

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 PHOI
NHIỄM MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ NHÓM PARABEN,
BISPHENOL, PHTHALATE TRONG MÔI TRƯỜNG

Chuyên ngành: Hóa Hữu cơ

Mã số: 9440112.02

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2024

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
– Đại học Quốc gia Hà Nội.

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Trần Mạnh Trí
TS. Vũ Đức Nam

Phản biện: PGS. TS. Trần Thượng Quảng – Trường Hóa và
Khoa học sự sống - ĐHBKHN

Phản biện: PGS. TS. Vũ Quốc Trung – Trường Đại học Sư
phạm Hà Nội

Phản biện: TS. Phan Quang Thăng – Viện Khoa học Công nghệ
Năng lượng và Môi trường – Viện HLKH&CNVN

Luận án đã được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ
hợp tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN vào
hồi 9 giờ 00 phút ngày 11 tháng 9 năm 2024

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam;
- Trung tâm Thư viện và Tri thức số, Đại học Quốc gia Hà Nội

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

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

1.1.3. Giới thiệu chung về nhóm phthalate

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

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

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

1.2.2. Ô nhiễm trong môi trường nước

1.2.3. Ô nhiễm trong môi trường trầm tích

1.3. THỰC TRẠNG KHU VỰC NGHIÊN CỨU

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

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

1.4.2. Phương pháp 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)

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

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

2.1. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.3. THỰC NGHIỆM

2.3.1. Thiết bị - Dụng cụ

2.3.2. Hóa chất

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

2.3.3.1. Mẫu bụi

2.3.3.2. Mẫu nước

2.3.3.3. Mẫu trầm tích

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

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

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

2.3.5. Tối ưu quy trình xử lý mẫu

2.3.5.1. Chuẩn bị mẫu trắng thêm chuẩn

2.3.5.2. Khảo sát các điều kiện xử lý mẫu

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 | Paraben, |
| | HLB (60 mg), Oasis HLB (60 mg) | bisphenol |
| | Silica gel, C ₁₈ | Phthalate |
| Thể tích dung môi rửa giải | 5, 10, 15 mL | Paraben, bisphenol |

| Khảo sát | Thông số | Chỉ tiêu phân tích |
|----------------|--------------------------------------|--------------------|
| Dung môi chiết | MeOH; | Paraben |
| | MeOH:H ₂ O=1:2, 2:5 (v:v) | |
| | MeOH:DCM=1:1, 1:2, 2:5, v:v | Bisphenol |
| | Ace:hex=1:1; Hex:DCM=1:1, v:v | phthalate |

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

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

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

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

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

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

Thông số kỹ thuật sau khi khảo sát và tối ưu để phân tích paraben trên UHPLC/MS/MS được trình bày ở Bảng 3.1.

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

| Thông số | Giá trị |
|-----------------------|---|
| Pha động | A: 0,05% Ac trong H ₂ O, B: MeOH |
| Tốc độ dòng 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 |

| Thông số | Giá trị |
|------------------------|---------------------------------------|
| | phút). |
| Thể tích bơm mẫu | 10 μ L |
| Điện thế | 3,0 kV |
| Nhiệt độ buồng tạo ion | 320 $^{\circ}$ C |
| Nhiệt độ hóa hơi | 300 $^{\circ}$ 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 |

Thông tin về RT và 2 phân mảnh được trình bày ở Bảng 3.2.

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

| Chất | RT (phút) | Năng lượng va chạm (CE, eV) | |
|---------------------|-----------|-----------------------------|-------------|
| | | Định lượng | Định tính |
| ¹³ C-MeP | 6,42 | 157>142 (13) | 157>98 (19) |
| MeP | 6,42 | 151>136 (12) | 151>92 (19) |
| EtP | 7,07 | 165>136 (15) | 165>92 (20) |
| PrP | 7,79 | 179>136 (14) | 179>92 (22) |
| <i>i</i> PrP | 8,03 | 179>136 (14) | 179>92 (22) |
| ¹³ C-BuP | 9,29 | 199>142 (15) | 199>98 (23) |
| BuP | 9,29 | 193>136 (16) | 193>92 (22) |
| BzP | 9,21 | 227>136 (14) | 227>92 (22) |
| HepP | 14,28 | 235>136 (18) | 235>92 (26) |

Độ lặp lại và độ tái lặp của tín hiệu phân tích lần lượt <6% và 8%. Khoảng tuyến tính làm việc ở 7 nồng độ từ 1–100 ng/mL với nồng độ LS 100 ng/mL. 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

Thông số kỹ thuật sau khi khảo sát và tối ưu để phân tích BPA và BPF trên HPLC/MS/MS được trình bày ở Bảng 3.4.

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 trong H ₂ O:MeOH (9:1, v:v) |
| Tốc độ dòng 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 |

Thông tin về RT và năng lượng va chạm tạo ra 2 phân mảnh được trình bày ở Bảng 3.5.

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

| Chất | RT (phút) | Năng lượng va chạm (CE, eV) | |
|------|-----------|-----------------------------|--------------------|
| | | Định lượng | Định tính |
| BPF | 4,96 | 199,1 > 93,1 (22) | 199,1 > 104,8 (21) |
| BPA | 5,36 | 226,9 > 211,9 (17) | 226,9 > 132,9 (25) |

| | | | |
|---------------------|------|--------------------|--------------------|
| ¹³ C-BPA | 5,35 | 239,0 > 223,2 (21) | 240,7 > 142,3 (24) |
|---------------------|------|--------------------|--------------------|

Độ lặp lại và độ tái lặp của tín hiệu phân tích lần lượt <5,7% và 7,1%. Khoảng tuyến tính làm việc ở 7 nồng độ từ 1–500 ng/mL với nồng độ LS 200 ng/mL. Các phương trình đường chuẩn làm việc có hệ số tương quan hồi quy $R^2 \geq 0,9997$.

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

Thông số kỹ thuật sau khi khảo sát và tối ưu để phân tích phthalate trên GC/MS/MS được trình bày ở 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) |

Thông tin về RT và mảnh đặc trưng được trình bày ở Bảng 3.8.

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

| NS | RT (phút) | m/z | LS | RT (phút) | m/z |
|-----|-----------|-----------------|--------------------|-----------|------------|
| DMP | 9,83 | 163 | DMP-d ₄ | 9,83 | 167 |
| DEP | 10,69 | 149; 177 | DEP-d ₄ | 10,68 | 153 |

| NS | RT (phút) | <i>m/z</i> | LS | RT (phút) | <i>m/z</i> |
|------|--------------|-------------------------|-----------------------------|--------------|------------|
| DPrP | 11,80 | 149 | DPrP- <i>d</i> ₄ | 11,79 | 153 |
| DiBP | 12,47 | 159; 223 | DiBP- <i>d</i> ₄ | 12,45 | 153 |
| DBP | 13,31 | 149 | | | |
| DnHP | 18,26 | 149 | DnHP- <i>d</i> ₄ | 18,23 | 153 |
| BBzP | 18,41 | 149; 206 | BBzP- <i>d</i> ₄ | 18,41 | 153 |
| DCHP | 20,91 | 149; 167 | | | |
| DEHP | 21,17 | 149; 167; 279 | DEHP- <i>d</i> ₄ | 21,13 | 153 |
| DnOP | 24,91 | 149; 279 | | | |

Độ lặp lại và độ tái lặp của tín hiệu phân tích lần lượt <4,4% và 6,2%. Khoảng tuyến tính làm việc ở 7 nồng độ từ 1–500 ng/mL với nồng độ LS 200 ng/mL. Các phương trình đường chuẩn làm việc có hệ số tương quan hồi quy $R^2 \geq 0,9998$.

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

Từ kết quả khảo sát chọn cột Oasis HLB để xử lý mẫu.

3.2.1.2. Phân tích bisphenol

Từ kết quả khảo sát chọn cột C18 để xử lý mẫu.

3.2.1.3. Phân tích phthalate

Từ kết quả khảo sát chọn cột C₁₈ để xử lý mẫu.

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

Từ các kết quả khảo sát lựa chọn dung môi chiết là MeOH và thể tích rửa giải 10 mL là phù hợp.

3.2.2.2. Phân tích bisphenol

Kết quả nghiên cứu khảo sát dẫn đến lựa chọn dung môi chiết là MeOH:DCM 1:1 (v:v) và thể tích rửa giải 10 mL MeOH là phù hợp.

3.2.2.3. Phân tích phthalate

Từ các kết quả khảo sát nghiên cứu dẫn đến lựa chọn dung môi chiết là acetone:hexane 1:1 (v:v).

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

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

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. Ở mức thêm chuẩn 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 76±4,5–98±5,3%; 75,9±7,0–106,3±4,5%; 81,9±5,6–97,1±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.

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

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, mẫu nước và mẫu trầm tích. Ở mức thêm chuẩn 10 ng/mL, độ thu hồi của BPA và BPF dao động từ 78,4±10,5–79,1±9,8%; 78,9±7,3–83,5±6,4%; 82,1±5,6–89,2±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 của BPA và BPF dao động từ 80,4±4,0–93,8±5,1%; 88,4±6,7–90,2±5,4%; 91,0±5,4–92,3±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.

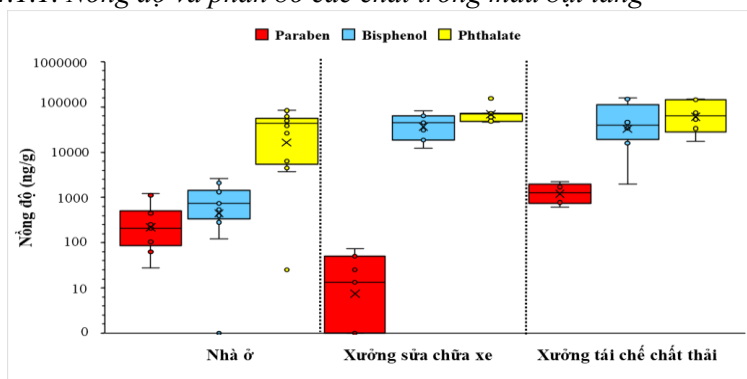
3.3.3. Phương pháp phân tích phthalate trong mẫu bụi, nước và trầm tích

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 tương ứng với mẫu bụi, mẫu nước và mẫu trầm tích. Ở mức thêm chuẩn 10 ng/mL, độ thu hồi của các 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 các 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, nước và trầm tích và đều nằm trong khoảng chấp nhận được theo quy định của AOAC.

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

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

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

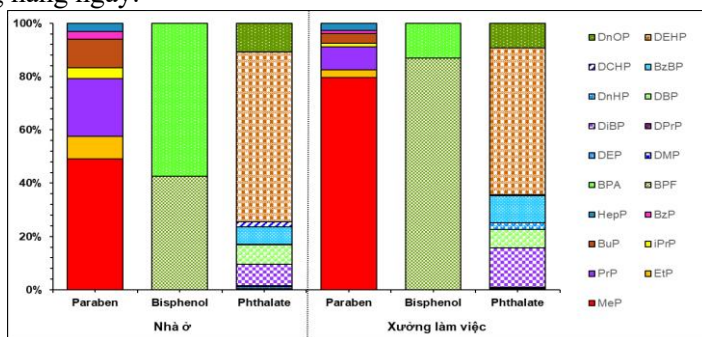


Hình 3.15. Nồng độ paraben, bisphenol, pththalate trong bụi lắng

Tổng hàm lượng paraben giảm dần theo khu vực xưởng tái chế

rác (538–2357 ng/g; trung bình/trung vị: 1357/1330 ng/g) > nhà ở (13,5–1319 ng/g; trung bình/trung vị: 371/278 ng/g), xưởng sửa chữa xe (<MQL–73,2 ng/g; trung bình/trung vị: 23,1/46,1 ng/g). Có thể thấy paraben tương đối dễ phát hiện trong nhà bởi tính thông dụng trong sản phẩm hằng ngày và ít có nguồn phát sinh ở các xưởng sửa chữa xe. Nồng độ MeP chiếm ưu thế với tần suất phát hiện >92% ở khu vực nhà ở và xưởng tái chế.

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) chứng minh sự rửa trôi của BPA, BPF từ số lượng rất lớn các vật liệu bằng nhựa có mặt trong xưởng. BPF được phát hiện trong tất cả các mẫu với hàm lượng cao hơn BPA, trừ các mẫu tại nhà dân và cao nhất tại nhà xưởng (156000 ng/g). BPF cũng đang dần trở thành hóa chất thay thế cho BPA trong các sản phẩm nhựa trong cuộc sống hàng ngày.



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

Tổng nồng độ phthalate phát hiện trong các mẫu bụi thu tại xưởng

sửa chữa xe, xưởng tái chế chất thải và nhà ở lần lượt nằm trong khoảng từ 16890–199122 ng/g; trung bình/trung vị: 78733/51129 ng/g); 37973–167780 ng/g; trung bình/trung vị: 74874/59936 ng/g); 2294–113397 ng/g; trung bình/trung vị: 40581/35197 ng/g). Nồng độ DEHP chiếm 55,1% và đóng góp tỉ lệ cao nhất (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%.

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

Tương quan Spearman ghi nhận 14 cặp paraben có tương quan dương cao về nồng độ ($r > 0,7$). Điều này được giải thích do các paraben thường được sử dụng kết hợp để cải thiện khả năng kháng khuẩn của các sản phẩm thương mại. *iPrP* có ít tương quan dương nhất với các chất còn lại có thể do đã bị cấm sử dụng trong các sản phẩm lưu hành ở Việt Nam. Nồng độ BPF và BPA có tương quan dương trung bình trong mẫu bụi lắng với $r = 0,642$ cho thấy tại các khu vực nghiên cứu vẫn tồn tại các sản phẩm có chứa 2 chất này. BPA đang dần được thay thế bởi BPF trong các sản phẩm nhưng chưa hoàn toàn. Tương quan Spearman chỉ cho mối 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 ($r = 0,569$). Mối 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.

Phân tích thành phần chính của toàn bộ các chất paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu bụi lắng ghi nhận 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.

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.

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. 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.

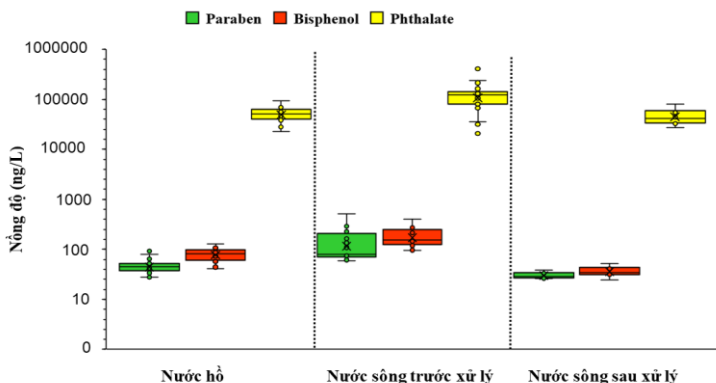
Trong số 10 hợp chất phân tích, tần suất phát hiện trong mẫu của một số chất >50% như: DBP (100%) > DEP (90%) > DiBP (86%) > DPrP (79%) > DMP (69%) > DEHP (52%). DCHP không phát hiện được trong các mẫu thu thập. Nhìn chung, các phthalate có khối lượng phân tử thấp có xu hướng được tìm thấy với tần suất cao hơn phthalate có khối lượng phân tử cao.

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

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

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

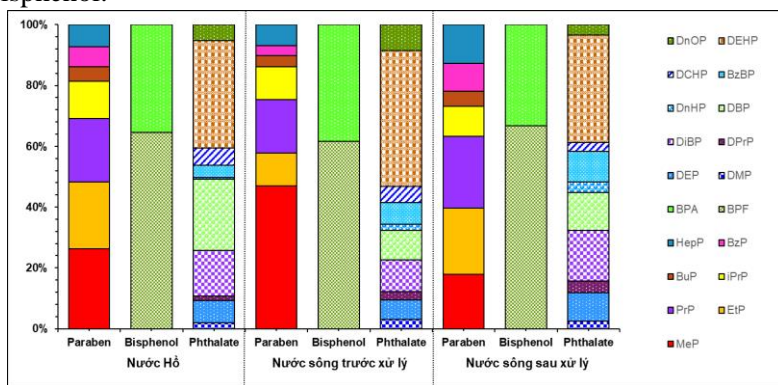
bình/trung vị: 80,9/82,0 ng/L) < phthalate (22784–93139 ng/L; trung bình/trung vị: 51191/51142 ng/L). Tần suất phát hiện các hợp chất này trong nước hồ tương đối cao, có thể liên quan đến vị trí các hồ nằm trong khu vực nội thành, có mật độ dân cư đông đúc, sử dụng nhiều sản phẩm có chứa chúng nên đã 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

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). 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). 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.



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

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, bisphenol, phthalate. Tuy nhiên, 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.

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

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

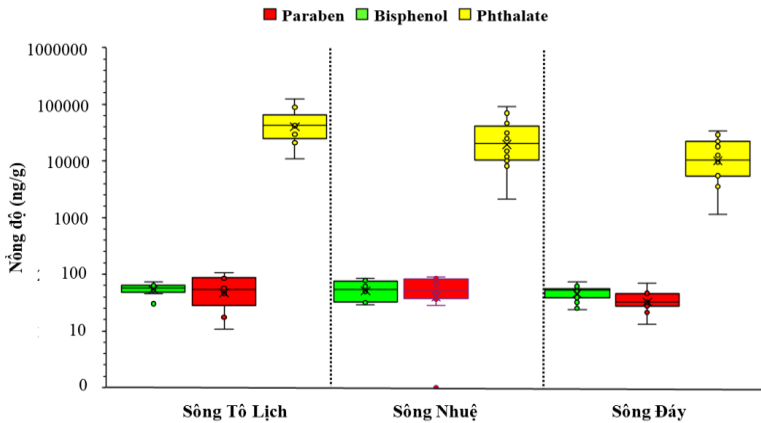
nhiên nguồn phát sinh paraben vào nước phức tạp hơn và bị ảnh hưởng bởi các điều kiện như độ pH, thời gian bán rã. Tương quan nồng độ của cặp BPA-BPF ở mức trung bình ($r=0,597$) cho thấy 2 hợp chất này còn tồn tại cùng nhau và có mối liên hệ về nguồn gốc phát sinh. Các hồ trong nghiên cứu đều thuộc 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. 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. 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. 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. 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.

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 ($r=0,708$). *i*PrP 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. Có 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. Phân tích sự đóng góp về nồng độ của các paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu nước sông cho thấy 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 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, BISPHENOL, PHTHALATE TRONG TRÀM TÍCH

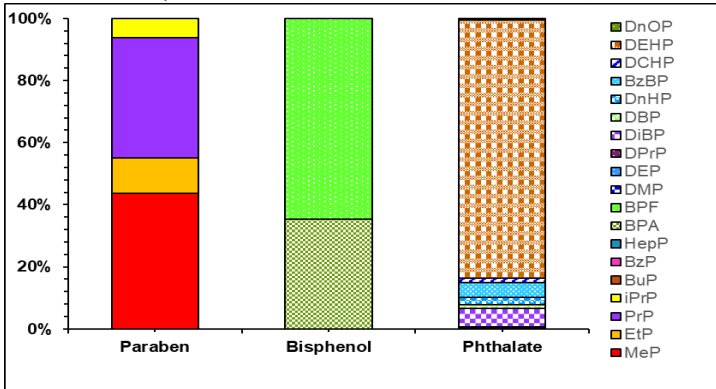
3.6.1. Nồng độ và phân bố của các chất trong mẫu trầm tích



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

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). 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. 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), trong đó, ở sông Tô Lịch và sông Nhuệ cao gấp đôi sông Đáy. BPF vẫn chiếm ưu thế về nồng độ (đóng góp 64%). 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) và giảm dần theo khu vực lấy mẫu: sông Tô Lịch > sông Nhuệ > sông Đáy. 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%).



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

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

Giá trị tương quan Spearman nồng độ của 7 paraben và của BPA – BPF 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. Nhóm phthalate cho tương quan dương trung bình của một số cặp 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 phân tích thành phần chính dựa trên nồng độ các paraben, bisphenol, phthalate trong mẫu trầm tích cho thấy PrP, DMP, HepP,

DPrP, DiBP, MeP và BPA có sự đóng góp đáng kể (>35%).

Phân loại các mẫu trầm tích dựa trên nồng độ của các thành phần chính phát hiện được trong mẫu cho thấy 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.

3.7. ƯỚC TÍNH ẢNH HƯỞNG CỦA PARABEN, BISPHENOL, 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

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 $RQ < 0,01$. 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.

Đối với mẫu trầm tích, áp dụng cho loài cá medaka cho thấy 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.

3.7.2. Rủi ro phơi nhiễm sức khỏe con người

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

phoi nhiễm paraben chủ yếu do phoi nhiễm MeP (0,061–0,509 ng/kg/ngày) và PrP (0,027–0,056 ng/kg/ngày). Liều phoi 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. Tuy nhiên, giá trị này nhỏ hơn nhiều so với giá trị tham chiếu được đề xuất bởi các tổ chức chuyên môn nên nguy cơ sức khỏe của người liên quan đến bụi nhiễm paraben, bisphenol, phthalate qua đường ăn nuốt trong nghiên cứu này là có thể chấp nhận được.

Giá trị rủi ro không gây ung thư 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 gây ung thư không đáng kể.

Trong số các hợp chất nghiên cứu, DEHP là được xác nhận có khả năng gây ung thư đối với con người nên giá trị ILCR được tính toán và 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.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

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 CÁC 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 (IF₂₀₂₁ = 10,753).
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 (IF₂₀₂₁ = 5,19).
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 (IF₂₀₂₂ = 8,3).
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 (IF₂₀₂₂ = 5,8).
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 2022*, 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 (IF₂₀₂₃ = 8,3).