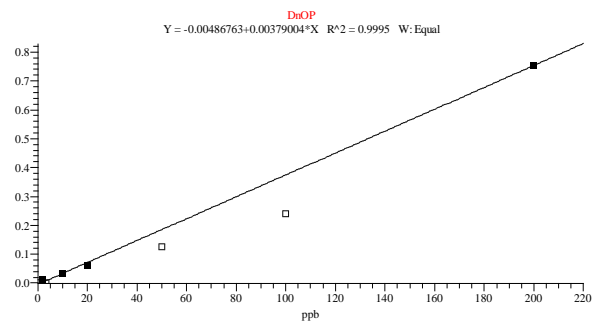
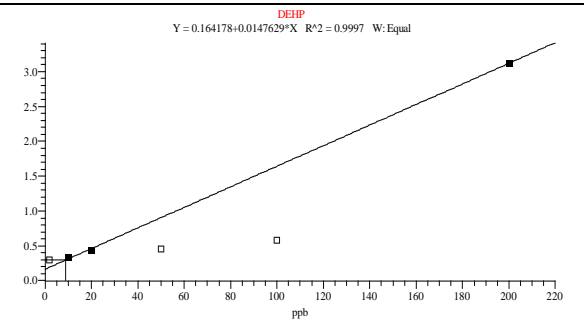
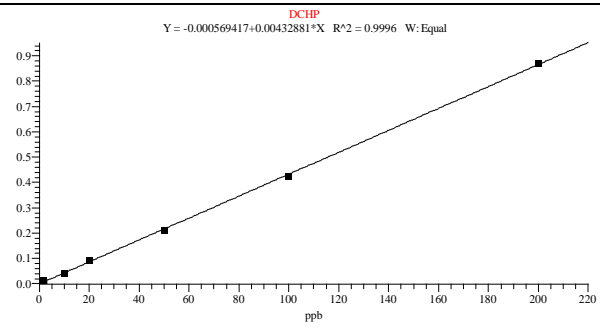
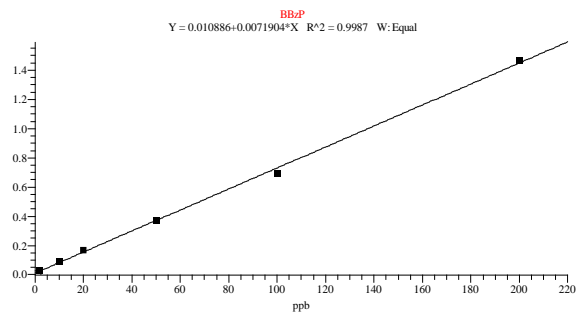




Phụ lục 3: Đường chuẩn







Phụ lục 4: Thông tin các mẫu trong nghiên cứu

Mã hóa	Địa điểm	Vĩ độ	Kinh độ
Mẫu bụi lắng (n=26)			
H-1	Nhà ở, đường Lương Thế Vinh, Thanh Xuân	20°59'30"N	105°47'48"E
H-2	Nhà ở, đường Phúc Xá, Ba Đình	21°02'48"N	105°50'49"E
H-3	Nhà ở, đường Cầu Giấy, Cầu Giấy	21°02'00"N	105°47'34"E
H-4	Nhà ở, phố Lò Đúc, Q. Hai Bà Trưng	21°00'46"N	105°51'27"E
H-5	Nhà ở, đường Minh Khai, Q. Hai Bà Trưng	21°00'19"N	105°52'05"E
H-6	Nhà ở, đường Bạch Đằng, Q. Hai Bà Trưng	21°01'27"N	105°51'44"E
H-7	Nhà ở, đường Quan Nhân, Q. Thanh Xuân	21°00'14"N	105°48'46"E
H-8	Nhà ở, đường Vũ Tông Phan, Q. Thanh Xuân	20°59'07"N	105°48'57"E
H-9	Nhà ở, đường Vũ Tông Phan, Q. Thanh Xuân	20°59'07"N	105°48'57"E
H-10	Nhà ở, đường Phùng Khoang, Q. Thanh Xuân	20°59'14"N	105°47'32"E
H-11	Nhà ở, đường Tôn Thất Tùng, Q. Đống Đa	21°00'15"N	105°49'44"E
H-12	Nhà ở, đường Lạc Long Quân, Q. Tây Hồ	21°03'41"N	105°48'25"E
H-13	Nhà ở, đường Lương Thế Vinh, Thanh Xuân	20°59'28"N	105°47'42"E
VRS-1	Cửa hàng sửa xe, làng Triều Khúc, Thanh Trì	20°58'48"N	105°48'15"E
VRS-2	Cửa hàng sửa xe, làng Triều Khúc, Thanh Trì	20°58'48"N	105°48'15"E
VRS-3	Cửa hàng sửa xe, làng Triều Khúc, Thanh Trì	20°58'48"N	105°48'14"E
VRS-4	Cửa hàng sửa xe, làng Triều Khúc, Thanh Trì	20°58'48"N	105°48'14"E
VRS-5	Cửa hàng sửa xe, làng Triều Khúc, Thanh Trì	20°58'31"N	105°48'15"E
VRS-6	Cửa hàng sửa xe, làng Triều Khúc, Thanh Trì	20°58'48"N	105°48'14"E
VRS-7	Cửa hàng sửa xe, làng Triều Khúc, Thanh Trì	20°58'29"N	105°48'15"E
WR-1	Xưởng tái chế, làng Triều Khúc, Thanh Trì	20°58'31"N	105°48'15"E
WR-2	Xưởng tái chế, làng Triều Khúc, Thanh Trì	20°58'31"N	105°48'14"E
WR-3	Xưởng tái chế, làng Triều Khúc, Thanh Trì	20°58'31"N	105°48'16"E
WR-4	Xưởng tái chế, làng Triều Khúc, Thanh Trì	20°58'31"N	105°48'14"E
WR-5	Xưởng tái chế, làng Triều Khúc, Thanh Trì	20°58'31"N	105°48'14"E
WR-6	Xưởng tái chế, làng Triều Khúc, Thanh Trì	20°58'31"N	105°48'15"E
Mẫu bụi mịn PM_{0.1} và PM_{0.5} ở Bắc Ninh			

Mã hóa	Địa điểm	Vĩ độ	Kinh độ
L6	Nút giao thông phường Đông Ngàn- Từ Sơn	21°6'59"N	105°57'23"E
L8	Nút giao thông trung tâm y tế Từ Sơn	21°7'26"N	105°58'15"E
L10	Nút giao thông phường Võ Cường	21°10'1"N	106°3'52"E
L11	Công trường xây dựng đường Hàn Thuyên	21°10'40"N	106°4'29"E
L12	Nút giao thông phường Ninh Xá – TP. Bắc Ninh	21°10'26"N	106°3'41"E
L14	Nút giao thông phường Vũ Ninh	21°11'24"N	106°4'30"E
L16	Công trường xây dựng phường Võ Cường	21°09'52"N	106°2'23"E
L23	Nút giao thông Quế Võ	21°9'19"N	106°8'44"E
L24	Công trình xây dựng Quế Võ	21°9'28"N	106°8'42"E
L28	Nút giao thông Thuận Thành	21°2'20"N	106°5'42"E
L29	Nút giao thông Thuận Thành	21°2'20"N	106°5'38"E

Mẫu nước mặt

TQ-1	Hồ Thiên Quang	21°01'09"N	105°50'49"E
TQ-2	Hồ Thiên Quang	21°01'10"N	105°50'41"E
TQ-3	Hồ Thiên Quang	21°01'05"N	105°50'50"E
TQ-4	Hồ Thiên Quang	21°01'02"N	105°50'43"E
TQ-5	Hồ Thiên Quang	21°01'04"N	105°50'38"E
TQ-6	Hồ Thiên Quang	21°01'03"N	105°50'48"E
TQ-7	Hồ Thiên Quang	21°01'05"N	105°50'37"E
HK-1	Hồ Hoàn Kiếm	21°01'34"N	105°51'11"E
HK-2	Hồ Hoàn Kiếm	21°01'49"N	105°51'12"E
HK-3	Hồ Hoàn Kiếm	21°01'54"N	105°51'07"E
HK-4	Hồ Hoàn Kiếm	21°01'37"N	105°51'11"E
HK-5	Hồ Hoàn Kiếm	21°01'51"N	105°51'11"E
BM-1	Hồ Ba Mẫu	21°00'41"N	105°50'22"E
BM-2	Hồ Ba Mẫu	21°00'51"N	105°50'23"E
BM-3	Hồ Ba Mẫu	21° 00'46"N	105°50'27"E
BM-4	Hồ Ba Mẫu	21°00'41"N	105°50'22"E
BM-5	Hồ Ba Mẫu	21°00'51"N	105°50'23"E

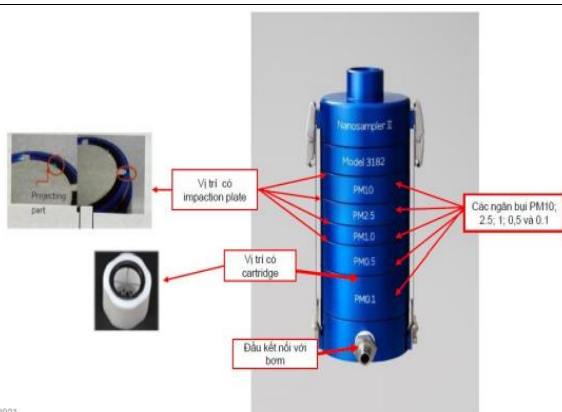
Mã hóa	Địa điểm	Vĩ độ	Kinh độ
BM-6	Hồ Ba Mẫu	21°00'46"N	105°50'27"E
HT-1	Hồ Tây	21°02'38"N	105°49'58"E
HT-2	Hồ Tây	21°02'34"N	105°49'33"E
HT-3	Hồ Tây	21°02'40"N	105°49'11"E
HT-4	Hồ Tây	21°02'44"N	105°48'57"E
HT-5	Hồ Tây	21°02'52"N	105°48'53"E
HT-6	Hồ Tây	21°03'01"N	105°48'49"E
HT-7	Hồ Tây	21°03'12"N	105°48'45"E
HT-8	Hồ Tây	21°03'35"N	105°48'34"E
TB-1	Hồ Trúc Bạch	21°02'39"N	105°50'13"E
TB-2	Hồ Trúc Bạch	21°02'48"N	105°50'17"E
TB-3	Hồ Trúc Bạch	21°02'51"N	105°50'19"E
TB-4	Hồ Trúc Bạch	21°02'49"N	105°50'29"E
TB-5	Hồ Trúc Bạch	21°02'39"N	105°50'13"E
TB-6	Hồ Trúc Bạch	21°02'48"N	105°50'17"E
TB-7	Hồ Trúc Bạch	21°02'51"N	105°50'19"E
IW-1	77 Kim Ngưu	21°00'26"N	105°51'43"E
IW-2	Cầu Lạc Trung, Kim Ngưu	21°00'11"N	105°51'40"E
IW-3	2 Tam Trinh	20°59'44"N	105°51'43"E
IW-4	Cầu Kim ngưu – Đền Lũ	20°59'00"N	105°51'50"E
IW-5	Trước nhà máy Yên Sở	20°58'40"N	105°51'54"E
IW-6	Nút giao đường Hoàng Quốc Việt - Bưởi	21°02'45"N	105°48'19"E
IW-7	Nút giao Nguyễn Khánh Toàn - Cầu Giấy	21°01'43"N	105°48'18"E
IW-8	36 Đường Láng	21°01'49"N	105°48'04"E
IW-9	361 Đường Láng	21°00'38"N	105°48'39"E
IW-10	Cầu vượt Trung Hòa	21°00'54"N	105°48'18"E
IW-11	Cầu Ngã Tư Sở, Giáp Nhất	21°00'07"N	105°49'04"E
IW-12	Nút giao Khương Đình - Thượng Đình	20°59'33"N	105°48'50"E
IW-13	40 Kim Giang	20°59'01"N	105°48'55"E

Mã hóa	Địa điểm	Vĩ độ	Kinh độ
IW-14	77 Kim Ngưu	21°00'26"N	105°51'43"E
IW-15	Cầu Lạc Trung, Kim Ngưu	21°00'11"N	105°51'40"E
IW-16	2 Tam Trinh	20°59'44"N	105°51'43"E
IW-17	Cầu Kim ngưu – Đền Lũ	20°59'00"N	105°51'50"E
IW-18	Trước nhà máy Yên Sở	20°58'40"N	105°51'54"E
IW-19	Nút giao Hoàng Quốc Việt - Bưởi	21°02'45"N	105°48'19"E
IW-20	Nút giao Nguyễn Khánh Toàn - Cầu Giấy	21°01'43"N	105°48'18"E
IW-21	36 Đường Láng	21°01'49"N	105°48'04"E
IW-22	361 Đường Láng	21°00'38"N	105°48'39"E
IW-23	Cầu vượt Trung Hòa	21°00'54"N	105°48'18"E
IW-24	Cầu Ngã Tư Sở, Giáp Nhất	21°00'07"N	105°49'04"E
IW-25	Nút giao Khương Đình - Thượng Đình	20°59'33"N	105°48'50"E
EW-1	Sau nhà máy nước thải Yên Sở	20°58'36"N	105°51'40"E
EW-2	Sau nhà máy nước thải Yên Sở	20°58'30"N	105°51'49"E
EW-3	Sau nhà máy nước thải Yên Sở	20°58'12"N	105°51'37"E
EW-4	Sau nhà máy nước thải Yên Sở	20°58'24"N	105°51'55"E
EW-5	Sau nhà máy nước thải Yên Sở	20°58'36"N	105°51'40"E
EW-6	Sau nhà máy nước thải Yên Sở	20°58'30"N	105°51'49"E
EW-7	Sau nhà máy nước thải Yên Sở	20°58'12"N	105°51'37"E
EW-8	Sau nhà máy nước thải Yên Sở	20°58'24"N	105°51'55"E
Mẫu trầm tích			
TL-1	cầu Hoàng Quốc Việt, sông Tô Lịch	21°02'24"N	105°48'22"E
TL-2	cầu Khương Đình, sông Tô Lịch	20°59'31"N	105°48'49"E
TL-3	cầu Quang, sông Tô Lịch	20°57'47"N	105°49'04"E
N-1	cầu Thụy Phương, sông Nhuệ	21°05'21"N	105°46'12"E
N-2	cầu Đen, sông Nhuệ	20°58'15"N	105°46'56"E
N-3	cầu Mỹ Hưng, sông Nhuệ	20°54'45"N	105°48'06"E
N-4	cầu Ba Đa, sông Nhuệ	20°34'01"N	105°55'19"E
D-1	Cầu Phụng, sông Đáy	21°04'06"N	105°38'47"E

Mã hóa	Địa điểm	Vĩ độ	Kinh độ
D-2	cầu Mai Lĩnh, sông Đáy	20°56'09"N	105°43'33"E
D-3	cầu Đọ, sông Đáy	20°30'57"N	105°54'43"E
D-4	cầu Đồ Thông, sông Đáy	20°13'02"N	106°02'42"E

Phụ lục 5: Hình ảnh thiết bị sử dụng trong nghiên cứu

Thiết bị	Địa chỉ
	<p>Thiết bị GC/MS/MS (Thermo Scientific, Mỹ); Model: GC: Trace 1310 MS/MS: TSQ 9000 Địa chỉ: PTN trọng điểm Nghiên cứu về Dioxin- Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ- KCN cao Hòa Lạc- Thạch Thất- Hà Nội</p>
	<p>Thiết bị LC/MS/MS (Thermo Scientific, Mỹ); Model: UHPLC: Dionex UHPLC Ultimate 3000 MS/MS: TSQ Quantis™ Địa chỉ: PTN Hóa- Sinh- Môi trường, Viện Hóa học- Viện Hàn lâm KH&CN VN</p>
	<p>Thiết bị LC/MS/MS (Shimadzu) Model: 8040 Địa chỉ: Trung tâm Nghiên cứu công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD)- Trường Đại học Khoa học Tự nhiên- Đại học Quốc Gia Hà Nội</p>

Thiết bị**Địa chỉ**

Thiết bị lấy mẫu Nanosampler

Model: 3182 (Kanomax)

Địa chỉ: Đại học Bách Khoa Hà Nội

9/22/2021

Phụ lục 6. Độ thu hồi và độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau (theo AOAC)

Hàm lượng %	Tỷ lệ chất	Đơn vị	Độ thu hồi (%)	RSD (%)
100	1	100%	98-102	1,3
10	10^{-1}	10%	98-102	1,9
1	10^{-2}	1%	97-103	2,7
0,1	10^{-3}	0,1 %	95-105	3,7
0,01	10^{-4}	100 ppm (mg/kg)	90-107	5,3
0,001	10^{-5}	10 ppm (mg/kg)	80-110	7,3
0,0001	10^{-6}	1 ppm (mg/kg)	80-110	11
0,00001	10^{-7}	100 ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	80-110	15
0,000001	10^{-8}	10 ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	60-115	21
0,0000001	10^{-9}	1 ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	40-120	30

Phụ lục 7. Tóm tắt nồng độ paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu bụi lắng (ng/g)

Nhóm	Chất	Nhà ở (n=13)				Xưởng sửa chữa xe (n=7)				Xưởng tái chế chất thải (n=6)			
		Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)	Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)	Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)
Paraben	MeP	13,5 - 639	182,3	106,0	100	<MQL-56,3	18,5	30,0	57	456 - 1900	1080	1040	100
	EtP	<MQL-106,5	31,4	23,4	69	<MQL	-	-	0	10,0 - 82,4	11,9	11,0	100
	PrP	<MQL-310	80,4	41,4	92	<MQL-16,9	4,6	16,1	29	30,9 - 178	117	132	100
	<i>i</i> -PrP	<MQL-56,8	15,0	29,5	46	<MQL	-	-	0	11,5 - 25,3	14,5	12,9	100
	BuP	<MQL-118,3	40,3	44,9	85	<MQL	-	-	0	12,4 - 88,8	52,0	44,6	100
	BzP	<MQL-45,3	10,9	15,9	54	<MQL	-	-	0	<MQL- 28,1	15,0	22,9	67
	HeP	<MQL-43,5	11,7	15,5	54	<MQL	-	-	0	16,8 - 49,7	37,9	40,0	100
	∑paraben	67 - 1319	372,0	276,5		<MQL - 73	23,1	46,1		554 - 2357	1328,9	1305,5	
Bisphenol	BPA	<MQL-1036	393,1	384,9	92	9812 - 56365	31229	33589	100	1865 - 156326	66849	38958	100
	BPF	<MQL-2233	529,2	281,6	85	2354 - 26132	12486	11919	100	118,7 - 3256	1109	850	100
		∑bisphenol	<MQL-3270	922	666		12200 - 82500	43700	45500		1983 - 160000	68000	39800
Phthalate	DMP	<MQL-1090	162	99,9	69,2	17,5-95,6	52,9	56,8	100	45,8-1380	505	147	100
	DEP	<MQL-1279	330	251	92	48,1-74,9	60,0	59,5	100	47,4-2540	725	300	100

Nhóm	Chất	Nhà ở (n=13)			Xưởng sửa chữa xe (n=7)			Xưởng tái chế chất thải (n=6)					
		Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)	Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)	Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)
	DPrP	<MQL-790	154	93,9	85	5,40-89,9	39,0	32,9	100	9,57-1430	318	114	100
	DiBP	103-11200	3280	1826	100	4450-12400	7620	7350	100	1780-45600	15500	3610	100
	DBP	106-7840	2890	2810	100	2182-6250	3680	3900	100	1050-15800	7340	5540	100
	DnHP	<MQL-566	130	115	77	11,0-674	123	28,3	100	15,9-20900	3830	392	100
	BzBP	34,5-12900	2640	775	100	62,2-1660	490	389	100	2340-24700	16200	17000	100
	DCHP	<MQL-3280	776	496	92	199-497	350,5	369	100	207-316	273	278	100
	DEHP	2050-55900	25900	27900	100	30400-93300	49900	44900	100	11100-85100	33200	22900	100
	DnOP	5,75-18600	4350	485	100	615-52800	12500	2830	100	276-1400	834	873	100
	Σphthalate	2300-113400	40600	34900		37980-168000	74900	59900		16900-199000	78800	51200	

Phụ lục 8. Tóm tắt nồng độ phthalate phân tích trong mẫu bụi mịn (ng/m³)

	Bụi PM _{0.5}						Bụi PM _{0.1}					
	Bắc Ninh			Hà Nội			Bắc Ninh			Hà Nội		
	TB	Khoảng	Trung vị	TB	Khoảng	Trung vị	TB	Khoảng	Trung vị	TB	Khoảng	Trung vị
DMP	0,32	0,15–0,48	0,31	1,50	<MQL–4,10	1,00	0,18	<MQL–0,32	0,26	0,4	<MQL–1,0	0,3
DEP	1,33	0,26–2,98	1,15	3,00	<MQL–9,20	2,10	0,63	<MQL–1,11	0,93	2,0	<MQL–9,1	0,2
DPrP	3,78	1,11–6,74	4,10	<MQL	<MQL	<MQL	3,03	0,79–5,64	2,20	<MQL	<MQL	<MQL
DiBP	3,60	<MQL–7,06	4,61	5,4	0,40–23,3	0,6	7,19	3,89–10,3	7,28	4,9	0,6–20,3	1,1
DBP	9,12	2,93–19,7	5,22	34,5	3,30–102	10,9	13,62	6,36–23,1	12,90	15,8	4,7–48,8	10,0
DnHP	0,04	<MQL–0,19	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	0,10	<MQL–0,5	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BBzP	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
DCHP	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
DEHP	11,12	<MQL–34,3	<MQL	49,8	2,2–135	40,4	21,43	<MQL–54,8	15,45	20,4	0,3–82,0	1,7
DnOP	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Tổng	29,3	4,5–71,5	15,4	94,2	5,9–274	55,0	46,2	11,0–95,8	39,0	43,5	5,7–161	13,3

Phụ lục 9. Tóm tắt nồng độ chất phân tích trong mẫu nước (ng/L)

	Chất	Nước hồ			Nước sông				
		Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)	Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)
Paraben	MeP	4,44–181	17,4	7,60	100	9,05–433	66,2	21,6	100
	EtP	<MQL–15,9	10,1	12,0	87,9	9,59–20,8	15,1	15,2	100
	PrP	6,11–12,8	9,70	9,85	100,0	9,31–124	24,9	11,9	100
	<i>i</i> -PrP	<MQL–21,1	5,68	13,3	42,4	5,40–66,3	16,4	12,6	64,0
	BuP	<MQL–6,31	2,19	3,35	63,6	3,75–13,0	5,41	5,31	92,0
	BzP	<MQL–4,50	2,99	3,43	84,8	3,75–9,44	4,60	4,82	92,0
	HeP	<MQL–12,6	3,36	5,86	54,5	7,79–28,7	10,3	9,62	84,0
	∑paraben	10,5–254	51,4	55,4		48,6–695	143	81,0	
Bisphenol	BPF	23,7–85,2	52,2	52,4	100	57,6–244	114	91,1	100
	BPA	10,3–58,3	28,7	27,5	100	26,7–163	70,8	60,9	100
	∑bisphenol	34,0–144	80,9	79,9		84,3–407	185	152	
Phthalate	DMP	185–2950	1030	981	100	241–8390	3840	3870	100
	DEP	1000–14000	3740	2450	100	931–294000	8200	5990	100
	DPrP	<MQL–2990	759	521	97,0	320–11600	3340	2080	100
	DiBP	605–16800	7630	6920	100	2010–73900	13300	9430	100

Chất	Nước hồ				Nước sông			
	Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)	Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)
DBP	783–29000	12000	11700	100	1780–44900	12300	7550	100
DnHP	<MQL–1230	360	274	87,9	104–8020	2490	1380	100
BzBP	182–11300	1990	1430	100	425–39200	9230	4950	100
DCHP	128–7120	2930	2250	100	1280–29700	6590	4430	100
DEHP	1600–36400	18100	19200	100	8580–150000	56600	47100	100
DnOP	157–7310	2690	3020	100	1030–37300	10800	7390	100
Σphthalate	4640–129000	51200	48700		16700–432000	126700	94200	

Phụ lục 10. Tóm tắt nồng độ chất phân tích trong mẫu trầm tích (ng/g)

Nhóm	Chất	Sông Tô Lịch				Sông Nhuệ				Sông Đáy			
		Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)	Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)	Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)
Paraben	MeP	11,2–42,5	27,4	26,1	100	2,22–40,6	23,4	18,8	100	<MQL–36,9	19,4	20,6	93,3
	EtP	<MQL–10,1	5,38	7,15	77,8	<MQL–11,9	4,89	6,60	75,0	<MQL–13,2	7,02	8,21	86,7
	PrP	4,14–36,4	19,0	19,3	100	5,09–39,4	23,0	28,9	100	<MQL–34,5	18,2	19,6	93,3
	<i>i</i> -PrP	<MQL–7,20	3,48	5,36	66,7	<MQL–6,92	3,22	4,38	66,7	<MQL–6,48	3,12	3,56	73,3
	BuP	<MQL–2,72	1,40	2,09	66,7	<MQL–2,58	1,61	1,93	83,3	<MQL–2,82	1,07	1,71	60,0
	BzP	<MQL–0,696	0,140	0,628	22,2	<MQL–0,830	0,375	0,630	58,3	<MQL–0,878	0,336	0,782	46,7
	HeP	<MQL–0,742	0,278	0,622	44,4	<MQL–0,847	0,450	0,665	66,7	<MQL–0,804	0,202	0,768	26,7
	Σparaben	15,4–100	57,1	61,3		7,31–103	56,9	61,9		0,0–95,6	49,3	55,2	
Bisphenol	BPA	<MQL–89,0	37,9	49,0	77,8	<MQL–63,3	34,9	38,5	83,3	<MQL–48,8	16,5	19,2	73,3
	BPF	<MQL–67,9	21,0	11,6	88,9	<MQL–47,2	21,2	24,4	83,3	<MQL–30,9	10,2	17,0	60,0
		Σbisphenol	0–157	58,8	60,6		0–111	56,1	62,9		0–79,7	26,6	36,2
Phthalate	DMP	7,32–136	42,8	21,3	100	<MQL–235	47,3	18,0	75,0	<MQL–162	33,7	39,2	60,0
	DEP	23,5–1870	478	325	100	<MQL–268	73,4	76,6	83,3	<MQL–39,5	15,0	24,0	66,7

Nhóm	Chất	Sông Tô Lịch				Sông Nhuệ				Sông Đáy			
		Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)	Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)	Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Tần suất phát hiện (%)
	DPrP	11,5–113	40,6	26,6	100	<MQL–46,8	17,2	17,9	83,3	<MQL–76,3	18,5	22,3	73,3
	DiBP	276–5350	2460	2120	100	265–3650	1380	1000	100	24,7–3120	1280	1171	100
	DBP	98,6–3400	756	410	100	46,4–502	218	189	100	8,65–879	218	124	100
	DnHP	576–1790	1040	934	100	25,3–968	390	309	100	78,9–2190	671	384	100
	BzBP	75,0–9170	2940	803	100	108–2560	1060	641	100	38,2–2420	633	449	100
	DCHP	13,7–1180	415	307	100	<LOQ–1590	339	105	91,7	23,2–1910	370	195	100
	DEHP	8990–112000	41400	34700	100	1083–81000	25700	18900	100	573–25500	10500	8360	100
	DnOP	41,7–1590	391	204	100	<MQL–467	104	82,2	83,3	<MQL–251	81,6	49,7	86,7
	∑phthalate	10100–136000	50000	39900		1530–91300	29300	21300		746–36600	13800	10800	