

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

Vũ Văn Tú

**NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ SỰ PHÂN BỐ CỦA MỘT SỐ
NHÓM CHẤT Ô NHIỄM PAHs, PBDEs VÀ PHTHALATE
TRONG KHÔNG KHÍ XUNG QUANH HÀ NỘI**

DỰ THẢO LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2025

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

Vũ Văn Tú

**NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ SỰ PHÂN BỐ CỦA MỘT SỐ
NHÓM CHẤT Ô NHIỄM PAHs, PBDEs VÀ PHTHALATE
TRONG KHÔNG KHÍ XUNG QUANH HÀ NỘI**

Chuyên ngành: Hóa môi trường

Mã số: 9440112.05

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

- 1. PGS.TS. TRẦN MẠNH TRÍ**
- 2. PGS.TS. TỪ BÌNH MINH**

Hà Nội - 2025

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 khác 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.

Luận án được sự tài trợ bởi Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số QG 23.14 do PGS.TS. Trần Mạnh Trí làm chủ nhiệm và đề tài mã số QG 23.63 do PGS.TS. Từ Bình Minh làm chủ nhiệm.

Nghiên cứu sinh

Vũ Văn Tú

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, cho em được gửi tới PGS.TS. Trần Mạnh Trí và PGS.TS. Từ Bình Minh sự kính trọng và lòng biết ơn sâu sắc. Em xin cảm ơn hai Thầy đã tin tưởng, tận tình hướng dẫn, động viên, chia sẻ, giúp đỡ và hỗ trợ để em hoàn thành luận án.

Em xin chân thành cảm ơn các Thầy giáo, Cô giáo trong Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho em trong suốt thời gian học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Tác giả xin chân thành cảm ơn lãnh đạo và các đồng nghiệp Viện Khoa học công nghệ Năng lượng và Môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện tối đa giúp đỡ để tác giả hoàn thành công trình nghiên cứu này.

Và tác giả xin gửi lời cảm ơn đến bố mẹ, những người thân trong gia đình đã luôn ủng hộ, động viên và tạo mọi điều kiện để tác giả hoàn thành luận án.

Nghiên cứu sinh

Vũ Văn Tú

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN.....	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	vii
DANH MỤC BẢNG	x
DANH MỤC HÌNH	xii
MỞ ĐẦU	14
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	18
1.1. Tổng quan về PAHs, PBDEs và phthalate trong môi trường không khí	18
1.1.1. Tổng quan về polycyclic aromatic hydrocarbon.....	18
1.1.2. Tổng quan về polybrominated diphenyl ethers (PBDEs).....	25
1.1.3. Tổng quan về phthalate (diester của acid phthalic).....	29
1.2. Tổng quan về sự phân bố PAHs, PBDEs và phthalate trong môi trường khí	33
1.2.1. Sự phân bố của PAHs trong môi trường khí.....	33
1.2.2. Sự phân bố của PBDEs trong môi trường khí.....	36
1.2.3. Sự phân bố của phthalate trong môi trường khí.....	39
1.3. Tổng quan về phương pháp xác định PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí	41
1.3.1. Tổng quan về các phương pháp lấy mẫu không khí xung quanh để phân tích PAHs, PBDEs và phthalate.....	41
1.3.2. Tổng quan về các phương pháp chiết, làm sạch và phân tích PAHs, PBDEs và phthalate trong mẫu không khí xung quanh	47
1.4. Tổng quan về đánh giá mối tương quan và xác định nguồn phát thải của PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí	53
1.5. Tổng quan đánh giá phơi nhiễm và rủi ro sức khỏe của PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí.....	56
CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM.....	63
2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu.....	63

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu	63
2.1.2. Phạm vi nghiên cứu.....	64
2.2. Phương pháp nghiên cứu	67
2.2.1. Phương pháp tổng quan tài liệu.....	67
2.2.2. Phương pháp thực nghiệm.....	67
2.2.3. Phương pháp tính toán và xử lý số liệu	68
2.2.4. Phương pháp chuyên gia.....	68
2.3. Thực nghiệm.....	68
2.3.1. Hoá chất, dụng cụ và thiết bị	68
2.3.1.1. Hóa chất	68
2.3.1.2. Thiết bị và dụng cụ.....	70
2.3.2. Nghiên cứu phương pháp lấy mẫu không khí xung quanh	71
2.3.2.1. Phương pháp lấy mẫu không khí xung quanh để phân tích PAHs và PBDEs..	71
2.3.2.2. Phương pháp lấy mẫu phân tích không khí xung quanh để phân tích phthalate	71
2.3.3. Phương pháp xử lý mẫu không khí xung quanh để phân tích PAHs, PBDEs và phthalate	73
2.3.4. Nghiên cứu đánh giá quy trình phân tích PAHs, PBDEs và phthalate trong mẫu không khí xung quanh bằng kỹ thuật GC-MS.....	74
2.3.4.1. Khảo sát khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn.....	77
2.3.4.2. Xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp.....	77
2.3.4.3. Đánh giá độ lặp lại và độ thu hồi của phương pháp	78
2.3.5. Tính toán nồng độ và xử lý số liệu.....	79
2.3.6. Phân tích xác định PAHs, PBDEs và phthalate trong mẫu không khí xung quanh thu thập được tại Hà Nội	80
2.3.8. Đánh giá rủi ro phơi nhiễm PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh qua các con đường phơi nhiễm.....	81
2.3.8.1. Ước tính lượng phơi nhiễm hàng ngày thông qua các con đường phơi nhiễm.	81
2.3.8.2. Đánh giá rủi ro không gây ung thư và gây ung thư suốt đời.....	82

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	84
3.1. Kết quả chuẩn hóa quy trình phân tích PAHs, PBDEs và phthalate trong mẫu không khí xung quanh bằng kỹ thuật GC-MS	84
3.1.1. Khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn	84
3.1.2. Giới hạn phát hiện và định lượng của phương pháp.....	85
3.1.3. Độ lặp lại và thu hồi của phương pháp phân tích.....	87
3.2. Phân bố của PAHs và PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh tại Hà Nội	89
3.2.1. Phân bố của PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh theo mùa	89
3.2.1.1. Phân bố PAHs trong không khí xung quanh theo mùa	89
3.2.1.2. Phân bố PBDEs trong không khí xung quanh theo mùa	90
3.2.1.3. Phân bố Phthalate trong không khí xung quanh theo mùa	92
3.2.2. Phân bố của PAHs và PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh Hà Nội theo khu vực địa lý	93
3.2.2.1. Phân bố PAHs trong không khí xung quanh Hà Nội theo khu vực địa lý	93
3.2.2.2. Phân bố PBDEs trong không khí xung quanh Hà Nội theo khu vực địa lý	97
3.2.2.3. Phân bố Phthalate trong không khí xung quanh theo khu vực.....	99
3.2.3. Phân bố của PAHs và PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh theo độ cao	101
3.2.3.1. Phân bố PAHs trong không khí xung quanh theo độ cao.....	101
3.2.3.2. Phân bố PBDEs trong không khí xung quanh theo chiều cao	102
3.2.3.3. Phân bố Phthalate trong không khí xung quanh theo chiều cao	105
3.3. Đánh giá mối tương quan của PAHs trong không khí xung quanh và xác định nguồn phát thải	107
3.4. Rủi ro phơi nhiễm PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh qua các con đường phơi nhiễm	109
3.4.1. Lượng phơi nhiễm hàng ngày ước tính thông qua các con đường phơi nhiễm .	110
3.4.2. Rủi ro không gây ung thư của PAHs trong không khí xung quanh qua da.....	116

3.4.3. Rủi ro gây ung thư của PAHs trong không khí xung quanh qua hít thở	116
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	118
KẾT LUẬN	118
KIẾN NGHỊ.....	119
DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	120
TÀI LIỆU THAM KHẢO	121
PHỤ LỤC	a
Phụ lục 1: Điều kiện sắc ký phân tích PAHs.....	a
Phụ lục 2: Sắc ký đồ chuẩn hỗn hợp PAHs	b
Phụ lục 3: Điều kiện phân tích PBDEs	c
Phụ lục 4: Sắc ký đồ PBDEs.....	d
Phụ lục 5: Điều kiện phân tích phthalate	e
Phụ lục 6: Sắc ký đồ chuẩn phthalate.....	f
Phụ lục 7: Một số hình ảnh thu mẫu.....	g
Phụ lục 8: Một số hình ảnh xử lý mẫu	h
Phụ lục 9: Thông tin mẫu.....	j
Phụ lục 10: Nồng độ các chất trong không khí xung quanh Hà Nội.....	a
Phụ lục 11: Thông tin các nhóm chất nghiên cứu	a

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt	Tên Tiếng Anh	Tên Tiếng Việt
AOAC	Association of Official Analytical Chemists	Hiệp hội các nhà hoá phân tích chính thống
BzBP	Benzylbutyl phthalate	
CV	Coefficient of variation	Hệ số biến thiên
DBP	Di- <i>n</i> -butyl phthalate	
DCHP	Dicyclohexyl phthalate	
DEHP	Di-(2-ethyl)hexyl phthalate	
DEP	Diethyl phthalate	
DiBP	Diisobutyl phthalate	
DiNP	Diisononyl phthalate	
DMP	Dimethyl phthalate	
DnHP	Di- <i>n</i> -hexyl phthalate	
DnOP	Di- <i>n</i> -octyl phthalate	
DPP	Di- <i>n</i> -propyl phthalate	
ECD	Electron Capture Detector	Detector bắt giữ điện tử
GC	Gas Chromatography	Sắc ký khí
IARC	International Agency for Research on Cancer	Cơ quan nghiên cứu về ung thư quốc tế
IDL	Instrumental Detection Limit	Giới hạn phát hiện của thiết bị
IQL	Instrumental Quantification Limit	Giới hạn định lượng của thiết bị
IS	Labeled Injection Internal Stock Solution	Chất nội chuẩn đánh dấu đồng vị

Viết tắt	Tên Tiếng Anh	Tên Tiếng Việt
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry Nomenclature	Danh pháp Hóa học theo Liên minh Quốc tế về Hóa học thuần túy và Hóa học ứng dụng
MDL	Method Detection Limit	Giới hạn phát hiện của phương pháp
MQL	Method Quantification Limit	Giới hạn định lượng của phương pháp
MS	Mass Spectrometry	Khối phổ
PCA	Principle Component Analysis (PCA)	Phương pháp phân tích thành phần chính
PUF	Polyurethane foam	
PVA	Polyvinyl acetate	
PVC	Polyvinyl chloride	
RSD	Relative Standard Deviation	Độ lệch chuẩn tương đối
SD	Standard Deviation	Độ lệch chuẩn
SPE	Solid Phase Extraction	Chiết pha rắn
VOCs	Volatile organic compounds	Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi
WHO	World Health Organization	Tổ chức Y tế thế giới
BDE 28	2,4,4'-TriBDE; C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	
BDE 47	2,2',4,4'-TetraBDE; C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	
BDE 99	2,2',4,4',5-PentaBDE; C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	
BDE 100	2,2',4,4',6-PentaBDE; C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	
BDE 153	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE; C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	
BDE 154	2,2',4,4',5,6'- HexaBDE; C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	
BDE 183	2,2',3,4,4',5',6- HeptaBDE; C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	
BDE 209	DecaBDE; C ₁₂ Br ₁₀ O	
Nap	Naphthalene	

Viết tắt	Tên Tiếng Anh	Tên Tiếng Việt
Acy	Acenaphthylene	
Ace	Acenaphthene	
Flu	Fluorene	
Phe	Phenanthrene	
Ant	Anthracene	
Flt	Fluoranthene	
Pyr	Pyrene	
BaA	Benzo (a)anthracene	
Chr	Chrysene	
BbF	Benzo(b)fluoranthene	
BkF	Benzo(k)fluoranthene	
BaP	Benzo(a)pyrene	
DahA	Dibenzo(a,h)anthracene	
BghiP	Benzo(g,h,i)perylene	
IcdP	Indeno(1,2,3c,d)pyrene	

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1. Các hợp chất PAHs, PBDEs và phthalate trong nghiên cứu.....	63
Bảng 2.2. Tổng hợp thông tin địa điểm và thời gian lấy mẫu.....	65
Bảng 2.3. Thông tin mảnh phổ khi phân tích PAHs, PBDEs và phthalate	75
Bảng 3.1. Phương trình đường chuẩn của nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate.....	84
Bảng 3.2. Giá trị MDL, MQL của PAHs, PBDEs và phthalate.....	86
Bảng 3.3. Độ thu hồi, độ lặp lại trung bình của PAHs, PBDEs và phthalate.....	87
Bảng 3.4. Nồng độ PBDEs trong khí xung quanh theo mùa (Trung bình/trung vị (khoảng dao động) (pg/m ³))	91
Bảng 3.5. Nồng độ PAEs trong khí xung quanh Hà Nội theo mùa (Trung bình/trung vị (khoảng dao động) (ng/m ³)).....	92
Bảng 3.6. Nồng độ PAHs trong khí xung quanh Hà Nội theo mùa.....	95
Bảng 3.7. Nồng độ (pg/m ³) PBDEs trong khí xung quanh Hà Nội theo chiều cao.....	104
Bảng 3.8. Liều lượng phơi nhiễm qua đường hô hấp của PAHs, PBDEs và phthalate trong khí xung quanh Hà Nội đối với người lớn và trẻ em.....	110
Bảng 3.9. Liều lượng phơi nhiễm ước tính (ng/kg-bw/ngày) đối với từng PAH qua đường hô hấp đối với người lớn và trẻ em	110
Bảng 3.10. Tổng nồng độ trung bình BaPeq (ng/m ³) và nguy cơ ung thư ECR của PAHs	112
Bảng 3.11. Tính toán nguy cơ ung thư gia tăng suốt đời (ILCR) đối với PAHs hấp thụ qua da	114
Bảng PL 11.1: Một số tính chất vật lý của PAHs.....	a
Bảng PL 11.2: Phân loại PBDEs theo số nguyên tử brom trong phân tử.....	b
Bảng PL 11.3: Công thức, tên gọi và kí hiệu của một số hợp chất PBDEs.....	c
Bảng PL 11.4: Tính chất vật lý của một số hợp chất PBDEs	d
Bảng PL 11.5: Tính chất vật lý của một số PBDEs thương mại	e
Bảng PL 11.6: Tính chất lý, hoá học của các phthalate	f
Bảng PL 11.7: Một số ứng dụng của các hợp chất phthalate	g
Bảng PL 11.8: Quy định về độ thu hồi của hội đồng châu Âu.....	h

Bảng PL 11.9: Độ thu hồi chấp nhận ở các nồng độ khác nhau (theo AOAC) ...h

Bảng PL 11.10: Độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau.....i

(theo AOAC)i

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Công thức cấu tạo của một số hợp chất PAHs.....	18
Hình 1.2. Sơ đồ cơ chế tạo thành benzo(a)pyrene.....	21
Hình 1.3. Sơ đồ sự hình thành các hợp chất PAHs có nhiều vòng thơm từ naphthalene	22
Hình 1.4. Sơ đồ cơ chế phản ứng của các PAHs trong pha khí với gốc OH.....	22
Hình 1.5. Sơ đồ phản ứng của naphthalene với các gốc trong khí quyển vào ban ngày và ban đêm	23
Hình 1.6. Sơ đồ phản ứng của các hợp chất PAHs với NO ₂	23
Hình 1.7. Sơ đồ cơ chế phản ứng của các chất với gốc PAH-OH.....	24
Hình 1.8. Sơ đồ sự hình thành các đồng phân naphthoquinone	25
Hình 1.9. Công thức cấu tạo tổng quát của các PBDEs.....	25
Hình 1.10. Sơ đồ cơ chế hình thành các PBDD/Fs từ decaBDE	28
Hình 1.11. Sơ đồ sự chuyển hóa DEP thành monoester.....	31
Hình 1.12. Sơ đồ sự chuyển hóa của phthalate monoester	31
Hình 1.13. Sơ đồ sự chuyển hóa sinh học của phthalate	31
Hình 1.14. Sơ đồ sự chuyển hóa của DEHP trong cơ thể người.....	32
Hình 1.15. Sơ đồ sự chuyển hóa MEHP thành monoester phthalate.....	32
Hình 1.16. Sơ đồ sự chuyển hóa phthalate thông qua quá trình thủy phân	32
Hình 1.17. Mô hình về modul lấy mẫu	43
Hình 1.18. Bộ lấy mẫu thu động sử dụng PUF	44
Hình 1.19. Cấu tạo của hệ thống GC/MS	52
Hình 2.1. Dụng cụ thu mẫu không khí	72
Hình 3.1. Phân bố PBDEs theo mùa trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội (các giá trị trong ngoặc đơn đề cập đến số lượng mẫu được phân tích)	91

Hình 3.2. Phân bố phthalate theo mùa trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội (các giá trị trong ngoặc đơn đề cập đến số lượng mẫu được phân tích)	93
Hình 3.3. Mức PAHs trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội.....	94
Hình 3.4. Phân bố PAHs theo mùa trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội	96
Hình 3.5. Mức PBDEs trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội	98
Hình 3.6. Mức phthalate trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội	100
Hình 3.7. Nồng độ PAHs theo chiều dọc trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội.....	102
Hình 3.8. Nồng độ PBDEs theo chiều dọc trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội (2 mẫu cho mỗi mùa tại một địa điểm)	105
Hình 3.9. Nồng độ phthalate theo chiều dọc trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội (2 mẫu cho mỗi mùa tại một địa điểm)	106
Hình 3.10. Phân bố phthalate trong không khí xung quanh theo chiều dọc tại Hà Nội	107
Hình 3.11. Kết quả của PCA: Biểu đồ tải PAH và biểu đồ điểm của 16 mẫu trong mùa mưa (b, d) và 18 mẫu trong mùa khô (a, c).....	109

MỞ ĐẦU

1. Lý do lựa chọn đề tài

Ô nhiễm không khí, Ô nhiễm không khí do các hợp chất hữu cơ độc hại đang trở thành vấn đề nghiêm trọng, đe dọa sức khỏe cộng đồng và gây ra những tổn thất kinh tế lớn. Trong số đó, ba nhóm chất đáng quan ngại gồm hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) và phthalate. Các hợp chất này chủ yếu sinh ra từ quá trình đốt cháy không hoàn toàn nhiên liệu hữu cơ (đối với PAHs), chất chống cháy công nghiệp (PBDEs), và chất hóa dẻo trong nhựa (phthalate), sau đó phát tán vào môi trường không khí dưới dạng hơi hoặc hạt mịn.

PAHs là nhóm hợp chất có cấu trúc vòng thơm với hơn 100 chất khác nhau. Trong đó, Benzo[a]pyrene (BaP) là đại diện tiêu biểu, được Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) và Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC) xếp vào Nhóm 1 – chất gây ung thư cho người. WHO khuyến nghị giới hạn nồng độ trung bình năm của BaP trong không khí không vượt quá 1 ng/m^3 . Theo EPA, hệ số rủi ro gây ung thư phổi của BaP là $8,7 \times 10^{-5} \text{ ng/m}^3$, tức là nguy cơ tăng 87 ca ung thư phổi trên 1 triệu người nếu phơi nhiễm 1 ng/m^3 suốt đời. Một số PAHs khác như chrysene, benzo[b]fluoranthene cũng có LD₅₀ qua đường uống dao động từ 200 đến 1000 mg/kg ở chuột, cho thấy mức độ độc tính cao.

PBDEs là nhóm chất chống cháy thường được sử dụng trong sản phẩm điện tử, đồ nội thất và vật liệu xây dựng. Một số đồng phân như BDE-47, BDE-99 đã bị cấm ở EU do khả năng tích lũy sinh học và độc tính sinh sản. PBDEs được xếp vào Nhóm 2A hoặc 2B bởi IARC – có thể gây ung thư cho người. Chúng gây rối loạn nội tiết, đặc biệt ảnh hưởng đến phát triển thần kinh ở thai nhi và trẻ nhỏ. Theo EPA, giá trị RfD (liều tham chiếu) cho BDE-47 là 100 ng/kg/ngày, tức chỉ cần liều thấp kéo dài đã có nguy cơ gây hại.

Phthalate, gồm nhiều chất trong đó di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dibutyl phthalate (DBP) và diisononyl phthalate (DINP) là các chất phổ biến, là chất hóa dẻo phổ biến trong nhựa PVC. DEHP được IARC xếp vào Nhóm 2B – có khả năng gây ung thư ở người, đồng thời là chất gây rối loạn nội tiết đã được chứng minh ảnh hưởng

đến chức năng sinh sản và nội tiết nam giới. Giá trị RfD của DEHP là 20 µg/kg/ngày (EPA), còn DBP là 100 µg/kg/ngày. Một số nghiên cứu dịch tễ cho thấy phthalate liên quan đến hen suyễn, dị ứng, dậy thì sớm và rối loạn phát triển thần kinh ở trẻ em.

Tại Việt Nam, các nghiên cứu về mức độ và sự phân bố các hợp chất này trong không khí vẫn còn hạn chế, chủ yếu tập trung vào pha hạt và chưa có nghiên cứu toàn diện theo không gian rộng và chiều cao. Trong khi đó, phương pháp lấy mẫu thụ động sử dụng bột polyurethane (PUF) đã được sử dụng rộng rãi tại nhiều quốc gia nhờ tính linh hoạt, chi phí thấp và không phụ thuộc vào nguồn điện, cho phép giám sát nhiều điểm cùng lúc.

Bối cảnh ô nhiễm không khí tại Hà Nội – với nhiều đợt ô nhiễm nghiêm trọng và tỷ lệ mắc bệnh hô hấp ngày càng gia tăng – phản ánh rõ tính cấp bách của vấn đề. Dữ liệu thực tế cho thấy 167 hợp chất hữu cơ đã được phát hiện trong không khí khu vực phía Bắc, trong đó Hà Nội là nơi có nồng độ cao nhất. Thiệt hại kinh tế do bệnh lý hô hấp tại Hà Nội và TP.HCM ước tính lần lượt là 66,83 triệu USD và 70,96 triệu USD mỗi năm. Các chỉ số bệnh hô hấp ở người dân thành thị, đặc biệt là trẻ em, cũng cao hơn rõ rệt so với khu vực nông thôn.

Xuất phát từ thực tiễn đó, nghiên cứu sinh thực hiện đề tài “*Nghiên cứu đánh giá sự phân bố của một số nhóm chất ô nhiễm PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh tại Hà Nội*” nhằm cung cấp dữ liệu định lượng và đánh giá rủi ro, phục vụ công tác quản lý chất lượng không khí và bảo vệ sức khỏe cộng đồng trong bối cảnh Việt Nam đang đối mặt với những thách thức lớn về môi trường đô thị.

2. Mục tiêu nghiên cứu của đề tài

Mục tiêu 1: Nghiên cứu đánh giá quy trình phân tích các nhóm chất ô nhiễm PAHs, PBDEs và phthalate trong mẫu không khí xung quanh trên thiết bị GC-MS.

- Đánh giá quy trình phân tích các nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate trên thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS).
- Xây dựng quy trình thu mẫu không khí và chuẩn bị mẫu để phân tích chính xác các nhóm chất ô nhiễm PAHs, PBDEs và phthalate.

Mục tiêu 2: Quan trắc đánh giá sự phân bố của các nhóm chất ô nhiễm PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh tại khu vực nội đô Hà Nội.

- Phân tích và quan trắc sự phân bố theo không gian rộng các chất nghiên cứu trong không khí xung quanh tại một số khu vực nội đô Hà Nội.
- Phân tích và quan trắc sự phân bố theo độ cao các chất nghiên cứu trong không khí xung quanh tại Hà Nội.

Mục tiêu 3: Đánh giá nguồn phát tán và rủi ro phơi nhiễm của các chất nghiên cứu vào môi trường.

- Đánh giá nguồn phát tán các nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate vào môi trường không khí xung quanh.
- Đánh giá rủi ro ô nhiễm các nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate qua con đường hít thở không khí và hấp thu qua da.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

* **Đối tượng nghiên cứu:** Hai mươi bốn hợp chất PAHs, 7 hợp chất PBDEs và 10 hợp chất phthalate được phân tích trong các mẫu không khí xung quanh thu tại khu vực Hà Nội. Chi tiết các hợp chất nghiên cứu được chỉ ra ở Bảng 2.1.

* **Phạm vi nghiên cứu:** Trong nghiên cứu này, mẫu không khí xung quanh được thu thập tại 10 địa điểm xung quanh Hà Nội gồm: khu vực trung tâm tại các điểm trong quận Ba Đình, Hai Bà Trưng; khu vực quận mới như Long Biên, Hoàng Mai, Thanh Xuân, Đông Anh, Bắc và Nam Từ Liêm. Các mẫu được lấy theo khu dân cư và khu vực cạnh đường giao thông để đánh giá phân bố PAHs, PBDEs và phthalate theo không gian rộng. Đánh giá phân bố PAHs, PBDEs và phthalate theo chiều cao được lấy tại tầng 1 và các tầng theo độ cao của tòa nhà chung cư The Pride là vị trí cạnh trục đường giao thông lớn đi vào trung tâm của Hà Nội. Chi tiết vị trí như trong Bảng 2.2.

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

- Nghiên cứu đã hoàn thiện phương pháp xác định các nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh. Phương pháp có độ chính xác cao,

độ thu hồi, độ lặp lại tốt và giới hạn phát hiện thấp phù hợp để định lượng các nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh.

- Nghiên cứu đã xác định hiện trạng phân bố các nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh tại một số khu vực Hà Nội theo mùa, không gian và độ cao. Các kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học quan trọng cung cấp bộ dữ liệu nền về mức độ ô nhiễm của các nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh và góp phần giúp cơ quan quản lý trong việc ban hành các tiêu chuẩn/quy chuẩn nhằm kiểm soát chất lượng môi trường không khí.
- Nghiên cứu đã ước lượng liều lượng phơi nhiễm do các hóa chất PAHs, PBDEs và phthalate phân bố trong không khí qua con đường hít thở đối với nhóm lứa tuổi người lớn và trẻ em. Nghiên cứu cung cấp kết quả mới giúp nâng cao hiểu biết của cộng đồng về rủi ro phơi nhiễm và ảnh hưởng đối với sức khỏe do PAHs, PBDEs và phthalate trong môi trường không khí xung quanh.

5. Những đóng góp mới của luận án

- Đã xây dựng thành công phương pháp phân tích các nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh sử dụng phương pháp GC/MS kết hợp với kỹ thuật thu mẫu khí thụ động (phân tích PAHs và PBDEs) và kỹ thuật thu mẫu khí chủ động (phthalate).
- Đã đánh giá được sự phân bố PAHs, PBDEs và phthalate trong mẫu không khí xung quanh ở Hà Nội theo mùa và khu vực. Trong đó kết quả cho thấy PAHs, PBDEs và phthalate ở khu vực giao thông cao gấp gần 2 đến 6 lần ở khu vực dân cư cả 2 mùa và mùa khô cao hơn xấp xỉ 1,5 lần so với mùa mưa.
- Đã đánh giá được mức độ rủi ro phơi nhiễm PAHs, PBDEs và phthalate qua con đường hít thở không khí và hấp thụ qua da. Qua đó góp phần nâng cao hiểu biết của cộng đồng và giúp cơ quan quản lý hoàn thiện các chính sách nhằm bảo vệ môi trường hướng đến mục tiêu phát triển kinh tế - xã hội bền vững.

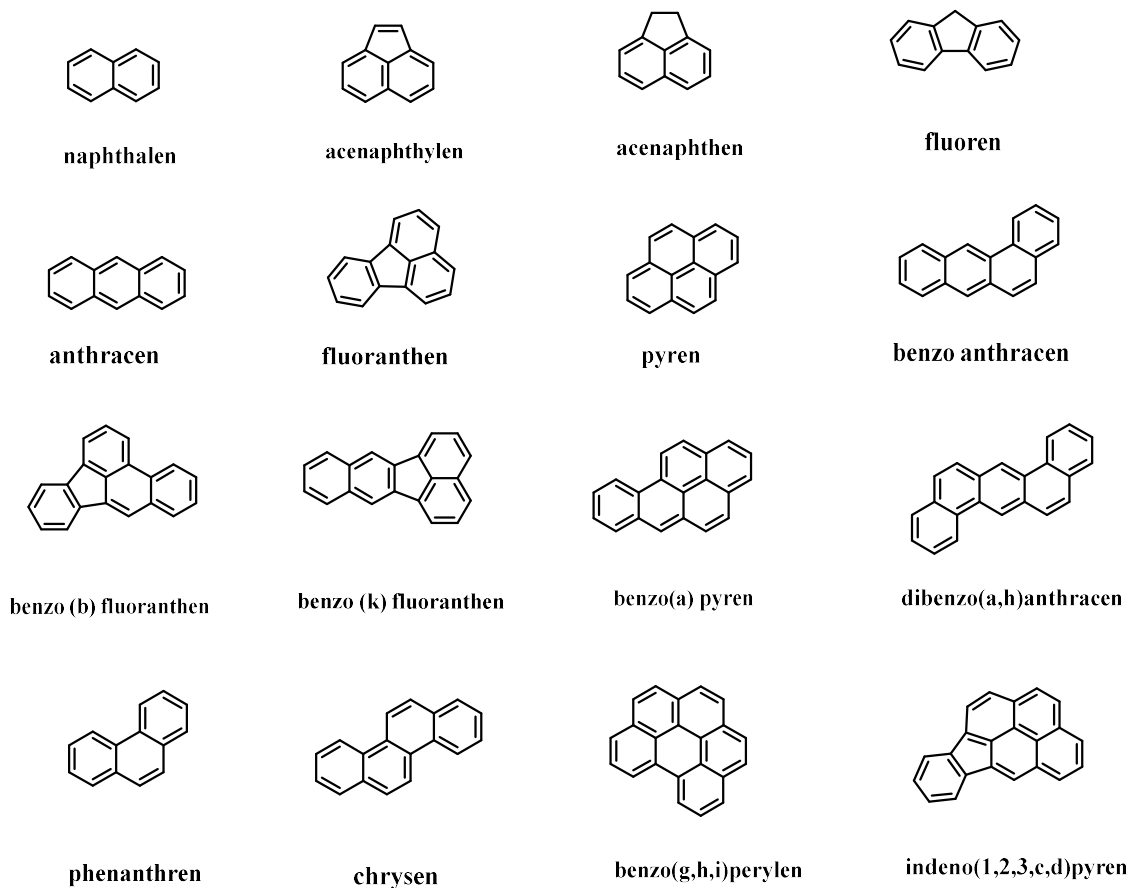
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về PAHs, PBDEs và phthalate trong môi trường không khí

1.1.1. Tổng quan về polycyclic aromatic hydrocarbon

a) Cấu trúc, phân loại, cách gọi tên PAHs:

PAHs là những hợp chất hydrocarbon thơm đa vòng được cấu tạo từ một số nhân benzene nối trực tiếp với nhau, trong phân tử chứa nguyên tố carbon và hydro. Theo cấu tạo PAHs được chia làm hai nhóm: PAHs phân tử lượng thấp cấu trúc có hai hoặc ba vòng (naphthalene, acenaphthene, acenaphthylene, fluorene, phenanthrene, và anthracene), PAHs phân tử lượng cao có bốn, năm hoặc sáu vòng trong cấu trúc (fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene và dibenzo(a,h)anthracene). Hình 1.1 thể hiện công thức cấu tạo của một số PAHs.



Hình 1.1. Công thức cấu tạo của một số hợp chất PAHs

Có hàng trăm hợp chất PAHs riêng rẽ được phát thải vào môi trường không khí trong quá trình cháy không hoàn toàn hoặc nhiệt phân các chất hữu cơ. Khoảng 90% PAHs phát thải do hoạt động của con người là từ hoạt động công nghiệp, giao thông, các thiết bị đun nấu trong gia đình và quá trình đốt cháy nhiên liệu hóa thạch. Trong số những PAHs phát sinh từ phương tiện giao thông, có nhiều PAHs là các chất gây ung thư, đột biến gen đối với con người theo quy định của Cơ quan quốc tế nghiên cứu về bệnh ung thư và Cục Bảo vệ Môi trường (Bidleman, 1988; Meek, Chan và cs, 1994). Tùy vào tính chất vật lý và hóa học của từng chất mà PAHs có thể tồn tại trong không khí ở pha khí hoặc hấp phụ trên các hạt bụi. Những PAHs có khối lượng phân tử thấp (cấu trúc phân tử ít hơn 4 vòng benzene) được tìm thấy nhiều ở pha khí, trong khi đó các PAHs có khối lượng phân tử cao (cấu trúc phân tử nhiều hơn 4 vòng benzene) là các chất có khả năng gây ung thư, đột biến gen cao đa số hấp phụ trên các hạt bụi. Đáng chú ý nhất trong nhóm này là benzo(a)pyrene ($C_{20}H_{12}$).

b) Tính chất vật lý của PAHS:

Các PAHs nguyên chất là chất rắn không màu, màu trắng, hoặc vàng nhạt ở nhiệt độ phòng và có mùi thơm, tuy nhiên mùi thơm khác nhau tùy thuộc từng đoạn mạch của vòng thơm. Tính chất thơm này chịu ảnh hưởng của số và vị trí các vòng thơm mà có cấu tạo giống vòng benzene. Ngoài ra, PAHs có nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy cao, có áp suất hơi thấp, giảm dần theo khối lượng phân tử tăng. Ngoại trừ naphthalene, các PAHs rất ít tan trong nước, độ tan giảm theo khối lượng phân tử tăng, nhưng tan tốt trong dung môi hữu cơ thân dầu. Các phân tử PAHs có khả năng hấp thụ quang phổ trong vùng tử ngoại rất lớn ở nhiều dải hấp thụ khác nhau và mỗi vòng chỉ hấp thụ trong một dải bước sóng duy nhất. Đặc điểm này thường được ứng dụng để định tính PAHs. Hầu hết các phân tử PAHs đều có đặc tính phát huỳnh quang và tính bán dẫn. Thông thường PAHs hấp thụ yếu tia hồng ngoại có bước sóng nằm trong khoảng 7-14 μm . Một số tính chất vật lý của các hợp chất nhóm PAHs được cho trong Bảng PL 11.1 trong phụ lục 11.

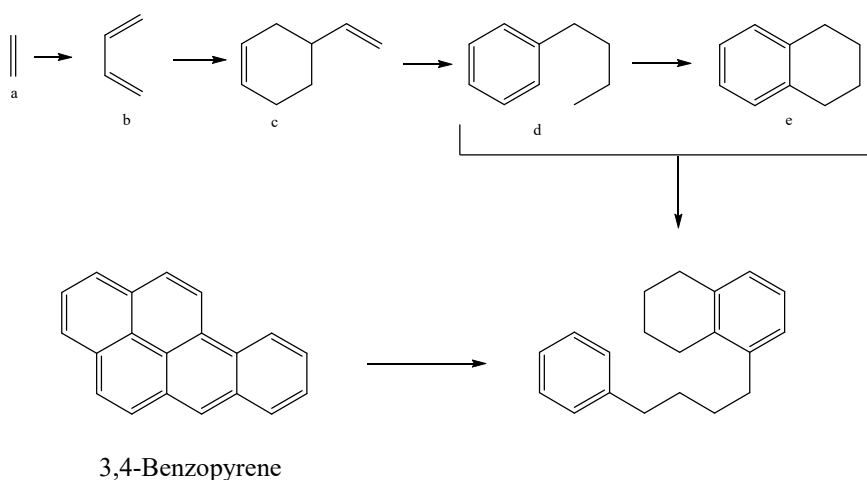
c) Tính chất hóa học của PAHs:

Các hợp chất PAHs có tính chất tương đối trơ về hoá học. Do được cấu tạo từ các vòng benzene nên PAHs có tính chất của hydrocarbon thơm: chúng có thể tham gia phản ứng thế, phản ứng cộng và phản ứng oxy hóa. Ngoài ra, chúng bị phân hủy quang học trong không khí, tạo thành nhiều sản phẩm oxy hóa, bao gồm quinon và endoperoxide. Nhiều hợp chất quinon đã được tìm thấy trong bụi khí đô thị và được (Chen và cs, 1997; Manzetti, 2013) ánh sáng mặt trời xảy ra chậm. Đây là một phản ứng phân hủy quan trọng trong quá trình phân hủy PAHs. Những phản ứng này gây ra bởi oxygen đơn nguyên tử (O), gốc hydroxyl (OH), ozone và những chất tương tự trong môi trường. Hai tác nhân chính trong môi trường không khí đô thị là gốc OH[•] và ozone, ngược lại oxygen dạng nguyên tử chiếm ưu thế hơn trong phân hủy hóa học PAHs trong nước. Những phản ứng này sinh ra hợp chất oxy hóa phát tán ra khí quyển và hấp thụ trên các hạt bụi. Nhiều hợp chất quinone bao gồm cả BaP-1,6; BaP-3,6; BaP-6; BaP-12 dione đã được tìm thấy trong bụi không khí khu vực đô thị và được xem là sản phẩm của quá trình quang phân.

Nhiều hợp chất PAHs bị phân hủy, chuyển hóa trong nước do ảnh hưởng của ánh sáng, những oxygen đơn nguyên tử cũng đóng vai trò quan trọng trong những phản ứng này. Sản phẩm của phản ứng ozone hóa trong dung dịch nước cũng có thể được đặc biệt quan tâm do việc sử dụng ozone làm sạch nước thải. Thời gian tiếp xúc ngắn cũng đủ loại bỏ một phần đáng kể PAHs hiện diện trong nước. Do sự tham gia của phản ứng quang hóa, cần thiết phải bảo quản mẫu tránh ánh sáng chiếu trực tiếp vào mẫu, các phản ứng hình thành dẫn xuất với NO_x tạo thành PAHs dẫn xuất nitrogen sẽ gây nguy hiểm nhiều hơn PAHs ban đầu.

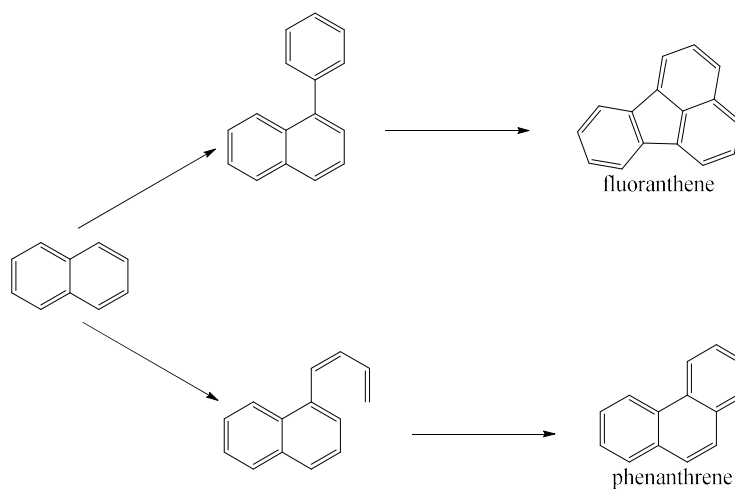
Các nghiên cứu chỉ ra sự tạo thành PAHs là do sự đốt cháy không hoàn toàn (trong điều kiện thiếu oxy) các loại nhiên liệu có chứa các bon (gỗ, mùn cưa) trong công nghệ hun khói thực phẩm (Zhang và cs, 2009). PAHs sinh ra trong quá trình đốt thiếu oxy sẽ theo khói và được hấp phụ trên bề mặt sản phẩm. Cơ chế: Sự phân hủy của các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi trong khói dưới điều kiện nhiệt phân đã tạo ra các gốc methylene và hydrogen. Các gốc methylene tham gia phản ứng trùng hợp tạo

thành ethylene và sau đó các gốc ethylene tiếp tục phản ứng đồng trùng hợp, đóng vòng và khử hydrogen để tạo thành các hợp chất PAHs (hình 1.2). Giả thuyết này được chứng minh thông qua sự nhiệt phân của các hợp chất trung gian a,b,c,d và e để tạo thành hợp chất B(a)P (Wang và cs., 2014). Các quá trình hình thành, chuyển hóa, tham gia phản ứng của PAHs trong không khí được mô tả thông qua các Hình 1.2-1.8.

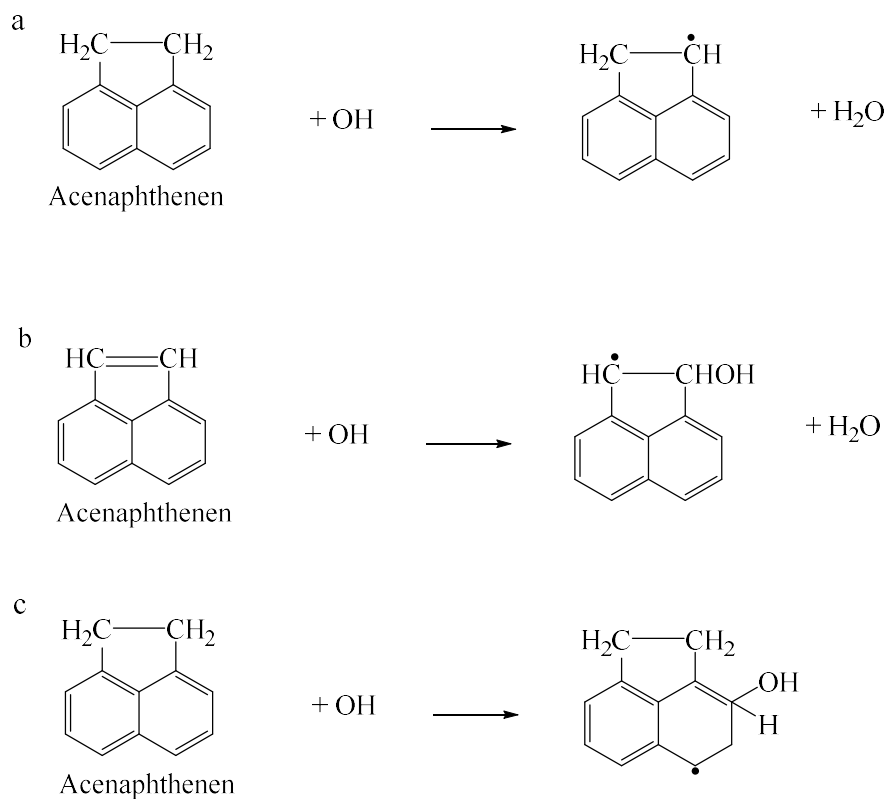


Hình 1.2. Sơ đồ cơ chế tạo thành benzo(a)pyrene

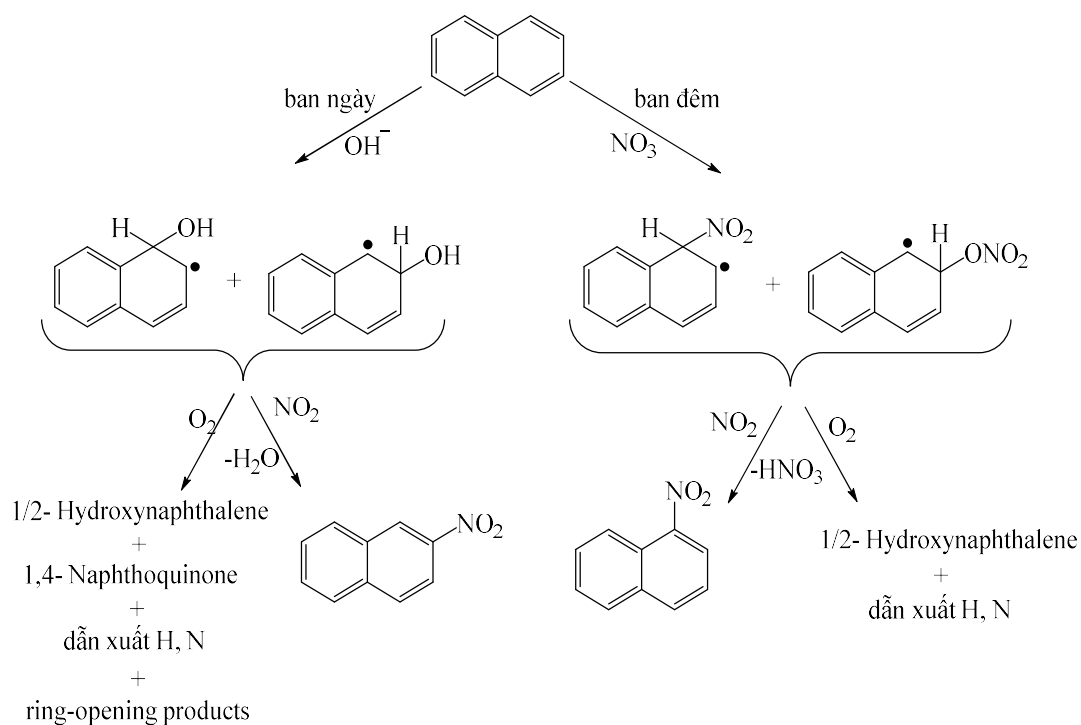
Các hợp chất PAHs khác cũng có thể được hình thành do sự duỗi mạch, sự kết hợp trên các gốc của phân tử naphthalene và cuối cùng là sự đóng vòng và sự khử hydrogen.



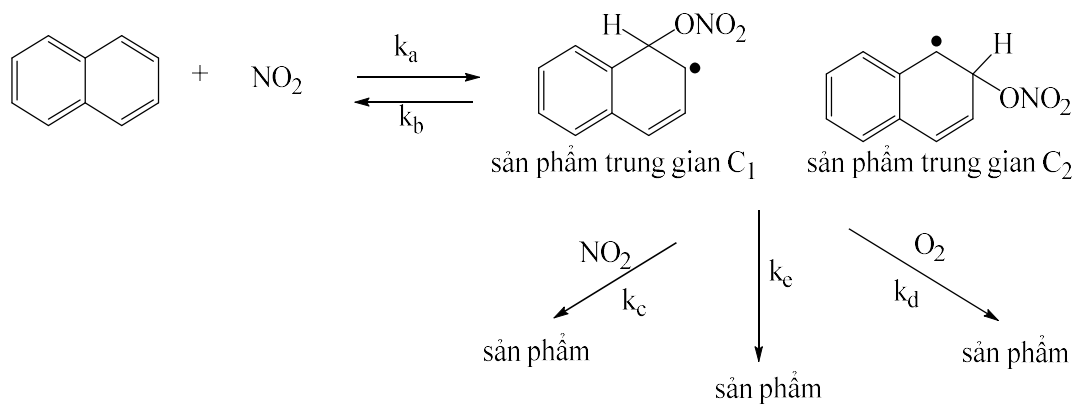
Hình 1.3. Sơ đồ sự hình thành các hợp chất PAHs có nhiều vòng thơm từ naphthalene



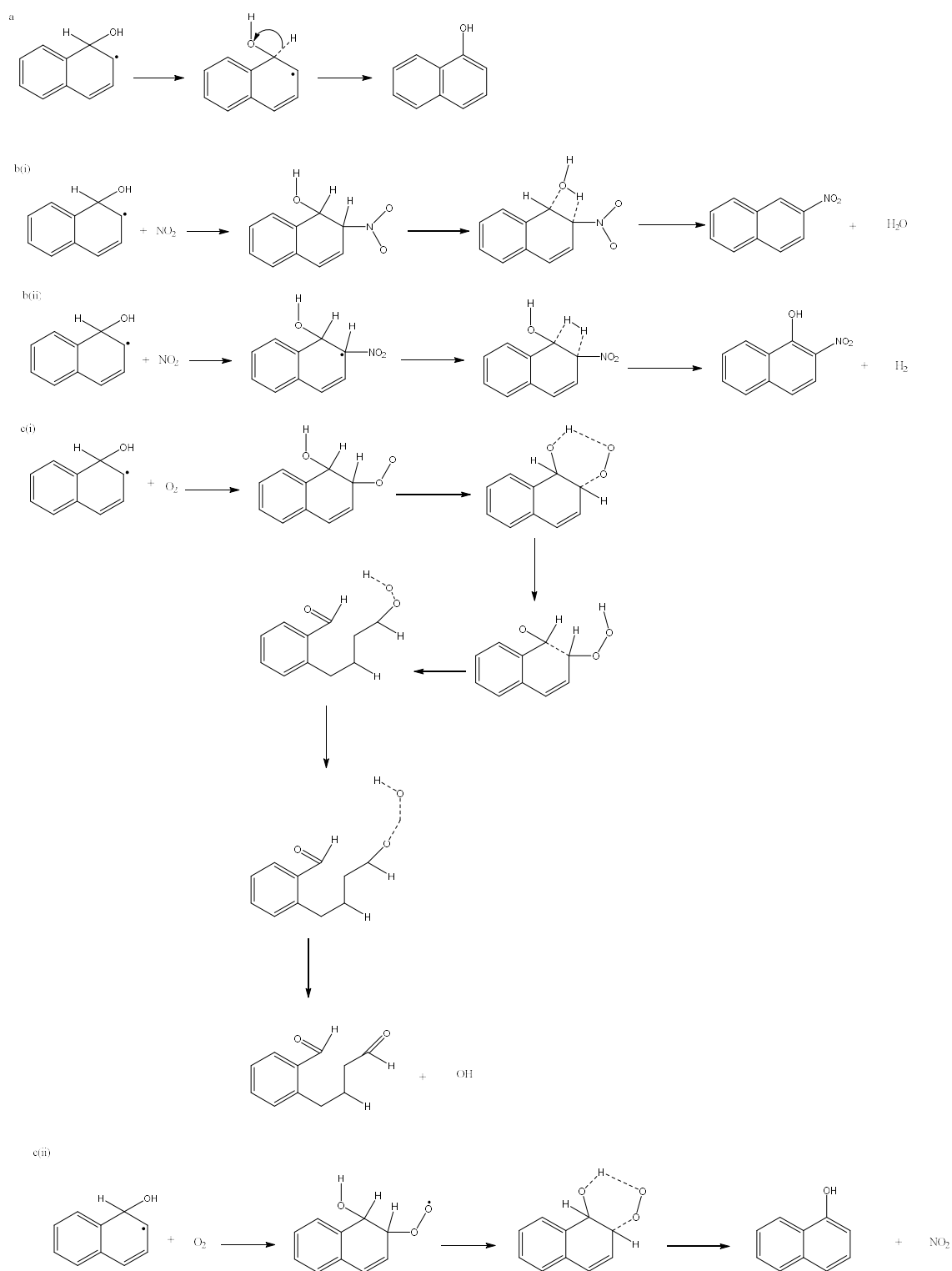
Hình 1.4. Sơ đồ cơ chế phản ứng của các PAHs trong pha khí với gốc OH



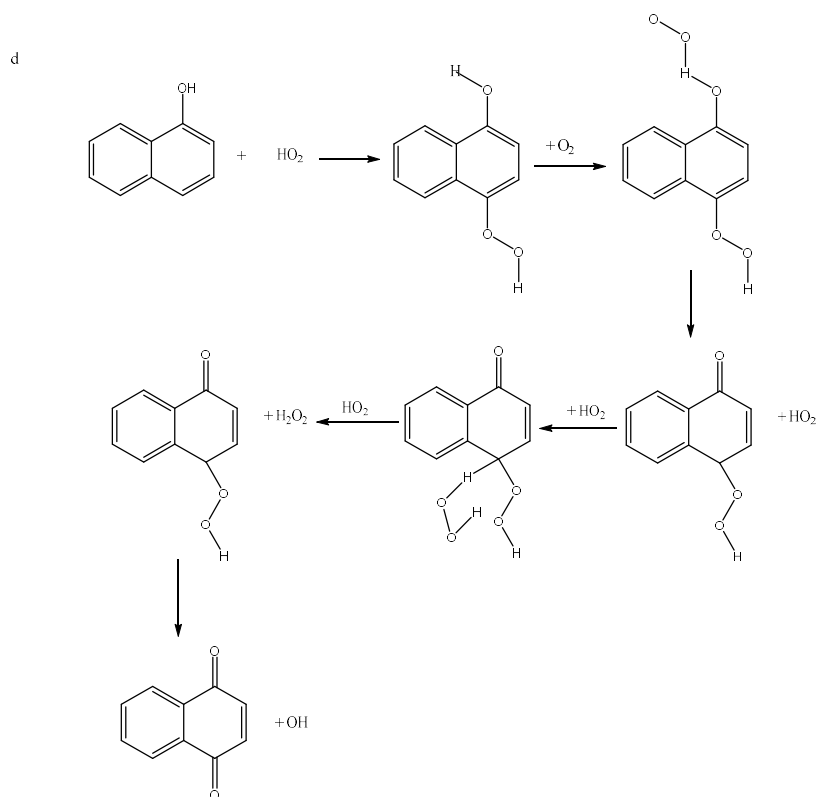
Hình 1.5. Sơ đồ phản ứng của naphtalene với các gốc trong khí quyển vào ban ngày và ban đêm



Hình 1.6. Sơ đồ phản ứng của các hợp chất PAHs với NO_2



Hình 1.7. Sơ đồ cơ chế phản ứng của các chất với gốc PAH-OH

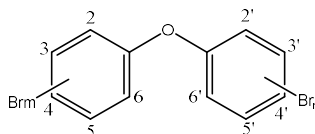


Hình 1.8. Sơ đồ sự hình thành các đồng phân naphthoquinone

1.1.2. Tổng quan về polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)

a) Cấu trúc, phân loại, cách gọi tên polybrominated diphenyl ethers (PBDEs):

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) là các hợp chất brom hữu cơ, gồm 209 chất có công thức phân tử tổng quát $C_{12}H_{10-(m+n)}Br_{(m+n)}O$ và công thức cấu tạo tổng quát như hình 1.9 (Law và cs., 2014):



Hình 1.9. Công thức cấu tạo tổng quát của các PBDEs

Các hợp chất PBDEs thường được chia làm 10 nhóm, tương ứng với số nguyên tử brom trong phân tử từ 1 đến 10. Ngoài ra, các hợp chất PBDEs còn được chia tương đối thành 2 nhóm, nhóm có số nguyên tử brom thấp (từ 1 đến 5) và nhóm có số nguyên tử brom cao (6 đến 10). Số chất (hay còn gọi là đồng phân) PBDEs tương ứng với mỗi nhóm được đưa ra trong Bảng PL 11.2 trong phụ lục 11.

Năm 1980, Ballschmiter và Zell (Ballschmiter và cs, 1980) đã đề xuất hệ thống kí hiệu cho các hợp chất polychlorinated biphenyls (PCBs) theo thứ tự từ PCB 1 đến PCB 209; cách đặt tên kí hiệu cho các hợp chất PBDEs hoàn toàn tương tự như các hợp chất PCBs. Bảng PL11.3 trong phụ lục 11. đưa ra công thức, tên gọi và kí hiệu của một số hợp chất PBDEs.

b) Tính chất vật lí và tính chất hóa học của PBDEs:

Các hợp chất PBDEs có khối lượng phân tử tương đối lớn nên trong điều kiện thường chúng là các chất lỏng có độ nhớt cao hoặc dạng bột. Nhiệt độ nóng chảy của các hợp chất PBDEs phụ thuộc vào phân tử khối, chúng có nhiệt độ sôi cao (trên 300 °C). Hệ số phân bố của các PBDEs giữa *n*-octanol/nước (logKow) cao (khoảng từ 5 đến 9) chứng tỏ chúng có ái lực mạnh đối với pha hữu cơ và kém tan trong nước. Hệ số logKow tăng theo số nguyên tử brom trong phân tử nên các chất có số nguyên tử brom càng cao thì độ tan trong nước càng kém. Áp suất bay hơi và hằng số định luật Henry của các hợp chất PBDEs nhìn chung thấp nên trong điều kiện thường các hợp chất này khó bay hơi, áp suất bay hơi giảm khi số nguyên tử brom tăng (WHO, 1996; Atsdr, 2017). Các tính chất vật lí cơ bản của một số hợp chất PBDEs được đưa ra trong bảng PL11.4 trong phụ lục 11.

PBDEs trong công nghiệp thường tồn tại dưới dạng các hỗn hợp của nhiều đồng phân và được gọi là PBDEs thương mại hay PBDEs kĩ thuật. Tính chất vật lí của 3 nhóm PBDEs thương mại là pentaBDEs, octaBDEs và decaBDEs được đưa ra trong bảng PL11.5 trong phụ lục 11 (Atsdr, 2017).

Mặc dù liên kết C–Br trong phân tử PBDEs yếu hơn liên kết C–Cl nhưng các hợp chất này vẫn được coi là bền vững trong môi trường tương tự như các hợp chất chlor hữu cơ khác như dioxin, furan hay PCBs. PBDEs không có phản ứng với acid mạnh (kể cả acid mạnh ở nồng độ cao như acid sulfuric đặc) và kiềm mạnh (như KOH). Tính chất hóa học của các PBDEs phụ thuộc vào số nguyên tử brom trong phân tử, ví dụ như tốc độ phản ứng thủy phân với sodium methoxide của các PBDEs tăng theo số nguyên tử brom thế. PBDEs có phản ứng với các tác nhân oxy hóa để

tạo thành dẫn xuất hydroxyl. Phân tử các PBDEs có số brom cao bị tia UV để brom hóa thành các phân tử PBDEs có mức brom thể thấp hơn.

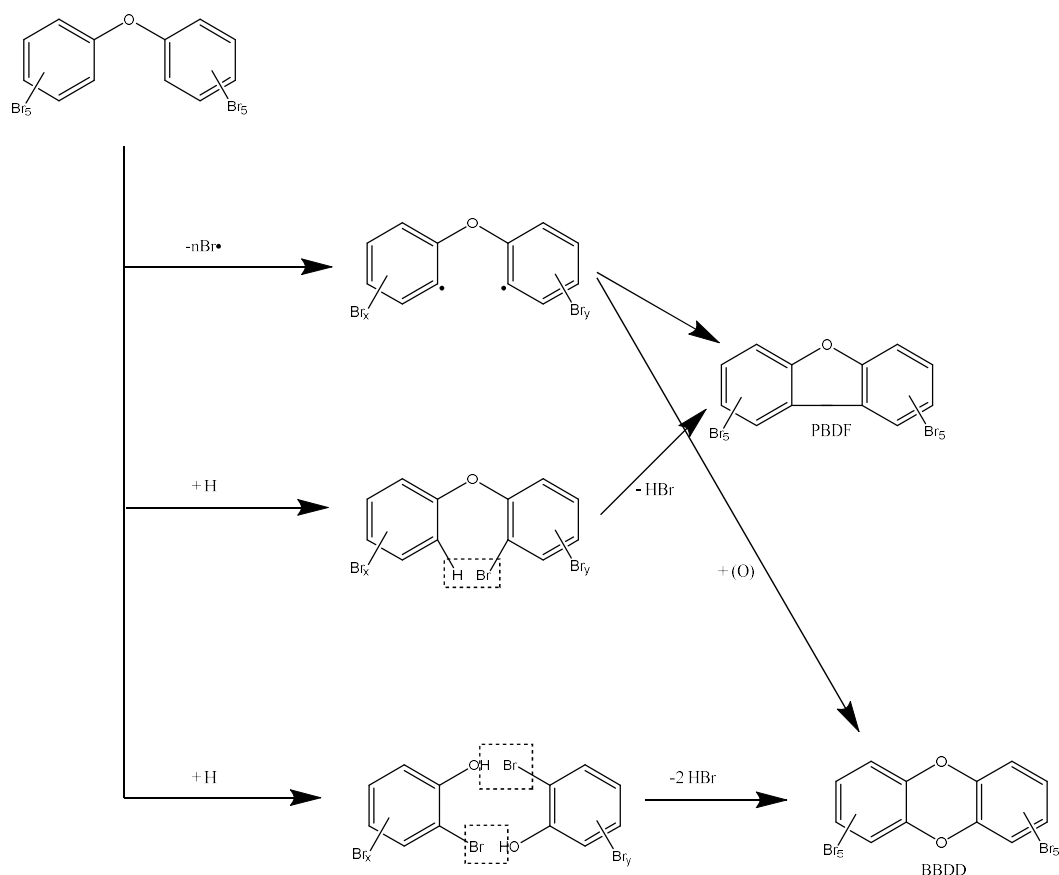
Ở nhiệt độ 900 °C, PBDEs có thể tạo thành các polybrominated dibenzo-p-dioxin hoặc polybrominated dibenzofuran (PBDD/Fs), mức độ hình thành các chất PBDD/Fs phụ thuộc vào các điều kiện nhiệt phân. Ví dụ, khi nhiệt phân BDE 209 ở nhiệt độ 400 đến 700 °C có thể hình thành 2,3,7,8-PBDF ở hàm lượng cỡ ppm (Atsdr, 2017). Một số nghiên cứu khác cho thấy sự hình thành các chất PCDD/Fs trong quá trình phân hủy nhiệt PBDEs là rất phức tạp, phụ thuộc vào loại PBDEs, bản chất của nền polymer, điều kiện phân hủy (hàm lượng oxy, nhiệt độ, sự có mặt của xúc tác như Sb_2O_3 , loại thiết bị sử dụng, ...). Lượng PCDD/Fs hình thành nhiều nhất ở khoảng nhiệt độ từ 400 đến 800 °C, tuy nhiên tỉ lệ các sản phẩm có nguyên tử brom thể ở các vị trí 2,3,7,8 rất thấp (Law và cs., 2014). Cơ chế hình thành PBDD/Fs từ DecaBDE được Bieniek và cs. (1989) đề xuất như hình 1.10 (Bieniek và cs, 1989):

c) Ứng dụng của chất chống cháy PBDEs:

Chất chống cháy brom là các hợp chất brom hữu cơ có tác dụng ức chế hóa học đối với quá trình đốt cháy và có xu hướng giảm tính dễ cháy của các sản phẩm có chứa chúng. Các chất chống cháy hóa học rất đa dạng và chiếm ưu thế, chiếm khoảng 19,7% thị trường. Chúng được ứng dụng hiệu quả trong các sản phẩm điện tử, dệt may, nhựa, xây dựng và đồ nội thất.

Các hợp chất PBDEs được coi là một nhóm quan trọng trong các hợp chất chống cháy, chúng được sản xuất với sản lượng lớn và được sử dụng rộng rãi trong nhiều sản phẩm hàng ngày, giúp cho các thiết bị vật dụng không dễ dàng bị cháy hoặc bị cháy chậm hơn trong hỏa hoạn. Tuy nhiên, những năm gần đây, các nghiên cứu đã cho rằng các hợp chất PBDEs là chất gây ô nhiễm đáng kể trong môi trường sống trong nhà và gây nên những ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người.

PBDEs có 10 nguyên tử Br gắn với phân tử diphenyl ether, trọng lượng phân tử cao và độ bền nhiệt cao. Họ PBDE bao gồm 209 chất đồng phân, các sản phẩm thương mại thường là hỗn hợp của một số các chất đồng phân này.



Hình 1.10. Sơ đồ cơ chế hình thành các PBDD/Fs từ decaBDE

Ứng dụng chính của PBDEs là trong nhựa polymer styrene, polyolefin polyester, nylon và hàng dệt may. Các hợp chất này thường có mặt trong thành phần của các chất phụ gia và được trộn với các chất tạo dẻo, tạo bột tuy nhiên không có sự hình thành các liên kết hóa học, chính vì vậy mà các chất chống cháy này có khả năng khuếch tán ra khỏi sản phẩm và xâm nhập vào môi trường không khí qua các hạt bụi và sol khí, gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người.

OctaBDE thương mại (Octabrom) là một hỗn hợp kỹ thuật của các đồng phân PBDE khác nhau có trung bình 7,2 đến 7,7 nguyên tử Br cho mỗi phân tử của diphenyl ether. Các đồng phân chiếm ưu thế trong octaBDE thương mại là những chất của heptaBDE và octaBDE. Thuật ngữ octaBDE đơn thuần đề cập đến các đồng phân của octabromodiphenyl ether (PBDE 194–205) và BDE-203 (2,2',3,4,4',5,5',6-octabromodiphenyl ether).

1.1.3. Tổng quan về phthalate (diester của acid phthalic)

a) Tính chất lý, hóa của phthalate (diester của acid phthalic):

Sự tồn tại và phân bố của một chất đều phụ thuộc vào tính chất lý, hóa của chúng. Phthalate là các chất có thể ở thể lỏng khan hoặc rắn, trong suốt hoặc gần như không có màu và rất khó nhận biết mùi vị. Nó tan trong những loại dung môi hữu cơ thông thường như xăng, dầu, methanol, acetonitrile, hexane, chất béo nhưng kém tan trong nước. Phthalate không tác dụng với các muối nitrate, kiềm, acid hay những chất oxy hóa mạnh. Khi bị nhiệt phân hủy các phthalate này có khí mùi hơi chất.

Phthalate khác nhau nhiều về tính chất hóa học do độ dài chuỗi khác nhau của chúng nên sự phân bố của chúng trong các môi trường cũng khác nhau. Trọng lượng phân tử dao động từ khoảng 194 đến 550 g/mol, độ hòa tan trong nước và hệ số phân tán octanol-nước tăng theo trọng lượng phân tử, dễ bị hòa tan trong nước ngọt hơn là nước mặn (Guo và cs., 2011). Tính chất vật lý, hóa học của một số phthalate trong nghiên cứu được thể hiện ở bảng PL11.6 trong phụ lục 11.

b) Ứng dụng phthalate:

Những ứng dụng của phthalate trong công nghiệp, y tế hay sản phẩm chăm sóc cá nhân đang góp phần cho sự tồn tại và phân bố của phthalate trong môi trường không khí ngày càng nhiều. Ở đâu công nghiệp phát triển, bệnh viện hay đô thị lớn thì nhu cầu sử dụng các dụng cụ có chứa phthalate ngày càng nhiều. Trong công nghiệp và y tế phthalate được sử dụng như là chất phụ gia để phối trộn vào nhựa plastic để xử lý hiệu quả vật liệu. Mỗi năm trên thế giới đã sản xuất hơn 3,5 triệu tấn phthalate. Chúng được dùng để làm mềm plastic nhằm làm cho chúng dẻo hơn hoặc bền hơn, đôi khi chúng được dùng để làm giảm nhiệt độ nóng chảy của plastic nhằm hỗ trợ quy trình đúc. Phthalate được sử dụng trong nhiều sản phẩm khác nhau, chẳng hạn như sản phẩm lót sàn vinyl, keo dính, chất tẩy, dầu bôi trơn, plastic trên ô tô, quần áo plastic (áo mưa), và các sản phẩm chăm sóc cá nhân (xà phòng, dầu gội, thuốc xịt tóc và sơn móng tay). Phthalate được sử dụng rộng rãi trong các plastic chẳng hạn như polyvinyl chloride (PVC), được dùng để chế tạo các sản phẩm chẳng hạn như phim và tấm bao bì plastic, ống nước, đồ chơi bơm phồng, hộp đựng bảo quản máu,

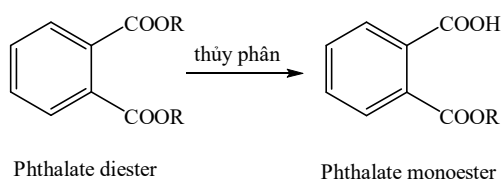
ống dây y tế và một số đồ chơi trẻ em. Chúng có thể được sử dụng trong in lụa, mực truyền nhiệt và mực plastisol. Chúng được thêm vào các vật liệu để làm tăng độ bóng, độ mịn, độ bám bề mặt và giữ mùi lâu hơn. Ngoài ra, phthalate được ứng dụng trong y tế như chất làm dẻo, lớp phủ giúp được phẩm vững chắc, sản xuất túi nhựa đựng máu, dây truyền nước và hóa chất, ống thông tiểu, ống súc dạ dày, ... và được nêu chi tiết ở bảng PL11.7 trong phụ lục 11.

Phthalate có nhiều trong sản phẩm chăm sóc cá nhân như: dầu gội đầu, sản phẩm ngăn mồ hôi và khử mùi, kem chống nắng, bột cạo râu, sản phẩm trang điểm có màu sắc (trang điểm mắt, móng, son môi), dệt may, đồ dùng cá nhân và được phẩm/chế phẩm, công nghiệp sơn, Tác giả Guo và Kannan (Guo và cs, 2013) đã khảo sát về phthalate trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân tại Hoa Kỳ và ảnh hưởng của nó tới con người khi tiếp xúc. Tác giả nghiên cứu 9 phthalate được xác định trong 20 sản phẩm chăm sóc trẻ em được thu thập từ thành phố Albany, bang New York. Trên cơ sở số lượng và tần suất sử dụng của các PCPs và nồng độ trung bình đo được của các chất phân tích, lượng hấp thụ dùng qua da được tính là 0,37 $\mu\text{g/kg-bw/ngày}$ (bw-khối lượng cơ thể) đối với phthalate.

Tác giả Koniecki và cs. (Koniecki và cs., 2011) đã xác định nồng độ phthalate trong mỹ phẩm và sản phẩm chăm sóc cá nhân tại Canada. Các mẫu được chiết với dung môi khác nhau, sau đó định lượng bằng GC-MS. Kết quả nghiên cứu về mức độ phơi nhiễm tối đa hàng ngày cho người nữ trưởng thành là 78 mg/kg-bw/ngày đối với DEP; là 0,82 mg/kg-bw/ngày đối với DEHP; là 0,36 mg/kg-bw/ngày đối với DNBP và 0,03 mg/kg-bw/ngày đối với DMP). Đối với trẻ mẫu giáo và trẻ sơ sinh có liều tiếp xúc DEP hàng ngày tương ứng là 20 mg/kg-bw/ngày và 42 mg/kg-bw/ngày .

c) Chuyển hóa phthalate trong môi trường:

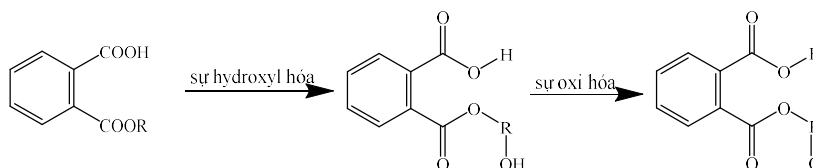
- Thủy phân: Phthalate có khối lượng phân tử thấp (ví dụ: DEP) sẽ chuyển hóa thành các monoester thủy phân của chúng bằng cách thủy phân một nhóm ester (sơ đồ Hình 1.11).



Hình 1.11. Sơ đồ sự chuyển hóa DEP thành monoester

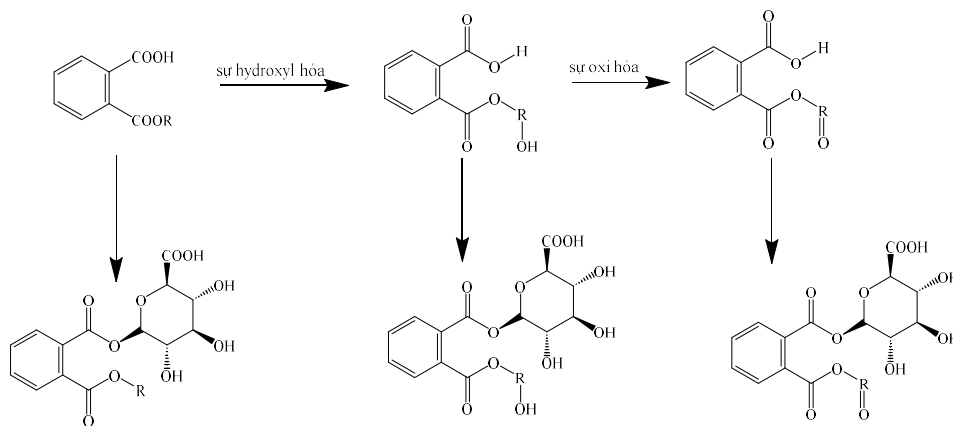
Ngược lại, những phthalate có khối lượng phân tử lớn, đầu tiên sẽ được chuyển hóa thành các monoester thủy phân tương ứng của chúng, sau đó, sẽ oxy hóa mạch alkyl thành các chất chuyển hóa oxy hóa, làm tăng tính thấm nước của chúng (Measurements và cs, 2009).

- Quá trình oxy hóa hoặc hydroxyl hóa: Tiếp theo các phthalate monoester có thể sẽ bị biến đổi bởi các quá trình oxy hóa hoặc hydroxyl hóa như sau (Hình 1.12):



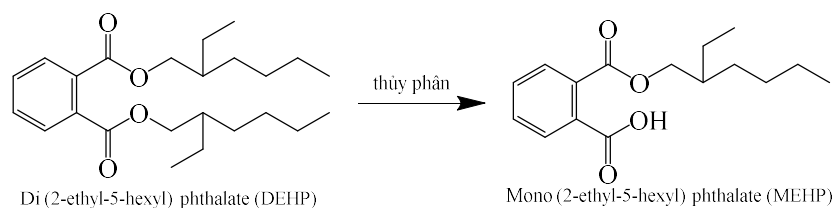
Hình 1.12. Sơ đồ sự chuyển hóa của phthalate monoester

- Chuyển hóa sinh học: Các phthalate có thể được chuyển hóa sinh học như sau (Hình 1.13):

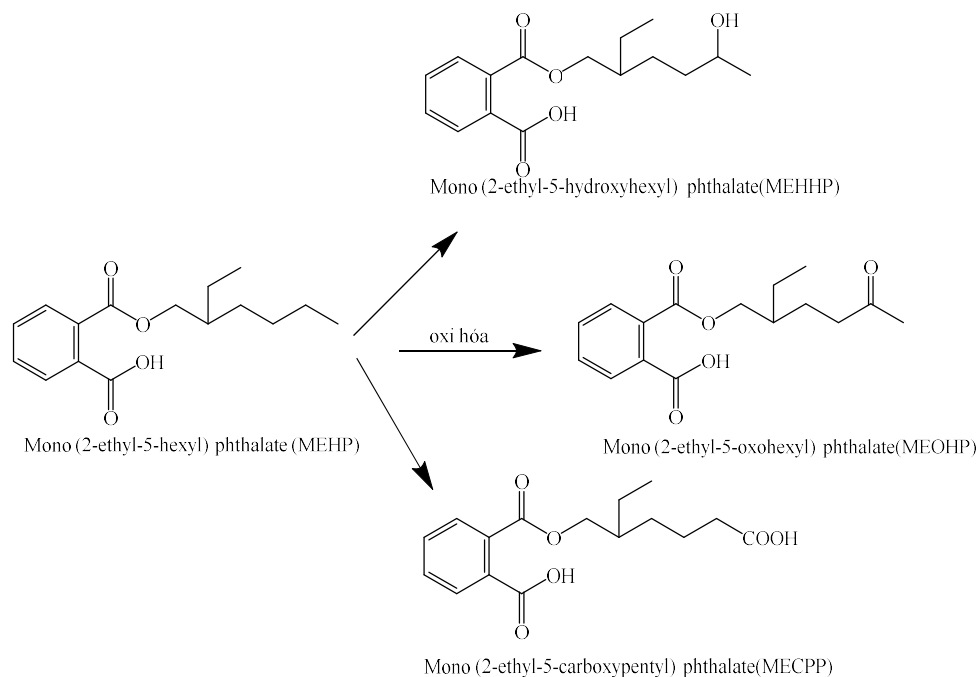


Hình 1.13. Sơ đồ sự chuyển hóa sinh học của phthalate

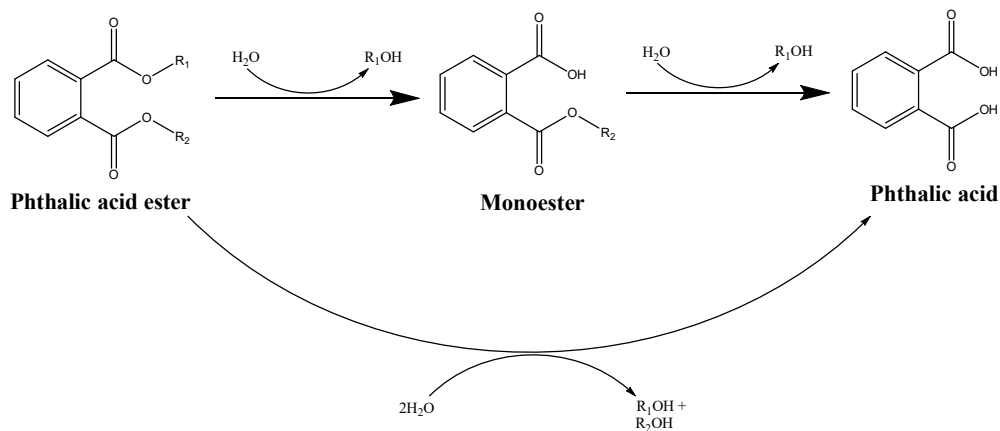
- Chuyển hóa trong cơ thể con người: Đặc biệt với DEHP trong cơ thể con người sẽ được chuyển hóa như sau (Hình 1.14-16):



Hình 1.14. Sơ đồ sự chuyển hóa của DEHP trong cơ thể người



Hình 1.15. Sơ đồ sự chuyển hóa MEHP thành monoester phthalate



Hình 1.16. Sơ đồ sự chuyển hóa phthalate thông qua quá trình thủy phân

Tóm lại: Các hợp chất hữu cơ PAHs, PBDEs và phthalate hầu hết là những chất hình thành không mong muốn trong môi trường. Trong môi trường các hợp chất PAHs,

PBDEs và phthalate ngoài bị phân hủy, bẻ mạch hay kết hợp bởi nhiệt, ánh sáng thì dưới tác dụng của vi sinh và các gốc oxy hóa hay hơi nước mà chúng cũng phản ứng bẻ hay cắt mạch để tạo ra hợp chất có liên kết, cấu trúc mới.

1.2. Tổng quan về sự phân bố PAHs, PBDEs và phthalate trong môi trường khí

1.2.1. Sự phân bố của PAHs trong môi trường khí

a) Nguồn gốc phát sinh PAHs trong môi trường:

Quá trình hình thành các hợp chất PAHs trong môi trường có nhiều nguyên nhân, tuy nhiên PAHs được phát thải từ hai nguồn chính: nguồn tự nhiên và do hoạt động của con người

- Nguồn tự nhiên:

PAHs có thể được phát thải từ các quá trình tự nhiên như cháy rừng, núi lửa phun trào (Meek, Chan and Bartlett, 1994). Tại nhiều nơi, cháy rừng và núi lửa phun là hai nguồn phát thải chính PAHs vào môi trường. Tại Canada, mỗi năm cháy rừng phát thải khoảng 200 tấn PAHs và núi lửa phun phát thải khoảng 1,2-1,4 tấn benzo(a)pyrene.

Trong dầu thô hàm lượng trung bình của PAHs là 2,8%. Những vụ tràn dầu và hoạt động khai thác chế biến dầu mỏ là nguồn chủ yếu phát sinh PAHs trong môi trường nước.

Quá trình đốt cháy các chất hữu cơ tạo ra PAHs và phát tán vào môi trường qua bụi thải hoặc cặn dư. PAHs còn có thể được hình thành tự nhiên bằng nhiều hình thức: nhiệt phân các chất hữu cơ ở nhiệt độ cao, sự trầm tích các chất hữu cơ ở nhiệt độ và áp suất thấp để hình thành nhiên liệu, và từ quá trình tổng hợp sinh học trực tiếp từ vi khuẩn và thực vật.

PAHs có thể được tổng hợp từ sinh vật. Nhiều hợp chất dạng này tương tự như PAHs vì chúng có chứa những nhóm thế oxygen, nitrogen, hoặc lưu huỳnh.

Theo các công trình công bố, tổng lượng PAHs sinh ra do phiêu sinh thực vật biển lên đến 2.700 tấn/năm.

- Nguồn gốc nhân tạo:

Các hoạt động của con người là nguyên nhân chủ yếu gây phát thải PAHs vào

trong không khí. Nguồn này gồm các dạng chính sau:

Quá trình sản xuất công nghiệp: phát thải từ quá trình này là không đáng kể. Chỉ một số ít PAHs được sản xuất vì mục đích thương mại bao gồm: naphthalene, acenaphthene, fluorene, anthracene, ... Các PAHs này được dùng để sản xuất thuốc nhuộm, chất màu, các chất hoạt động bề mặt và thuốc da, thuốc trừ sâu,... Trong đó, sản phẩm công nghiệp quan trọng nhất là naphthalene. Nó được sử dụng trực tiếp làm chất chống gián, nấm, côn trùng, mỗi một trong tủ quần áo. Các sản phẩm PAHs trên có thể được chế biến từ than, nhựa than đá. Naphthalene có thể được phân tách từ quá trình nhiệt phân cặn dầu, olefin...

Quá trình sản xuất và sử dụng các sản phẩm của than đá và dầu mỏ: Quá trình hóa lỏng hoặc khí hóa than đá, tinh chế dầu, nhựa than đá, nhựa rải đường từ các loại nhiên liệu hóa thạch có thể sinh ra một lượng lớn PAHs.

Quá trình cháy không hoàn toàn bao gồm việc sử dụng nhiên liệu than đá, than tổ ong, ... để đun nấu và phục vụ các mục đích của các hộ gia đình; các nguồn công nghiệp và giao thông,... Trong đó, các quá trình công nghiệp bao gồm: sản xuất điện đốt than, dầu, các lò đốt rác thải, sản xuất nhôm, sắt, thép. Nguồn giao thông sử dụng nhiên liệu xăng, dầu, động cơ diesel cũng đóng góp một phần lớn vào sự phát thải PAHs vào không khí. Lượng PAHs được phát thải vào không khí từ các dạng nguồn này có sự dao động lớn và phụ thuộc vào một số yếu tố như loại nhiên liệu, điều kiện đốt.

Quá trình sản xuất nông nghiệp: Sự bay hơi các loại hóa chất bảo vệ thực vật sử dụng trong nông nghiệp là nguồn chính phát thải PAHs vào môi trường. Ngoài ra còn do quá trình rang sấy nguyên liệu, đốt rơm rạ, thân cây họ đậu... Tại Trung Quốc, lượng PAHs phát sinh từ đốt rơm rạ ước tính 110 - 126 tấn/năm và từ đốt thân cây họ đậu phát thải từ 13- 26 tấn/năm. Lượng PAHs phát thải vào không khí từ hoạt động nông nghiệp dao động rất lớn, phụ thuộc vào một số yếu tố như loại nhiên liệu, điều kiện đốt và các biện pháp kiểm soát được ứng dụng.

Tại Bắc Kinh (Trung Quốc), khí thải giao thông, đặc biệt là khói phát sinh từ phương tiện sử dụng động cơ diesel và khói từ bếp lò đốt than trong hộ gia đình là

những nguồn đóng góp chính vào nồng độ PAHs ở quốc gia này. Còn ở Mexico, các kết quả khảo sát cho thấy khói thải từ giao thông và từ lò đốt gỗ, đốt rác là các nguồn quan trọng phát sinh PAHs. Tại Việt Nam kết quả nghiên cứu về hệ số phát thải PAHs của một số chất đốt thường được sử dụng cho thấy hệ số phát thải PAHs của mùn cưa > gỗ > than tổ ong > than đá > than hoa.

b) Sự phát tán PAHs trong môi trường:

Hầu hết các PAHs có mặt trong môi trường được hình thành từ các quá trình đốt cháy không hoàn toàn các hợp chất hữu cơ ở nhiệt độ cao, các hoạt động sinh hoạt và công nghiệp. PAHs không tồn tại riêng lẻ trong môi trường không khí mà được hấp thu trên các hạt bụi lơ lửng có kích thước trung bình lớn hơn 10 μm . Trong môi trường nước, PAHs phát tán qua quá trình tổng hợp sinh học, tràn hoặc rò rỉ nhiên liệu, xả nước thải sinh hoạt và công nghiệp, trong đó tràn dầu là nguyên nhân chủ yếu dẫn đến ô nhiễm PAHs trong môi trường nước....

Đối với các lò đốt chất thải, PAHs và các chất độc hại thường chứa trong bụi khí thải và tro thải sau quá trình đốt cháy.

c) Sự tồn tại của PAH trong môi trường:

Sau khi được thải vào không khí, PAHs có thể tồn tại ở hai pha: hấp phụ trên các hạt bụi và ở dạng khí (hơi) (Bidleman và cs, 1986; Masclet và cs., 1988) – PAHs nhiều vòng kém bay hơi hơn, lại chủ yếu tồn tại trên pha bụi (Blanchard và cs., 2014). Chúng được phát tán, lan truyền đi rất xa và cuối cùng lắng xuống sông, hồ, biển và đất đai vv... Trong không khí, phần chủ yếu của PAHs là ở trạng thái hấp phụ trên các hạt bụi lơ lửng có đường kính dưới 10 μm và 2.5 μm . Các hạt bụi nhỏ này dễ đi vào hệ hô hấp của con người và lắng đọng trong phổi. Sản phẩm của phản ứng quang hóa các PAHs, hoặc của phản ứng giữa PAHs với các chất ô nhiễm khác trong không khí, thường có độc tính cao hơn các PAHs. Do vậy, qua sự lan truyền của các PAHs, mức độ và phạm vi nguy hiểm của chúng với con người sẽ tăng lên (Nghiem Trung Dũng, 2005).

Mặc dù PAHs nằm ở cả hai pha, song các công trình nghiên cứu về PAHs trong không khí chủ yếu tập trung vào PAHs trên pha bụi. Lý do chính của vấn đề này là ở

chỗ, việc lấy mẫu PAHs trên pha khí (hơi) rất khó khăn (Wang và cs., 2014) và, như trình bày ở trên, phần lớn PAHs trong không khí nằm trên pha bụi.

Nồng độ PAHs phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như nhiệt độ, lượng mưa, lượng tuyết rơi, ánh sáng ... Ở các vùng đô thị, nồng độ PAHs trong không khí cao hơn những vùng xa xôi hẻo lánh do chúng gần với các khu công nghiệp, và do mật độ giao thông đông đúc hơn, ...

1.2.2. Sự phân bố của PBDEs trong môi trường khí

PBDEs là các chất không có sẵn trong tự nhiên, chúng có mặt trong các đối tượng môi trường là do các hoạt động sản xuất, sử dụng và thải bỏ sản phẩm chứa PBDEs. Từ nghiên cứu đầu tiên tại Thụy Điển trong những năm 1979 – 1981 cho thấy sự tồn tại PBDEs trong một số mẫu môi trường, cho đến nay, sự tồn tại và xu hướng phân bố của PBDEs trong các đối tượng môi trường như bụi, không khí, nước tự nhiên, nước thải, bùn thải, đất, trầm tích, cây trồng, sinh vật đã được các nhà khoa học chứng minh bằng một số lượng rất lớn các công trình nghiên cứu được thực hiện tại nhiều quốc gia trong vài thập kỉ qua (Law và cs., 2014). PBDEs đã được phát hiện trong các mẫu sinh phẩm người như mẫu máu, sữa mẹ, tóc. PBDEs xâm nhập và tích lũy trong cơ thể người chủ yếu theo 3 con đường là không khí, bụi và theo chuỗi thức ăn. Hàm lượng PBDEs trong không khí, bụi và sinh vật trong chuỗi thức ăn là những thông tin quan trọng để đánh giá rủi ro của các chất này đối với sức khỏe con người (Besis và cs, 2012).

Đối với môi trường nước, cho đến nay các số liệu về hàm lượng PBDEs trong nước tự nhiên rất hạn chế, điều này có thể được giải thích bởi đặc tính phân bố và tích lũy rất kém của các PBDEs trong nước nên đây không phải là môi trường được quan tâm nghiên cứu nhiều. Trong nước thải, bùn thải và bùn sinh học lấy từ các trạm xử lý nước công nghiệp tại Trung Quốc, Hàn Quốc và Ý, DecaBDE vẫn là đồng phân chính được phát hiện. Tại Chicago, Mỹ, từ năm 1975 đến 2008, hàm lượng pentaBDEs trong nước thải đô thị có xu hướng tăng, đến những năm 2000 thì chững lại do pentaBDEs thương mại bị cấm sản xuất tại nước này từ năm 2004; trong khi đó hàm lượng decaBDE trong bùn sinh học tăng với tốc độ tương đối nhanh từ năm

1995 đến 2008, trung bình cứ 5 năm lại tăng gấp đôi do việc sử dụng rộng rãi các sản phẩm decaBDEs thương mại (Law và cs., 2014).

Đối với môi trường trầm tích, sự tích lũy chủ yếu decaBDE trên phạm vi toàn cầu kéo theo những mối lo ngại về sự hình thành các sản phẩm đề brom hóa. Tại Thái Hồ, Trung Quốc, lượng decaBDE tích lũy trong trầm tích được kiểm kê ước tính lên đến 26,3 tấn; tại các hồ khác cũng tích lũy những lượng đáng kể decaBDE nhưng chưa có các số liệu kiểm kê cụ thể. DecaBDE cũng chiếm tỉ lệ nổi trội so với các PBDEs khác trong trầm tích tại Canada, Đài Loan, Hàn Quốc, Indonesia, cửa sông Clyde tại Anh, cửa sông Scheldt tại Pháp, biển Bering trên Thái Bình Dương và biển Chukchi trên Bắc Băng Dương. Dưới tác động của một số loài động vật thủy sinh như polychaete, các PBDEs nằm trong lớp trầm tích sâu đến 50 cm so với bề mặt cũng có thể di động và quay trở lại môi trường, hiện tượng này dẫn đến nguy cơ hình thành các sản phẩm đề brom hóa độc hơn ngay cả với decaBDE đã bị vùi lấp.

Đối với môi trường sinh vật, PBDEs là các chất có tính kỵ nước và ưa dầu mỡ nên có khả năng tích tụ sinh học cao, nhất là trong mô mỡ của các loài động vật. Tại Mỹ, trong mô mỡ của loài dơi nâu ăn côn trùng đã phát hiện thấy PBDEs với hàm lượng tổng nằm trong khoảng 118–8290 $\mu\text{g/kg}$ trọng lượng mỡ; các đồng phân chính là BDE 99 (41%) và BDE 47 (39%). Tại Anh và xứ Wales, tổng hàm lượng của 26 PBDEs trong gan của loài rái cá nằm trong khoảng 92–19900 $\mu\text{g/kg}$ trọng lượng mỡ; đồng phân BDE 47 chiếm đến 78%, tiếp đó là các BDE 153 và BDE 100. Tại sông Gila, Arizona, Mỹ, hàm lượng tổng của 50 PBDEs trong cá lên đến 12,7 mg/kg trọng lượng khô, là mức hàm lượng cao nhất phát hiện được tại Mỹ. Khác với xu hướng DecaBDE chiếm ưu thế trong các đối tượng môi trường đã trình bày ở trên, trong cơ thể sinh vật lại có khả năng tích lũy mạnh đối với các đồng phân có số nguyên brom là 4 hoặc 5 (Law và cs, 2014).

PBDEs trong môi trường không khí và bụi. PBDEs được coi là các hợp chất hữu cơ bán bay hơi (SVOCs) nên chúng tương đối dễ phát tán vào môi trường không khí. PBDEs trong không khí có thể phân bố trên 2 pha là pha khí và pha hạt, tính chất này là yếu tố có ảnh hưởng quyết định đến khả năng di động và phương thức tồn tại

trong khí quyển của chúng. Sự phân bố giữa 2 pha khí – hạt của PBDEs phụ thuộc vào nhiệt độ khí quyển và các tính chất lí – hóa của chúng như áp suất bay hơi, hệ số phân bố Kow. Các PBDEs có số Br thấp được cho là có ái lực mạnh hơn đối với pha khí, trong khi các PBDEs có số Br cao, trong khoảng nhiệt độ nhất định lại phân bố tốt hơn trong pha hạt; có nghiên cứu đã chỉ ra rằng trong pha khí tồn tại chủ yếu BDE 28 (đến 96–98% tổng PBDEs) còn BDE 209 chỉ phát hiện được trong pha hạt (Besis và cs, 2012).

Các chất độc trong môi trường không khí dễ dàng xâm nhập vào cơ thể con người qua đường hô hấp nên các nghiên cứu về sự tồn tại và nồng độ PBDEs trong môi trường này đã được thực hiện tại nhiều quốc gia trên thế giới trong gần 2 thập niên trở lại đây. Các nghiên cứu được chia thành hai hướng là môi trường không khí trong nhà và ngoài trời, sau đó tập trung vào từng nhóm đối tượng với các đặc điểm cụ thể về khu vực khảo sát. Đối với môi trường không khí ngoài trời các khu vực nghiên cứu được phân loại thành: nông thôn, đô thị, vùng xa xôi hẻo lánh, khu công nghiệp, khu vực có hoạt động lưu trữ và tái chế rác thải điện tử. Đối với môi trường không khí trong nhà, các nhóm đối tượng được quan tâm là: không khí trong nhà ở, tại nơi làm việc và trong ô tô (Besis và cs, 2012).

Hàm lượng PBDEs trong môi trường không khí ngoài trời cho thấy mức độ ô nhiễm PBDEs tại khu công nghiệp cao hơn so với các đô thị, và thấp nhất tại vùng nông thôn; tại các quốc gia châu Mỹ và châu Á cao hơn so với châu Âu và Australia; các đồng phân chủ yếu phát hiện được là BDE 47, BDE 99 (pha khí) và BDE 209 (pha hạt). Trong một mẫu khí lấy tại Quảng Đông, Trung Quốc hàm lượng tổng của 15 đồng phân PBDEs lên đến 1450 pg/m^3 ; trong khi đó, hàm lượng tổng 28 đồng phân PBDEs trong 2 mẫu khí lấy tại các đô thị của Australia rất thấp, là 1,7 và $6,8 \text{ pg/m}^3$ (Besis và cs, 2012).

Đối với không khí trong nhà, nhìn chung mức độ ô nhiễm PBDEs cao nhất tại nơi làm việc (bao gồm văn phòng, cửa hàng bán đồ điện tử, cửa hàng thực phẩm, xưởng tập kết vật liệu nhựa tái chế,...); hàm lượng PBDEs thấp hơn trong mẫu khí lấy tại các nhà ở, căn hộ; trong ô tô hàm lượng PBDEs tương đối cao. Các mẫu khí

trong nhà ở lấy tại Mỹ và Trung Quốc có hàm lượng cao, với giá trị trung vị và khoảng hàm lượng tương ứng là 760 (210–3980) và 628,3 (125–2880) pg/m³; tại một số quốc gia khác như Hy Lạp, Kuwait, Nhật Bản, Australia các nghiên cứu tương tự cho thấy hàm lượng PBDEs rất thấp. Tại nơi làm việc, hàm lượng tổng PBDEs rất cao đã được phát hiện trong mẫu khí lấy tại văn phòng ở Mỹ, Anh, Hy Lạp với các mẫu cao nhất có hàm lượng lần lượt là 17200, 15500, 10900 pg/m³. Trong ô tô, các nghiên cứu tại Thụy Điển, Hy Lạp, Anh cho thấy hàm lượng PBDEs có trung vị và khoảng hàm lượng tương ứng là 510 (250–2800), 201 (0,4–2640) và 41 (11–8180) pg/m³. Các đồng phân PBDEs chính phát hiện được bao gồm BDE 47, BDE 99, BDE 209 (Besis và cs, 2012).

Một số lượng lớn nghiên cứu về sự tồn tại của PBDEs trong mẫu bụi lấy trong nhà ở, nơi làm việc và trong ô tô đã được thực hiện tại nhiều quốc gia trên thế giới. Hàm lượng PBDEs rất cao trong các mẫu bụi cho thấy đây là môi trường tích lũy mạnh các PBDEs, các nghiên cứu trên đối tượng này còn có ý nghĩa quan trọng để đánh giá rủi ro đối với sức khỏe con người thông qua lượng bụi đưa vào cơ thể. Một nghiên cứu tại Anh đã phát hiện được một mẫu bụi trong ô tô có hàm lượng PBDEs tổng lên đến 2600000 ng/g; tại Mỹ, Thụy Điển, Bồ Đào Nha nhiều mẫu cũng phát hiện được PBDEs có hàm lượng cao trên 20000 ng/g. Một mẫu bụi trong nhà ở tại Anh phát hiện được PBDEs với hàm lượng 520000 ng/g; các nước khác như Mỹ, Thụy Điển, Trung Quốc, Australia cũng có hàm lượng PBDEs trong bụi nhà tương đối cao; trong khi đó hàm lượng này tại Thái Lan, Bỉ, Kuwait chỉ thấp dưới 100 ng/g. Tại nơi làm việc, hàm lượng cao của PBDEs trong bụi được phát hiện tại một xưởng tái chế rác thải điện tử ở Trung Quốc có trung vị 30700 (6300–82200) và khu tập kết rác thải điện tử ở Thái Lan có trung vị 28000 (320–290000) ng/g. BDE 209 là đồng phân chủ yếu phát hiện được trong các mẫu bụi với tỉ lệ phần trăm so với lượng PBDEs tổng nằm trong khoảng từ 30 đến 100% (Besis và cs, 2012).

1.2.3. Sự phân bố của phthalate trong môi trường khí

Các phthalate không có liên kết cộng hóa trị để tổng hợp thành chuỗi polymer nên nó có thể dễ dàng phơi nhiễm ra môi trường đặc biệt ở nhiệt độ cao (Gorczyca

và cs, 1997) từ các sản phẩm trong quá trình sử dụng và chôn lấp. Sau đó nó đi vào môi trường (Finizio và cs, 1997).

- Trong sản xuất công nghiệp: Sản xuất sơn, nhựa vinyl, cao su, các đồ chơi trẻ em.
- Các thiết bị y tế (ống I.V có thể chứa 20-40% DEHP theo khối lượng).
- DEHP và các phthalate khác được tìm thấy ở hầu hết các mẫu sữa, kem, bơ, phô mai ở Anh, Na-uy và Tây Ban Nha.

Trong môi trường phthalate trong nhiều đối tượng mẫu khác nhau (đất, nước, không khí, thực phẩm,...). Một số nghiên cứu trước đã báo cáo về phương pháp xác định và mức độ phân bố phổ biến của phthalate trong các môi trường khác nhau. Nhìn chung, phthalate đo được trong các môi trường ở mức nồng độ tương đối cao.

Pei và cs. (Pérez-Feás và cs, 2010) đã khảo sát nồng độ, đặc điểm và nguy cơ gây ung thư của phthalate trong pha hơi và pha hạt trong không khí trong nhà của 10 căn hộ ở Hàng Châu, Trung Quốc. Kết quả là trong cùng căn hộ, mức độ ô nhiễm của phthalate trong các phòng rất khác nhau. Nồng độ của phthalate trong phòng khách là cao nhất 17400 ng/m³, tiếp theo với 11400 ng/m³ trong phòng nghiên cứu và thấp nhất 9740 ng/m³ trong phòng ngủ. Tác giả Salaudeen và cs. (Salaudeen và cs, 2018) đã xác định nồng độ của sáu phthalate gồm: dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), di-*n*-butyl phthalate (DBP), benzyl butyl phthalate (BBP), di-(2-ethyl)hexyl phthalate (DEHP) và di-*n*-octyl phthalate (DOP) trong nước thải từ các nhà máy xử lý nước thải (WWTP) tại Khu đô thị Amathole, Đông Cape, Nam Phi. Sáu phthalate đã được phát hiện trong tất cả các mẫu nước thải, trong đó, DBP có hàm lượng nhiều nhất, tiếp đến là DEHP. Nồng độ của DBP trung bình là 4,9 mg/L đến 8,88 mg/L. Nồng độ trung bình của phthalate trong các nhà máy nước thải cao hơn phthalate ở thượng nguồn và hạ nguồn của điểm xả thải. Trong bùn, nồng độ DEHP và DBP phổ biến trong khoảng 130 mg/g và 1090 mg/g trọng lượng khô.

Tóm lại: Mỗi hợp chất PAHs, PBDEs và phthalate đều có tính chất và cấu tạo riêng, quá trình hình thành theo nguồn gốc tự nhiên hay nhân tạo thì đều có ảnh hưởng đến sự tồn tại và phân bố của chúng trong môi trường. Ngoài ra, các tính chất vật lý

hay hóa học đều chỉ ra khả năng hòa tan, bay hơi, hấp phụ cũng sẽ dẫn đến khả năng phân bố, phát tán của chúng vào môi trường.

Hoạt động sản xuất và ứng dụng của chúng trong đời sống dẫn đến việc thải bỏ, phát tán ra môi trường theo cách khác nhau. Từ sản phẩm phụ trong các nguyên liệu đưa vào các sản phẩm dân dụng, sau khi sản phẩm dân dụng được loại bỏ thì chúng cũng phát tán vào môi trường theo nhiều cách khác nhau. Các hợp chất trên đều là chất độc hại vì vậy chúng cần được quản lý một chủ động từ nguồn phát sinh và các quá trình có khả năng phát thải ra môi trường như cháy, sự cố tràn dầu,...

Các chất PAHs, PBDEs và phthalate chưa được nghiên cứu đầy đủ trong không khí

1.3. Tổng quan về phương pháp xác định PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí

1.3.1. Tổng quan về các phương pháp lấy mẫu không khí xung quanh để phân tích PAHs, PBDEs và phthalate

PAHs, PBDEs và phthalate tồn tại trong không khí ở pha khí và pha hạt. Để lấy mẫu PAHs, PBDEs và phthalate thường có 2 cách. Lấy trực tiếp một mẫu không khí từ không khí xung quanh bằng cách hút không khí với lưu lượng tối đa 225 L/phút (13,5 m³/giờ). Trước tiên mẫu đi qua một cái lọc bụi mịn sau đó đi qua bẫy hơi có chứa bột polyuretan (PUF) hoặc nhựa polymer styrene/divinylbenzene (XAD-2). Thời gian lấy mẫu có thể thay đổi tùy thuộc vào nhu cầu giám sát và giới hạn phát hiện được yêu cầu. Tổng thể tích của không khí lấy mẫu không được vượt quá 350 m³ ngoại trừ PAH đã được đánh dấu deuterium hoặc các chất chuẩn phù hợp khác được thêm vào chất hấp phụ PUF hoặc XAD-2 làm chuẩn nội trước khi lấy mẫu để xác nhận hiệu suất lưu giữ. Khả năng của phương tiện lấy mẫu giữ lại PAHs, PBDEs và phthalate đã biết được thêm vào bẫy hấp phụ trong một dung dịch thêm chuẩn khi không khí được hút qua bộ lấy mẫu trong các điều kiện thông thường trong một khoảng thời gian bằng hoặc lớn hơn khoảng thời gian được yêu cầu với mục đích sử dụng định trước.

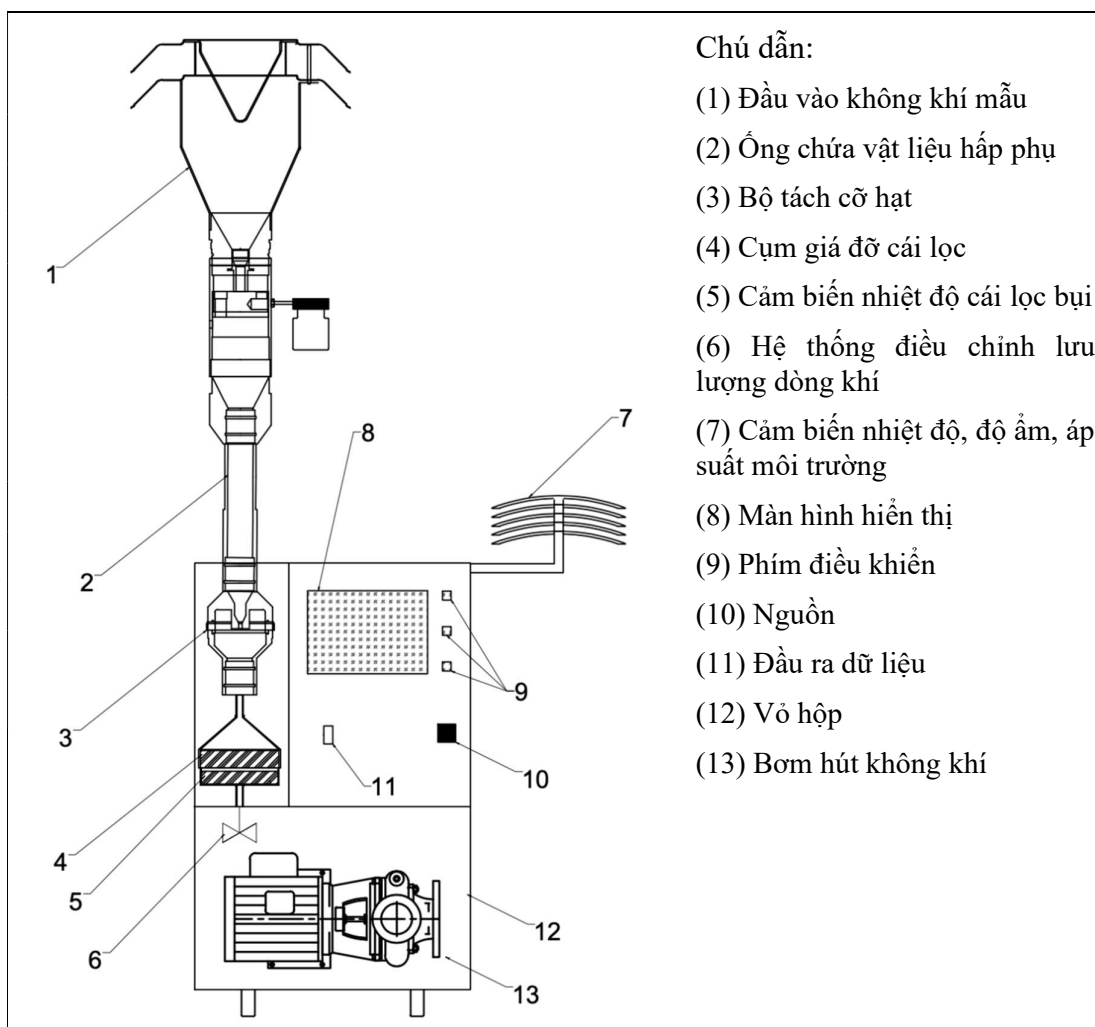
PAHs, PBDEs và phthalate có dải rộng áp suất hơi rộng. Các PAHs, PBDEs và phthalate này có áp suất hơi lớn hơn sẽ có trong không khí xung quanh, được phân

bồ từ pha khí đến pha hạt. Phương pháp này cho phép thu được cả hai pha. Tuy nhiên, có thể bị mất PAHs, PBDEs và phthalate pha hạt ở cái lọc trong quá trình lấy mẫu do quá trình giải hấp và bay hơi. Trong những tháng mùa hè, đặc biệt trong thời tiết ẩm, sự bay hơi từ cái lọc có thể lên đến 90 % đối với PAH có áp suất hơi lớn hơn 10^{-6} kPa (Kohoutek, Holoubek and Klánová, 2006; Aragón, Marcé and Borrull, 2012; WHO, 2017; Anh và cs, 2019) Với nhiệt độ không khí xung quanh bằng 30°C hoặc lớn hơn, khoảng 20 % benzo[a]pyrene và perylene (áp suất hơi = 7×10^{-10} kPa) được tìm thấy trong bẫy hơi (IARC, 2013). Do vậy, phân tích riêng rẽ cái lọc sẽ không phản ánh nồng độ của PAHs, PBDEs và phthalate ban đầu liên kết với các hạt, mà sẽ cung cấp một phép đo chính xác kết quả phân tích chất hấp phụ của pha khí. Do vậy, phương pháp này yêu cầu cái lọc và chất hấp phụ cùng được chiết để đo được chính xác tổng nồng độ PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí.

Có 2 phương pháp lấy mẫu PAHs, PBDEs và phthalate chính đó là lấy mẫu trực tiếp bằng bơm hút chủ động và lấy mẫu bằng phương pháp thụ động

a) Phương pháp lấy mẫu chủ động:

Hệ thống thu mẫu gồm một bẫy chất hấp phụ (2). Hệ thống này bao gồm 1 đầu thu mẫu (1), 1 ống chứa vật liệu hấp phụ (2), hệ thống tách cỡ hạt (3) chỉ sử dụng khi chỉ lấy mẫu hạt bụi theo kích thước, màng lọc bụi (4) (Hình 1.17). Các hệ thống sensor, bơm hút để điều chỉnh tốc độ hút mẫu phù hợp với mục đích lấy mẫu từng nhóm chất. Có thể dùng bất kỳ một hệ thống bơm lấy mẫu không khí nào có khả năng cung cấp lưu lượng dòng khí không đổi tới 16,67 L/phút ($1 \text{ m}^3/\text{giờ}$) đi qua hệ thống lấy mẫu. Bơm này được trang bị một thiết bị kiểm soát lưu lượng dòng phù hợp, và một đồng hồ chân không để đo sự giảm áp của hệ thống lấy mẫu hoặc thiết bị giám sát dòng phù hợp khác, đồng hồ đo đặt khoảng thời gian, ống xả để xả không khí ra xa ít nhất 3 m tính từ bộ lấy mẫu. Lối vào của bộ lấy mẫu có thể hướng lên trên hoặc xuống dưới. Nếu hướng lên trên, cần phải có bộ phận che mưa và bụi. Hệ thống bơm mẫu thể tích lớn.



Hình 1.17. Mô hình vẽ modun lấy mẫu

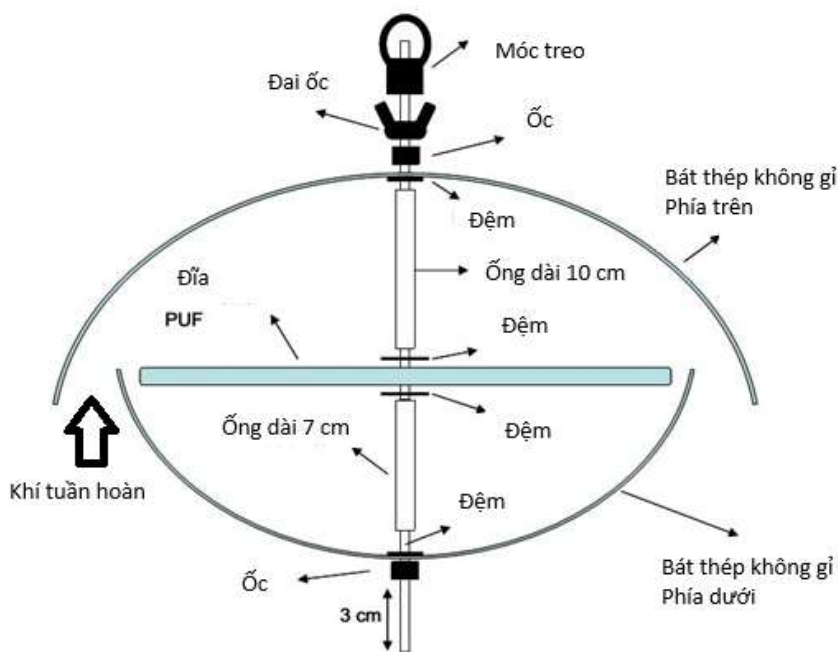
b) Phương pháp lấy mẫu thụ động:

Lấy mẫu không khí thụ động (PAS) (Kohoutek và cs, 2006; Harner và cs 2006; Harner và cs 2013) hoạt động mà không cần sự hỗ trợ của một máy bơm và có khả năng một tích lũy, hấp thụ lưu giữ cao cho một số chất phân tích. Sự hấp phụ các hợp chất hữu cơ bền vững khó phân hủy lên đĩa PUF hay các vật liệu khác. Nguyên lý hoạt động của bộ lấy mẫu không khí thụ động. Cách đơn giản nhất để mô tả nguyên lý hoạt động của bộ lấy mẫu không khí thụ động là sự tích tụ của các chất trên vật liệu xốp đồng nhất mà chất đó xâm nhập hoặc bị hấp thụ vào.

Độ nhạy thấp đối với những thay đổi ngẫu nhiên trong thời gian ngắn của nồng độ các chất ô nhiễm là một điều cơ bản đặc trưng của bộ lấy mẫu thụ động. Bộ lấy

mẫu thụ động cung cấp thông tin về ô nhiễm dài hạn của môi trường được nghiên cứu (ví dụ không khí).

Không khí chảy tự do xung quanh bộ lọc, màng lọc hoặc môi trường khác (chất hấp phụ), chất ô nhiễm trong giai đoạn lấy mẫu không khí thụ động. Có thể sử dụng bọt polyurethane (PUF) để lấy mẫu chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs: PAHs, PBDEs và phthalate).



Hình 1.18. Bộ lấy mẫu thụ động sử dụng PUF

Mối quan hệ giữa lượng POPs được thu giữ trên bộ lọc PUF và nồng độ của chúng trong không khí vẫn chưa được mô tả đầy đủ về mặt toán học. Vì vậy, các kết quả được tính toán theo hệ số thực nghiệm (ví dụ: dựa trên lấy mẫu song song giữa chủ động và thụ động). Lấy mẫu không khí thụ động là một cách sàng lọc rẻ tiền để so sánh ô nhiễm trên các địa điểm khác nhau hoặc để xác minh thông tin thu được bởi hoạt động lấy mẫu chủ động.

Tất cả các bộ phận của bộ lấy mẫu được làm từ thép không gỉ và chúng không yêu cầu đặc biệt. Cần loại bỏ bụi bẩn và làm sạch bề mặt bằng ethanol, đặc biệt là bên trong trong quá trình thay bộ lọc. Khi chuẩn bị cho kế hoạch lấy mẫu chúng cần

làm sạch trong phòng thí nghiệm trước khi lắp đặt bộ lọc mới (Hình 1.18). Trong trường hợp này, sử dụng nước máy để làm sạch và hexane để loại bỏ vết bẩn tốt hơn từ bề mặt của bộ lấy mẫu.

- *Màng hấp phụ*: Màn hình hấp phụ làm bằng bột polyurethane (PUF) màu trắng, không màu với tỷ trọng 0,030 g/cm³ (loại N 3038; nhà sản xuất Gumotex Breclav, Cộng hòa Séc) được sử dụng làm chất hấp thụ cho thụ động lấy mẫu POPs. Màn hình hấp phụ có dạng hình tròn, dày 15 mm và đường kính 150 mm.

Tất cả màn hình hấp phụ được làm sạch trước khi đưa vào bộ lấy mẫu không khí thụ động (chiết 8 giờ trong acetone, và 8 giờ trong dichloromethane). Màn hình hấp phụ được làm khô sau khi chiết xuất và được thanh thép không gỉ đã được làm sạch (dài 15 mm) đặt ở giữa của chúng để cố định các màn hình hấp phụ vào trục của bộ lấy mẫu.

Màn hình hấp phụ được đóng gói trong hai lớp lá nhôm sau khi làm sạch. Ngày làm sạch và chữ ký của người chuẩn bị được viết bằng bút đánh dấu cố định trên màn hình hấp phụ đã đóng gói. Được gắn nhãn màn hình hấp phụ được đặt vào túi polyethylene có khóa (khóa zip). Màn hình hấp phụ sạch được bảo quản trong tủ đông ở nhiệt độ -18°C lên đến ba tháng.

Bộ lấy mẫu không khí thụ động chỉ được treo thẳng đứng với bát lớn hơn ở trên. Bộ lấy mẫu đặt cách mặt đất 1,5 - 2,0 m trong vùng thở của người, trừ trường hợp đặc biệt thiết kế lấy mẫu (ví dụ quan sát mặt cắt dọc của các chất ô nhiễm) hoặc yêu cầu của khách hàng. Chúng tôi sử dụng các cấu trúc bằng kim loại, các nhánh thấp hơn của những cây đã phát triển đầy đủ, v.v. Mở vị trí địa hình không có chướng ngại vật đáng kể để luồng không khí tự do xung quanh bộ lấy mẫu là tối ưu.

Phương pháp khuếch tán thụ động bằng đĩa PUF dựa trên nguyên lý khuếch tán tự nhiên của các hợp chất hữu cơ bán bay hơi (SVOCs) trong không khí. Hiệu suất thu mẫu và khả năng đại diện của mẫu phụ thuộc mạnh vào nhiều yếu tố môi trường và vận hành, cụ thể như sau:

◆ Tốc độ gió (dòng khí tại điểm lấy mẫu)

Là yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến tốc độ thu mẫu (sampling rate – R_s).

Nếu tốc độ gió quá thấp, lớp khuếch tán tĩnh trên bề mặt PUF dày lên → giảm

tốc độ hấp phụ.

Theo Harner và cộng sự (2006, 2013), tốc độ gió tối thiểu nên đạt $\geq 0,5$ m/s, tương đương với vị trí lấy mẫu thông thoáng, không bị che chắn hoàn toàn.

Vị trí trong nhà hoặc gần tường kín có thể làm giảm lượng chất thu được đến 30–60%.

◆ Nhiệt độ môi trường

Ảnh hưởng trực tiếp đến áp suất hơi và hệ số phân bố không khí–PUF của các hợp chất. Ở nhiệt độ cao, khả năng hấp phụ giảm do các hợp chất dễ bay hơi hơn, dẫn đến giảm hiệu suất thu mẫu. Cần ghi lại nhiệt độ trung bình trong suốt thời gian phơi để hiệu chỉnh tốc độ thu mẫu theo phương trình Arrhenius hoặc mô hình kinh nghiệm (Harner và cộng sự, 2013).

◆ Độ ẩm không khí

Độ ẩm cao có thể làm ẩm bề mặt PUF, gây giảm khả năng hấp phụ của các hợp chất kỵ nước (như PAHs, PBDEs). Ngoài ra, hơi nước có thể cuốn theo bụi mịn hoặc hạt ẩm → ảnh hưởng đến hiệu suất chiết tách và độ sạch nền sau này. Vì vậy, PUF cần được làm khô trước khi sử dụng và bảo vệ bằng mái che tiêu chuẩn (GAPS shelter) để tránh mưa, sương.

◆ Thời gian phơi mẫu (Exposure duration)

Thời gian phơi càng dài thì lượng chất thu được càng lớn, nhưng có nguy cơ: Bão hòa PUF (đặc biệt với hợp chất dễ bay hơi). Suy giảm hoặc tái phát thải khi nồng độ môi trường giảm. Thời gian phơi khuyến nghị:

4–6 tuần: theo Harner và cộng sự 2013 cho PAHs và PBDEs.

8 tuần: có thể gây giảm độ chính xác khi điều kiện khí hậu biến động mạnh.

◆ Bảo quản và xử lý mẫu sau khi lấy

Sau khi thu hồi, PUF phải được bảo quản trong điều kiện kín khí, tránh tiếp xúc ánh sáng và không khí môi trường.

Cách chuẩn:

Đặt từng PUF trong lọ thủy tinh sạch có nắp nhôm lót teflon,

Niêm kín bằng băng parafilm,

Bảo quản lạnh ở 4°C (ngắn hạn) hoặc -20°C (dài hạn) cho đến khi chiết.

Quá trình vận chuyển cần tránh nhiễm chéo và giảm tối đa thời gian tiếp xúc không khí.

◆ Các yếu tố khác cần kiểm soát

Ánh sáng mặt trời: tia UV có thể phân hủy một số hợp chất (PAHs nhẹ) → dùng mái che chống UV.

Độ cao và hướng gió tại điểm lấy mẫu: nên đặt ở độ cao 1,5–2 m và cách tường ≥ 1 m.

Nhiễm nền: cần có mẫu trắng hiện trường (field blank) đi kèm.

Tóm lại, Phương pháp PUF-PAS là công cụ hiệu quả để giám sát dài hạn các hợp chất hữu cơ bán bay hơi trong không khí, nhưng cần kiểm soát nghiêm ngặt điều kiện môi trường và bảo quản mẫu.

1.3.2. Tổng quan về các phương pháp chiết, làm sạch và phân tích PAHs, PBDEs và phthalate trong mẫu không khí xung quanh

1.3.2.1. Chiết tách mẫu

a) Chiết tách mẫu theo phương pháp chiết Soxhlet (PAHs và PBDEs):

Theo hướng dẫn của Bộ Khoa học và Công nghệ (2016), sau khi lấy một thể tích không khí cố định, cả lọc bụi và hộp hấp phụ (chứa PUF hoặc XAD-2) được chiết xuất bằng bộ chiết Soxhlet. Màng lọc bụi và chất hấp phụ PUF được cuộn lại và đặt vào ống nhỏ (thimble), sau đó đặt vào thiết bị chiết Soxhlet, thêm 10 gam Na₂SO₄ và chất chuẩn đồng hành (ví dụ dibromobiphenyl, decafluorobiphenyl hoặc PAHs/PBDEs đánh dấu đồng vị) vào ống chiết để đánh giá độ thu hồi. Dung môi chiết được lựa chọn tùy theo loại chất hấp phụ: với PUF, sử dụng n-hexane chứa 10% diethyl ether, hoặc thay thế bằng toluene hay cyclohexane; với XAD-2, có thể dùng n-hexane/diethyl ether, dichloromethane hoặc các dung môi thay thế nếu được xác nhận hiệu quả. Lượng dung môi cần từ 300–600 mL, tùy theo thể tích thiết bị và việc có loại bỏ chất hấp phụ khỏi hộp hay không. Quá trình chiết diễn ra từ 14 đến 24 giờ (thường qua đêm), với tốc độ hồi lưu khoảng 4 vòng/giờ.

Sau khi chiết, dịch chiết được làm khô qua cột chứa natri sulfat khan (nếu cần,

tùy điều kiện ẩm), rồi làm giàu bằng thiết bị cô Kuderna-Danish đến còn khoảng 5 mL ở nhiệt độ 60–65°C. Có thể dùng máy cô quay chân không nếu đảm bảo không mất chất phân tích. Tiếp theo, dịch chiết được cô tiếp đến thể tích ≤ 1 mL dưới dòng khí nitơ nhẹ ở 30–40°C (nếu dùng dichloromethane, không vượt quá 30°C).

b) Chiết tách mẫu theo phương pháp chiết lắc:

Chất phân tích (phthalate) trong pha hạt thu giữ trên màng lọc thạch anh, trước khi tiến hành chiết chất phân tích, 300 ng chất chuẩn đồng hành *d4*-phthalate được thêm vào mẫu. Sau đó chiết lắc với 5 mL hỗn hợp dichloromethane (DMC) và *n*-hexane (tỉ lệ 3:2 về thể tích) trong 5 phút. Quá trình chiết được lặp lại thêm hai lần. Toàn bộ phần dịch chiết được chuyển sang ống nghiệm nhỏ 15 mL và dịch chiết sau đó được làm bay hơi dung môi bằng dòng khí nitơ đến thể tích chính xác 1 mL để tiến hành phân tích sắc ký.

Chất (phthalate) trong pha hơi thu giữ trên hai ống polyurethane foam (PUF): Thêm chất đồng hành (*d4*-phthalate) vào 2 ống PUF. Tiến hành chiết lần một với 100 mL hỗn hợp DCM và *n*-hexane (tỉ lệ 3:2 về thể tích) và lần 2 với 80 mL hỗn hợp dung môi trên. Mỗi lần chiết, mẫu đều được lắc trên máy Orbital Shaker-SSM1 với tốc độ 250 vòng/phút trong 20 phút. Toàn bộ dịch chiết được cô quay chân không đến khoảng 10 mL, rồi chuyển sang lọ thủy tinh (15 mL) và làm bay hơi dung môi bằng khí nitrogen đến thể tích chính xác 1 mL. Cuối cùng, chuyển dịch đã cô đặc sang lọ 1,5 mL (GC vial) để tiến hành phân tích trên thiết bị GC-MS.

1.3.2.2. Làm sạch dịch chiết

- Chuẩn bị cột chiết làm sạch: Chiết silica gel, loại 60 trong bình chiết Soxhlet với dichloromethane trong 6 giờ (tốc độ tối thiểu, 3 vòng/giờ) và sau đó hoạt hóa bằng nung nóng trong bình chứa thủy tinh có bọc lá nhôm trong 16 giờ ở 150°C.

Nhồi một mẫu nhỏ bông thủy tinh vào đáy của cột sắc ký thủy tinh có dung tích 15 mL đến 25 mL (ví dụ đường kính trong 11,5 mm x dài 160 mm) và 10 g silica gel hoạt tính vào cột có pentane. Xả cột nhẹ để chất nhồi lắng đảm bảo chất lượng cột. Cuối cùng, thêm 1 g sodium sulfate khan lên trên silica gel. Trước khi sử dụng, rửa giải cột với 40 mL pentane và loại bỏ dịch rửa giải.

- Rửa giải cột chiết làm sạch: Trong khi phủ Na_2SO_4 lên đỉnh cột, chuyển 1 mL dịch chiết mẫu trong *n*-hexane vào cột, và rửa bằng 2 mL *n*-hexane để hoàn thành việc chuyển. Rửa giải qua cột. Ngay trước khi lớp natri sulfate tiếp xúc với không khí, thêm 25 mL pentane và tiếp tục rửa giải. Có thể đổ bỏ dung dịch rửa giải pentane.

* Thêm nội chuẩn đối chứng

Để sử dụng cách tiếp cận này, người phân tích phải lựa chọn một hoặc nhiều chuẩn nội đối chứng có đặc tính sắc ký tương tự với các hợp chất cần phân tích. Người phân tích phải chứng minh rằng phép đo chuẩn nội đối chứng không ảnh hưởng đến phương pháp hoặc cản trở nền mẫu. Dung dịch gốc của chuẩn nội được detori hóa phù hợp thường có nồng độ 50 ng/ μL . Chúng được thêm vào dịch chiết mẫu để đạt được nồng độ tương tự với nồng độ dự kiến của các chất trong mẫu được phân tích (ví dụ 20 μL dung dịch gốc cho vào 1 mL dịch chiết mẫu để đạt được nồng độ 1 ng/ μL tương ứng với nồng độ không khí 3 ng/ m^3 nếu 325 m^3 không khí được lấy mẫu). Thê tích mẫu cuối cùng sau khi thêm chuẩn nội được điều chỉnh về 1,0 mL (PAHs) và 0,1 mL (PBDEs). Cần thêm chuẩn nội ngay sau khi làm sạch mẫu (nếu có thể) và trước khi bảo quản trong tủ lạnh để chờ phân tích.

1.3.2.3. Phương pháp phân tích trên thiết bị GC/MS:

Thiết bị phân tích: GCMS 8890/5977B của Agilent thực hiện trên MS ion hóa tác động electron 70 eV được vận hành theo chế độ giám sát ion lựa chọn (SIM). Tuy nhiên, có thể dùng các loại máy đo khối phổ khác (ví dụ bẫy ion), kiểu ion hóa (ví dụ ion hóa hóa học ion âm), và kiểu giám sát ion (ví dụ quét toàn bộ) nếu người sử dụng chứng minh về các tính năng là tương đương nhau. Nên dùng cột sắc ký GC mao quản có kích thước từ 30 m đến 50 m x 0,25 mm, được bọc bằng sợi phenyl methylsilicon 5 % (độ dày màng 0,25 μm) hoặc tương đương.

- Hiệu chuẩn thiết bị: Chất chuẩn được chuẩn bị ở ít nhất 5 mức nồng độ cho từng các chất quan tâm. Việc này được hoàn tất bằng cách thêm thể tích phù hợp một hoặc nhiều chuẩn gốc vào bình định mức. Cường độ ion tối thiểu được chấp nhận tùy thuộc vào thiết bị. Tuy nhiên, không được báo cáo kết quả định lượng dưới mức chuẩn thấp nhất. Mức chuẩn thấp nhất cần phải đủ lớn và trên ngưỡng của thiết bị để độ

chậm nằm trong khoảng 20 % độ lệch chuẩn tương đối của các phân tích lặp hoặc tốt hơn. Thông thường, tỉ số tín hiệu/nhiều với ngưỡng bằng 3:1 được chấp nhận đối với nhận dạng hợp chất. Đối với việc định lượng, tỉ số tín hiệu /nhiều cần phải ít nhất bằng 7:1.

Từng chuẩn hiệu chuẩn cần phải chứa chuẩn nội phù hợp đã deuterium hóa ở mức nồng độ quy định.

Phân tích từng dung dịch chuẩn (1 µL đến 3 µL) và vẽ đồ thị giữa tỉ số diện tích của ion sơ cấp của chất phân tích và tương ứng chuẩn nội so với nồng độ đối với từng hợp chất và chuẩn nội. Hệ số phản hồi (R_f) đối với từng chất phân tích được tính toán sử dụng công thức sau:

$$R_f = \frac{A_s \times P_{is}}{A_{is} \times P_s} \quad (1.1)$$

Trong đó:

A_s là diện tích pic của ion sơ cấp đối với chất phân tích được đo;

A_{is} là diện tích pic của ion sơ cấp đối với chuẩn nội;

P_s là nồng độ khối lượng của chất phân tích được đo, tính bằng nanogram trên microlitter;

P_{is} là nồng độ khối lượng của chuẩn nội, tính bằng nanogram trên microlitter.

Ion cơ bản thường được chọn làm ion sơ cấp để định lượng chuẩn. Nếu ghi nhận được có cản trở, sử dụng hai ion tiếp theo có cường độ cao làm ion thứ cấp. Các chuẩn này cũng có thể dùng làm chuẩn thời gian lưu. Chuẩn nội được bổ sung vào tất cả các chuẩn hiệu chuẩn và tất cả các dịch chiết mẫu được phân tích bằng GC-MS.

Nếu R_f là không đổi trên toàn bộ khoảng làm việc ($< 20\%$ RSD), R_f thì giả thiết không thay đổi và trung bình. Có thể dùng R_f để tính toán. Cách khác, có thể dùng kết quả để vẽ đường chuẩn của các tỉ số tín hiệu thu hồi A_s/A_{is} , với R_f .

Kiểm định đường chuẩn làm việc R_f trong từng ngày làm việc bằng phép đo một hoặc nhiều chuẩn hiệu chuẩn. Nếu tín hiệu phản hồi đối với bất kỳ thông số nào sai khác so với tín hiệu dự kiến lớn hơn $\pm 20\%$, thì lặp lại phép thử sử dụng một chuẩn hiệu chuẩn mới. Cách khác, chuẩn bị một đường chuẩn mới. Thời gian lưu tương đối với mỗi hợp chất trong từng lần hiệu chuẩn phải thích hợp trong khoảng

0,03 đơn vị thời gian lưu tương đối.

- Thực hiện phân tích: Đưa dịch chiết mẫu ra khỏi bình bảo quản lạnh (nếu phù hợp) và để ấm đến nhiệt độ phòng. Khi thiết lập được GC và MS phù hợp, bơm 1 μL đến 3 μL từng dịch chiết mẫu và ghi tín hiệu phản hồi MS. Lựa chọn tối thiểu hai ion trên một hợp chất để giám sát. Khuyến nghị thời gian lưu ít nhất 100 ms trên peak được.

Trong phân tích SIM, nhận dạng chất phân tích được dựa trên thời gian lưu và tỉ số ion đặc trưng. Không có phổ khối lượng để so sánh. Nếu dùng ion thứ cấp để giám sát, giới hạn phát hiện của phương pháp sẽ giảm đáng kể do tính đa dạng tương đối của các ion này thấp đối với các chất. Do vậy, sự có mặt của cặp ion sơ cấp với thời gian hoặc chỉ số lưu tương đối (liên quan với chuẩn nội đã detori hóa tương ứng) có thể là cách tiếp cận thực tế hơn để nhận dạng khi cần giới hạn phát hiện thấp. Khi tỉ số (r) của thời gian lưu (tR) của chất phân tích chưa biết (u) cùng tỉ số của chuẩn nội tương ứng l (khi $r = tR, u/tR, l$) được dùng để nhận dạng chất phân tích, tỉ số thời gian lưu r_s của sắc đồ mẫu phải lớn hơn 0,4 % so với tỉ số thời gian lưu (r_c) từ sắc đồ của chuẩn hiệu chuẩn. Giá trị r phải lớn hơn 2 hoặc nhỏ hơn 0,5. Chỉ số thời gian lưu của chất phân tích trong mẫu và chuẩn tương ứng phải nằm trong khoảng $\pm 2\%$.

Tỷ lệ tính đa dạng của các ion đặc trưng chính của chất phân tích và chuẩn hiệu chuẩn tương ứng phải nằm trong khoảng $\pm 30\%$. Nếu tín hiệu phản hồi đối với bất kỳ ion định lượng nào vượt quá khoảng giá trị của đường chuẩn ban đầu của hệ thống GC/MS, thì phải pha loãng dịch chiết. Thêm dung dịch chuẩn nội vào dịch chiết đã pha loãng để duy trì nồng độ theo yêu cầu (ví dụ 1 ng/ μL đến 10 ng/ μL) của từng chuẩn nội trong dịch chiết. Phân tích lại dịch chiết đã pha loãng.

Nếu chất phân tích đã được nhận dạng, định lượng chất phân tích sẽ dựa trên tính đa dạng tích hợp từ việc giám sát ion đặc tính sơ cấp. Hoàn tất việc định lượng bằng kỹ thuật chuẩn nội. Chuẩn nội đã dùng có thời gian lưu gần giống nhất với chất phân tích đã cho. Peak lớn nhất của ion đặc tính đặc trưng cho chất phân tích phải trùng, nằm trong khoảng $\pm 0,03$ đơn vị thời gian lưu tương đối, với thời gian lưu tối đa của chuẩn nội đã thiết kế.

Có thể xảy ra nhiễm bẩn khi mẫu có chứa nồng độ các chất thấp được phân tích ngay sau mẫu có chứa nồng độ các chất hoặc dung dịch chuẩn các chất cao. Phải sử dụng dung môi tráng để kiểm chứng là không có nhiễm bẩn.

- Tính toán kết quả phân tích: Nồng độ khối lượng của từng chất phân tích được nhận dạng trong dịch chiết mẫu (ng/μL) được tính như sau:

$$C_{PAH} = \frac{A_x \times P_{is}}{A_{xs} \times R_f} \quad (1.2)$$

Trong đó:

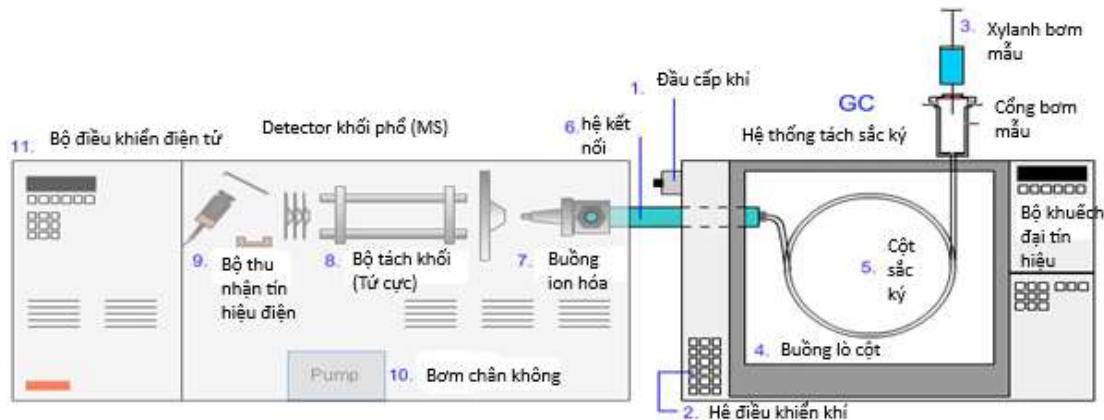
A_x là diện tích peak của ion đặc trưng đối với chất phân tích được đo;

A_{xs} là diện tích peak của ion đặc trưng đối với chuẩn nội;

R_f là hệ số tín hiệu phản hồi.

P_{is} là nồng độ khối lượng của chuẩn nội, tính bằng nanogram trên microliter.

Cấu tạo hệ thống sắc ký khí ghép khối phổ (Hình 1.19) bao gồm các bộ phận: nguồn cung cấp khí, lò cột, bộ phận tiêm mẫu, cột phân tích, đầu dò, bộ phận ghi nhận tín hiệu và bộ phận in dữ liệu phân tích; trong đó, đầu dò là đầu dò khối phổ.



Hình 1.19. Cấu tạo của hệ thống GC/MS

Nguyên lý hoạt động của sắc ký khí: Trong quá trình khí mang đem mẫu qua cột sắc ký, các hỗn hợp của các hợp chất trong pha động xảy ra sẽ tương tác với pha tĩnh. Mỗi hợp chất trong hỗn hợp tương tác với pha tĩnh một lực tương tác khác nhau. Những tương tác yếu nhất sẽ ra khỏi cột nhanh nhất, những tương tác mạnh nhất sẽ thoát ra khỏi cột sau cùng. Bằng cách thay đổi các đặc điểm của pha động và pha tĩnh, sẽ tách ra được các hỗn hợp khác nhau của các chất hóa học. Có thể cải tiến quá trình

phân tách bằng cách thay đổi nhiệt độ của pha tĩnh hoặc áp suất pha động. Sau khi đi qua cột sắc ký khí, các chất tiếp tục đi qua pha khối phổ. Các phân tử phải đi qua một luồng electrons và bị chia thành những mảnh nhỏ hơn mang điện tích dương (ions). Các ion dương này di chuyển tới bộ lọc từ trường điện từ. Bộ lọc này chỉ cho phép các hạt có khối lượng nằm trong một giới hạn nhất định đi qua.

Tóm lại các phương pháp xác định PAHs, PBDEs và phthalate là chưa hoàn thiện. Trong nghiên cứu này chúng tôi lựa chọn PAS cho PAHs, PBDEs và phương pháp chủ động cho phthalate. Cả 3 nhóm chất được phân tích bằng kỹ thuật sắc ký khí khối phổ GCMS.

1.4. Tổng quan về đánh giá mối tương quan và xác định nguồn phát thải của PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí

Việc xác định nguồn phát thải của các hợp chất hữu cơ độc hại như hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), và phthalate trong không khí có ý nghĩa then chốt trong việc xây dựng các chính sách kiểm soát ô nhiễm hiệu quả. Những hợp chất này xuất hiện phổ biến trong môi trường không khí, đặc biệt ở khu vực đô thị, do tác động của nhiều nguồn phát sinh như giao thông, công nghiệp, đốt sinh khối và sử dụng vật liệu tiêu dùng. Để truy vết nguồn phát thải và xác định cơ chế phát tán, việc đánh giá mối tương quan giữa các chất, kết hợp với phương pháp định nguồn dựa trên tỉ số đồng phân, phân tích đa biến và mô hình hóa thống kê là những công cụ được áp dụng rộng rãi trong các nghiên cứu môi trường không khí trên thế giới.

a) PAHs

Đối với PAHs, các tỉ số đồng phân như BaA/(BaA+Chr), Flu/(Flu+Pyr), hay IcdP/(IcdP+BghiP) đã được sử dụng phổ biến nhằm phân biệt giữa nguồn phát thải từ giao thông (đặc biệt là nhiên liệu hóa thạch) và nguồn sinh khối. Ví dụ, giá trị Flu/(Flu+Pyr) > 0.5 thường chỉ ra nguồn đốt sinh khối, trong khi giá trị thấp hơn gợi ý nguồn từ xăng dầu. Ngoài ra, phương pháp phân tích thành phần chính (PCA), phân tích nhân tố (FA), và mô hình PMF (Positive Matrix Factorization) cũng đã được áp

dụng để xác định đóng góp tương đối của các nguồn phát thải. Nhiều nghiên cứu cho thấy, ở khu vực đô thị châu Á như Bắc Kinh, Jakarta hay Hà Nội, giao thông và đốt nhiên liệu gia đình là hai nguồn chính phát thải PAHs vào không khí (Elzein và cs, 2020). Các nghiên cứu đã sử dụng phân tích tương quan và các chỉ số đồng phân để xác định nguồn phát thải của PAHs trong không khí. Ví dụ, một nghiên cứu tại Thái Lan cho thấy nồng độ PAHs trong không khí tăng cao trong mùa khói mù, với nguồn phát thải chính từ đốt sinh khối, giao thông và đốt than. Phân tích PCA và các chỉ số đồng phân như Flu/(Flu+Pyr) và IcdP/(IcdP+BghiP) được sử dụng để phân biệt các nguồn này.

b) PBDEs

PBDEs, chủ yếu là từ nguồn vật liệu tiêu dùng như nhựa, thiết bị điện tử và vật liệu cách nhiệt, thường được xác định nguồn thông qua phân tích mẫu bụi kết hợp với xác định con đường phát thải vào khí quyển. Tỷ lệ giữa các đồng phân như BDE-47, BDE-99 và BDE-209 có thể phản ánh loại sản phẩm thương mại ban đầu (Penta-, Octa- hay Deca-BDE) từ đó truy vết được nguồn phát sinh. Các nghiên cứu tại Canada, Mỹ và châu Âu đã chứng minh rằng sự phân bố không gian của PBDEs trong không khí có mối tương quan mạnh với mức độ đô thị hóa và mật độ dân cư (Li và cs, 2016). Trong điều kiện môi trường nhiệt đới ẩm như Việt Nam, khả năng bay hơi và phát thải của PBDEs từ thiết bị và rác thải điện tử có thể cao hơn do nhiệt độ tăng cao quanh năm. Trong môi trường giao thông công cộng tại Hàng Châu, Trung Quốc, các nghiên cứu đã xác định PBDEs chủ yếu phát sinh từ vật liệu nội thất như vỏ dây điện, nhựa PVC và cao su. Phân tích PCA cho thấy BDE-209 là đồng phân chiếm ưu thế, phản ánh nguồn phát thải từ vật liệu cách nhiệt và thiết bị điện tử.

c) Phthalate

Phthalate được sử dụng rộng rãi như chất hóa dẻo trong nhựa PVC và nhiều sản phẩm tiêu dùng, do đó, nguồn phát thải chính của nhóm chất này là từ vật liệu xây dựng, đồ nội thất, và chất thải rắn sinh hoạt. Dựa trên tỷ lệ giữa các phthalate như DiBP/DBP hay DEHP/DnOP, có thể phần nào đánh giá được nguồn gốc từ công

nghiệp nhẹ, thiết bị nhựa gia dụng hay rác thải điện tử. Các nghiên cứu tại Hàn Quốc, Nhật Bản và Thái Lan chỉ ra rằng mức độ phthalate trong không khí có thể tăng cao trong môi trường kín hoặc tại các khu vực có hoạt động tái chế nhựa quy mô nhỏ (Elzein và cs, 2019). Phân tích PCA kết hợp mô hình PMF cũng được ứng dụng để phân biệt giữa nguồn phát thải trong nhà và ngoài trời, cho thấy đóng góp đáng kể của hoạt động trong nhà trong tổng lượng phthalate phát tán ra môi trường khí.

Mối tương quan giữa các nhóm hợp chất cũng cung cấp thêm thông tin định tính về nguồn phát thải chung. Ví dụ, tương quan cao giữa PAHs và PBDEs trong không khí có thể phản ánh nguồn đốt rác thải điện tử hoặc nhựa. Trong khi đó, mối liên hệ giữa phthalate và các PAHs nhẹ như naphthalene có thể cho thấy nguồn phát từ vật liệu tiêu dùng hoặc khí thải sinh hoạt. Phân tích mối tương quan và cụm (cluster analysis) là công cụ hữu ích để bóc tách các nhóm nguồn phát thải khác nhau dựa trên hành vi phát tán tương đồng giữa các hợp chất. Nghiên cứu tại Thượng Hải đã phân tích 16 hợp chất phthalate trong PM_{2,5} cho thấy DBP và DIBP chiếm ưu thế và có tương quan mạnh với nhau ($r = 0,876$). Nồng độ phthalate cao hơn được ghi nhận tại các khu vực đông dân cư và gần khu công nghiệp, với ảnh hưởng rõ rệt từ điều kiện nhiệt độ và độ ẩm.

Tại miền Bắc Việt Nam, nghiên cứu đã đánh giá phân bố pha khí-hạt và nguồn phát thải của phthalate và siloxane trong các môi trường vi mô như nhà ở, văn phòng và xe hơi. Kết quả cho thấy các hợp chất có trọng lượng phân tử thấp như DMP và DEP chủ yếu tồn tại ở pha khí, trong khi DEHP và DnOP tập trung ở pha hạt, phản ánh nguồn phát thải từ sản phẩm tiêu dùng và mỹ phẩm.

Tổng hợp các phương pháp phân tích tỉ số đồng phân, mô hình hóa thống kê và phân tích mối tương quan đã góp phần xác định rõ hơn nguồn gốc và cơ chế phát tán các chất ô nhiễm hữu cơ trong không khí. Việc ứng dụng những phương pháp này trong điều kiện Việt Nam, đặc biệt tại Hà Nội – nơi có mật độ dân cư cao và nhiều nguồn phát sinh tiềm tàng – là cần thiết để đưa ra các khuyến nghị chính sách phù hợp, góp phần kiểm soát ô nhiễm không khí một cách hiệu quả và bền vững.

1.5. Tổng quan đánh giá phơi nhiễm và rủi ro sức khỏe của PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí

a) PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

Phơi nhiễm qua hít thở: PAHs là nhóm hợp chất hữu cơ bán bay hơi, hình thành chủ yếu từ quá trình đốt cháy không hoàn toàn các vật liệu hữu cơ như than đá, dầu mỏ, gỗ và nhiên liệu động cơ. Trong không khí, PAHs tồn tại dưới dạng pha khí và bám trên các hạt bụi mịn (PM_{2.5}, PM₁₀), tạo điều kiện dễ dàng xâm nhập vào hệ hô hấp của con người. Một nghiên cứu tại Trung Quốc cho thấy phơi nhiễm qua hít thở là con đường chính dẫn đến rủi ro ung thư phổi do PAHs, đặc biệt là benzo[a]pyrene (BaP). Một nghiên cứu tại Trung Quốc cho thấy phơi nhiễm qua hít thở là con đường chính dẫn đến rủi ro ung thư phổi do PAHs, đặc biệt là benzo[a]pyrene (BaP)” (Wang và cs, 2012) được công bố trên tạp chí Environmental Science & Technology. Nghiên cứu này đã đánh giá rủi ro ung thư phổi do phơi nhiễm qua hít thở các hợp chất PAHs, bao gồm benzo[a]pyrene (BaP), tại khu vực xử lý rác thải điện tử và khu vực đô thị ở miền Nam Trung Quốc. Kết quả cho thấy phơi nhiễm qua hít thở là con đường chính dẫn đến rủi ro ung thư phổi do PAHs, đặc biệt là BaP. Cụ thể, số ca ung thư phổi vượt mức do phơi nhiễm PAHs qua hít thở dao động từ 15,1 đến 1.198 ca trên một triệu người trong khu vực xử lý rác thải điện tử và từ 9,3 đến 737 ca trên một triệu người trong khu vực đô thị. Ngoài ra, một nghiên cứu khác của Zhang và cs (2009) đã sử dụng mô hình khí quyển để ước tính nồng độ PAHs trong không khí và đánh giá rủi ro ung thư phổi do phơi nhiễm qua hít thở tại Trung Quốc. Kết quả cho thấy tỷ lệ mắc ung thư phổi do phơi nhiễm PAHs qua hít thở là khoảng 1,6% trong tổng số ca ung thư phổi tại Trung Quốc (Zhang và cs, 2009).

Những nghiên cứu này nhấn mạnh tầm quan trọng của việc kiểm soát ô nhiễm không khí và giảm thiểu phơi nhiễm PAHs, đặc biệt là qua đường hô hấp, để bảo vệ sức khỏe cộng đồng

Phơi nhiễm qua da: PAHs có thể bám vào bụi và bề mặt da, đặc biệt ở những người làm việc trong môi trường công nghiệp hoặc sống gần các nguồn phát thải. Một

số nghiên cứu tại Trung Quốc đã chỉ ra rằng phơi nhiễm qua da với các hợp chất hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) có thể chiếm tỷ lệ đáng kể trong tổng phơi nhiễm và, trong một số trường hợp, chỉ số rủi ro ung thư suốt đời (ILCR) qua da có thể cao hơn so với phơi nhiễm qua hít thở.

Ví dụ, một nghiên cứu tại thành phố Hohhot cho thấy rằng phơi nhiễm qua da là con đường chính dẫn đến rủi ro ung thư do PAHs, đặc biệt trong bối cảnh ô nhiễm không khí nghiêm trọng. Nghiên cứu này sử dụng mô hình ILCR kết hợp với phân tích nguồn phát thải, cho thấy rằng ILCR qua da vượt ngưỡng rủi ro cao (1×10^{-4}) ở hầu hết các nhóm dân số, ngoại trừ trẻ em nam. Các nguồn phát thải chính bao gồm đốt than, khí thải công nghiệp và giao thông (Ji và cs, 2025).

Ngoài ra, một nghiên cứu tại thành phố Harbin đã đánh giá ILCR đối với ba con đường phơi nhiễm: hít thở, ăn uống và tiếp xúc qua da. Kết quả cho thấy ILCR qua da và ăn uống cao hơn nhiều so với qua hít thở, đặc biệt trong môi trường bụi đường phố và đất. ILCR qua hít thở chỉ ở mức 10^{-10} đến 10^{-11} , trong khi ILCR qua da và ăn uống cao hơn từ 4 đến 5 lần (Li và cs, 2023).

Một nghiên cứu khác tại các thành phố Bắc Kinh, Trịnh Châu và Tân Hương đã sử dụng mô hình ICRP và hệ số thẩm thấu da để đánh giá ILCR từ PAHs trong không khí. Kết quả cho thấy tại Tân Hương, ILCR qua da tương đương hoặc cao hơn so với qua hít thở, đặc biệt ở trẻ em và người lớn (Cao và cs, 2020).

Những phát hiện này nhấn mạnh tầm quan trọng của việc xem xét phơi nhiễm qua da trong đánh giá rủi ro sức khỏe do PAHs, đặc biệt trong các khu vực ô nhiễm không khí nghiêm trọng. Việc giảm thiểu tiếp xúc qua da, chẳng hạn như thông qua vệ sinh cá nhân và sử dụng thiết bị bảo hộ, có thể là biện pháp hiệu quả để giảm rủi ro sức khỏe liên quan đến PAHs.

Rủi ro sức khỏe: Nhiều hợp chất PAHs đã được chứng minh có độc tính cao, đặc biệt là benzo[a]pyrene (BaP), một chất được Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) và Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC) xếp vào nhóm 1 – chất gây ung thư cho người. Phơi nhiễm lâu dài với PAHs qua đường hô hấp có thể làm tăng nguy cơ

mắc ung thư phổi, ung thư vú, các bệnh về tim mạch, suy giảm chức năng phổi và hen suyễn, đặc biệt ở các nhóm dân số nhạy cảm như trẻ em, người già và phụ nữ mang thai, rối loạn nội tiết và ảnh hưởng phát triển thần kinh ở trẻ nhỏ (Fromme và cs, 2014). Phơi nhiễm với PAHs qua hô hấp là con đường chính dẫn đến rủi ro ung thư phổi. Một nghiên cứu tại Trung Quốc cho thấy giá trị Incremental Lifetime Cancer Risk (ILCR) do hít phải PAHs vượt mức an toàn, đặc biệt tại các khu vực đô thị có mật độ giao thông cao (Duan và cs, 2014). Ngoài ra, phơi nhiễm qua da cũng đóng vai trò quan trọng. Một nghiên cứu tại tỉnh Hà Bắc (Trung Quốc) chỉ ra rằng ILCR qua da có thể lớn hơn so với hít thở ở những khu vực có mức ô nhiễm cao (Chen và cs, 2016). Phơi nhiễm lâu dài với PAHs được chứng minh có thể gây tổn thương ADN, dẫn đến các bệnh ung thư như ung thư phổi, ung thư vú và ung thư bàng quang (WHO, 2016). Các nghiên cứu dịch tễ học tại Châu Âu và châu Á cũng chỉ ra mối liên hệ giữa PAHs và tăng nguy cơ ung thư vú, ung thư phổi và suy giảm chức năng hô hấp (Boström và cs, 2002; Gamboa-Loira và cs, 2022).

Các nghiên cứu dịch tễ học cũng chỉ ra mối liên hệ giữa PAHs và các bệnh không ung thư như giảm chức năng phổi, hen suyễn, viêm phế quản mạn tính, và bệnh tim mạch (Nwaozuzu và cs, 2021). Đặc biệt, trẻ em và phụ nữ mang thai là nhóm nhạy cảm hơn do khả năng hấp thụ cao và hệ miễn dịch chưa hoàn thiện.

b) PBDEs (polybrominated diphenyl ethers)

Phơi nhiễm qua hít thở: PBDEs là nhóm chất chống cháy thường được sử dụng trong nhựa, đồ điện tử, vật liệu xây dựng, dệt may và các sản phẩm gia dụng. Chúng có khả năng bay hơi hoặc bị mài mòn từ bề mặt sản phẩm, phát tán vào không khí, nơi chúng có thể hấp phụ vào bụi hoặc tồn tại ở pha khí trong nhà cũng như ngoài trời. Một nghiên cứu toàn cầu cho thấy phơi nhiễm qua hít thở và tiếp xúc qua da đều đóng góp đáng kể vào tổng phơi nhiễm PBDEs, với tỷ lệ đóng góp phụ thuộc vào loại hợp chất và điều kiện môi trường.

Mặc dù nồng độ PBDEs trong không khí ngoài trời thường thấp hơn PAHs, chúng có khả năng tích tụ sinh học và gây phơi nhiễm mạn tính. Một nghiên cứu ở

Hàng Châu (Trung Quốc) cho thấy mức phơi nhiễm PBDEs qua hít thở trong giao thông công cộng cao hơn so với khu dân cư, với BDE-209 là đồng phân chiếm ưu thế (Jin và cs, 2022). Phơi nhiễm qua hít thở được đánh giá là đáng kể trong các môi trường kín như văn phòng, lớp học và xe buýt.

Phơi nhiễm qua da: PBDEs có thể bám vào bụi và bề mặt da, đặc biệt ở những người làm việc trong môi trường công nghiệp hoặc sống gần các nguồn phát thải. Một nghiên cứu tại Hàn Quốc cho thấy phơi nhiễm qua da chiếm tỷ lệ lớn trong tổng phơi nhiễm PBDEs ở trẻ em. Nghiên cứu tại Mỹ cho thấy việc tiếp xúc da với bụi chứa PBDEs có thể góp phần không nhỏ vào tổng lượng phơi nhiễm, đặc biệt ở trẻ em có hành vi tiếp xúc tay-miệng thường xuyên (Stapleton và cs, 2008).

Rủi ro sức khỏe: Nghiên cứu đã chỉ ra rằng PBDEs là chất gây rối loạn nội tiết, ảnh hưởng đến chức năng tuyến giáp, phát triển hệ thần kinh và sinh sản. Các nghiên cứu dịch tễ học đã tìm thấy mối liên hệ giữa phơi nhiễm PBDEs và giảm chỉ số IQ ở trẻ nhỏ, tăng nguy cơ tăng động giảm chú ý (ADHD) và các vấn đề hành vi khác (Herbstman và cs, 2010). Một nghiên cứu tại thành phố Guiyu (Trung Quốc) cho thấy mức phơi nhiễm BDE-209 trong không khí vượt xa ngưỡng an toàn, với các rủi ro liên quan đến rối loạn nội tiết, chậm phát triển thần kinh ở trẻ em và tổn thương hệ thống sinh sản (Yang và cs, 2013). US EPA đã đánh giá một số đồng phân PBDEs có khả năng gây ung thư ở người.. Một số đồng phân như BDE-47, BDE-99 và BDE-209 được quan tâm đặc biệt do tính bền vững trong môi trường và khả năng tích tụ sinh học cao. IARC đã phân loại PBDEs vào nhóm 3 – không thể phân loại về khả năng gây ung thư cho người do thiếu bằng chứng rõ ràng.

Tác động sức khỏe không gây ung thư của PBDEs bao gồm: suy giảm chức năng tuyến giáp, giảm chỉ số IQ, rối loạn hành vi và tăng nguy cơ sinh non (Linares và cs, 2015). Dữ liệu dịch tễ học cũng cho thấy trẻ nhỏ có thể hấp thu PBDEs qua tiếp xúc với bụi không khí trong nhà nhiều hơn người lớn do đặc điểm hành vi (như bò, ngậm tay).

c) Phthalate

Phơi nhiễm qua hít thở: Phthalate là nhóm chất hóa dẻo được sử dụng phổ biến trong sản xuất nhựa PVC, vật liệu xây dựng, đồ chơi, mỹ phẩm, bao bì thực phẩm và sản phẩm tiêu dùng khác. Trong điều kiện sử dụng và thời tiết nhiệt đới như ở Việt Nam, các hợp chất phthalate có thể bay hơi và phát tán vào không khí, đặc biệt là các dạng có trọng lượng phân tử thấp như diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP) và di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP). Các nghiên cứu đã ghi nhận nồng độ phthalate cao trong không khí trong nhà và nơi làm việc, đặc biệt là DEHP và DBP, chủ yếu tồn tại ở pha hạt (PM_{2.5}). Một nghiên cứu tại Thượng Hải cho thấy hít thở là con đường phơi nhiễm chính, với ILCR đối với DEHP vượt mức chấp nhận được theo tiêu chuẩn của EPA (Chen và cs, 2014).

Phơi nhiễm qua da: Phthalate có thể hấp thụ qua da từ không khí trong nhà, đặc biệt là các hợp chất như DEP và DnBP. Nghiên cứu cho thấy phơi nhiễm qua da có thể đóng góp đáng kể vào tổng phơi nhiễm phthalate, đặc biệt khi tiếp xúc với không khí trong nhà có nồng độ cao. Một nghiên cứu tại Đức cho thấy tiếp xúc da đóng góp đáng kể vào tổng lượng phơi nhiễm phthalate, đặc biệt là DEP và DBP (Fromme và cs, 2013). Trẻ nhỏ và phụ nữ mang thai là nhóm dễ bị ảnh hưởng do đặc tính sinh lý và tần suất tiếp xúc cao.

Rủi ro sức khỏe: Một nghiên cứu gần đây của NYU Langone Health đã phát hiện rằng phơi nhiễm với DEHP có liên quan đến 356.238 ca tử vong do bệnh tim mạch trên toàn cầu vào năm 2018, đặc biệt ở nhóm tuổi 55–64. DEHP có thể gây viêm động mạch tim, tăng nguy cơ đau tim và đột quỵ. Ngoài ra, phthalates còn được biết đến là các chất gây rối loạn nội tiết, ảnh hưởng đến hormone sinh sản, chức năng sinh tinh và phát triển sinh dục ở nam giới. Một số nghiên cứu đã chỉ ra phthalate có thể gây giảm testosterone, ảnh hưởng đến phát triển thai nhi và tăng nguy cơ dị tật bẩm sinh (Swan và cs, 2005). Một số hợp chất như DEHP đã được xếp vào nhóm nghi ngờ gây ung thư cho người (IARC nhóm 2B). Một nghiên cứu tại Hà Nội (Vietnam) phát hiện nồng độ DEHP và DBP trong không khí trong nhà cao đáng kể, gây ra rủi ro sức khỏe lâu dài cho người dân, đặc biệt là phụ nữ và trẻ em (Anh và cs,

2020). Trên thế giới, Fromme và cs (2014) cho thấy giá trị ILCR do DEHP và BBP có thể vượt mức an toàn tại các không gian kín (Fromme và cs, 2014).

Các rủi ro sức khỏe không gây ung thư do phthalate bao gồm: rối loạn nội tiết, giảm khả năng sinh sản, dị tật thai nhi, ảnh hưởng tới phát triển hệ thần kinh ở trẻ nhỏ (Swan và cs, 2005; Atsdr, 2017). Nghiên cứu dịch tễ cũng phát hiện mối liên hệ giữa phthalate và tăng nguy cơ béo phì, tiểu đường loại 2 và bệnh hen suyễn.

Dưới đây là bảng tổng hợp rủi ro không gây ung thư qua hít thở đối với các nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí:

Nhóm chất	Hợp chất tiêu biểu	RfC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Nồng độ điển hình trong không khí đô thị ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	HQ (Hazard Quotient)	Ghi chú
PAHs	Naphthalene	3,0	5,20	1,73	Vượt RfC, ảnh hưởng hệ hô hấp & thần kinh
PBDEs	BDE-47	0,1	0,15	1,50	Gây rối loạn tuyến giáp, giảm phát triển thần kinh
Phthalate	DEHP	3,0	4,50	1,50	Gây rối loạn nội tiết, ảnh hưởng sinh sản

HQ > 1 cho thấy có rủi ro không gây ung thư đáng kể theo đánh giá của US EPA

Kết luận tổng quan: Các đối tượng nghiên cứu PAHs, PBDEs và phthalate là rất đáng quan tâm. Chúng có trong môi trường với hàm lượng khác nhau và gây ảnh hưởng tới sức khỏe con người. Trên thế giới, đã có nhiều nghiên cứu về sự phân bố của PAHs, PBDEs và phthalate trong môi trường đất, nước và không khí. Ở Việt Nam, đã có một số nghiên cứu về PAHs, PBDEs và phthalate riêng lẻ trong môi trường đất, nước và không khí. Tuy nhiên, các nghiên cứu mới tập trung tại một khu vực theo không gian rộng, các nghiên cứu theo chiều cao chưa tìm được công bố. Trong môi trường không khí đã có một số công bố về PAHs, PBDEs và phthalate

trong không khí trong nhà, không khí khu tái chế, không khí khu vực giao thông và trong pha bụi.

Có 2 phương pháp lấy mẫu PAHs, PBDEs và phthalate là hút chủ động và hấp phụ thụ động (PAS). Trong khi PAHs có thể phân tích trên máy sắc ký lỏng thì PBDEs và phthalate chủ yếu phân tích trên máy sắc ký khí. PBDEs có thể phân tích trên GC-ECD và GCMS thì phthalate chủ yếu chỉ phân tích trên GC-MS.

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Hai mươi bốn hợp chất PAHs, 7 hợp chất PBDEs và 10 hợp chất phthalate được phân tích trong các mẫu không khí xung quanh thu tại khu vực Hà Nội. Thông tin chi tiết các hợp chất nghiên cứu được chỉ ra ở Bảng 2.1.

Bảng 2.1. Các hợp chất PAHs, PBDEs và phthalate trong nghiên cứu

STT	Ký hiệu	Tên gọi	Công thức phân tử	Khối lượng mol phân tử (g/mol)
PAHs				
1	Ace	Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	154
2	Acy	Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	152
3	Ant	Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	178
4	BaA	Benzo(a)anthracene	C ₁₈ H ₁₂	228
5	BbF	Benzo(b)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252
6	BjF	Benzo(j)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252
7	BkF	Benzo(k)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252
8	BghiP	Benzo(g,h,i)perylene	C ₂₂ H ₁₂	276
9	BcP	Benzo(c)phenanthrene	C ₁₈ H ₁₂	228
10	BaP	Benzo[a]pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252
11	BeP	Benzo[e]pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252
12	Chr	Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	228
13	DahA	Dibenzo(a,h)anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278
14	DahP	Dibenzo[a,h]pyrene	C ₂₄ H ₁₄	302
15	DaiP	Dibenzo[a,i]pyrene	C ₂₄ H ₁₄	302
16	DalP	Dibenzo[a,l]pyrene	C ₂₄ H ₁₄	302
17	DaA	7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene	C ₂₀ H ₁₆	256
18	Flt	Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	202
19	Flu	Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	166
20	IcdP	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	C ₂₂ H ₁₂	276

STT	Ký hiệu	Tên gọi	Công thức phân tử	Khối lượng mol phân tử (g/mol)
21	McA	3-Methylcholanthrene	C ₂₁ H ₁₆	268
22	Nap	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128
23	Phe	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178
24	Pyr	Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202
PBDEs				
1	BDE 28	2,4,4'-Tribromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	406,895
2	BDE 47	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	485,79
3	BDE 99	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	564,7
4	BDE 104	2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	564,7
5	BDE 153	2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	643,6
6	BDE 154	2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	643,6
7	BDE 183	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	722,5
Phthalate				
1	DMP	Dimethyl phthalate	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194,18
2	DEP	Diethyl phthalate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222,24
3	DBP	Di- <i>n</i> -butyl phthalate	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	278,34
4	DiBP	Di-isobutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278,34
5	BzBP	Benzylbutyl phthalate	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312,37
6	DnHP	Di- <i>n</i> -hexyl phthalate	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334,45
7	DnOP	Di- <i>n</i> -octyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390,56
8	DPP	Dipropyl phthalate	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	250,29
9	DCHP	Dicyclohexyl phthalate	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	330,42
10	DEHP	Di-(2-ethyl)hexyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390,56

2.1.2. Phạm vi nghiên cứu

Các nguồn ô nhiễm chính của PAHs là từ các hoạt động đốt sinh khối, nhiên liệu hóa thạch, động cơ đốt trong, đun nấu gia đình, sản xuất nhựa đường, hắc ín và các nguồn khác. PBDEs được sử dụng chủ yếu làm chất chống cháy, trong vật liệu điện, điện tử, đồ nội thất, vật liệu xây dựng, phương tiện giao thông, bao bì vật liệu

bằng nhựa. Phthalate được sử dụng làm chất dẻo hóa có trong nhiều sản phẩm tiêu dùng và công nghiệp như vật liệu nhựa, đồ gia dụng nội thất, sản phẩm chăm sóc cá nhân, sản phẩm y tế bằng nhựa. Do đó, để đánh giá mức độ ô nhiễm và nguồn ô nhiễm của các nhóm chất này, mẫu không khí xung quanh được thu thập tại các địa điểm thuộc khu dân cư đông đúc và khu vực cạnh đường giao thông thuộc Hà Nội. Các địa điểm lấy mẫu bao gồm: khu vực trung tâm tại các điểm trong quận Ba Đình, Hai Bà Trưng; khu vực quận mới như Long Biên, Hoàng Mai, Thanh Xuân, Đông Anh, Bắc và Nam Từ Liêm. Các mẫu được lấy theo khu dân cư và khu vực cạnh đường giao thông để đánh giá phân bố PAHs, PBDEs và phthalate theo không gian rộng. Đánh giá phân bố PAHs, PBDEs và phthalate theo chiều cao được lấy tại tầng 1 và các tầng theo độ cao của tòa nhà chung cư The Pride là vị trí cạnh trục đường giao thông lớn đi vào trung tâm của Hà Nội. Thông tin cụ thể của mẫu không khí xung quanh và địa điểm thu mẫu được trình bày trong Bảng 2.2.

Bảng 2.2. Tổng hợp thông tin địa điểm và thời gian lấy mẫu

Khu vực	Vị trí lấy mẫu	Tọa độ	Ký hiệu	Thời gian lấy mẫu PAHs và PBDEs			Thời gian lấy mẫu phthalate
				Từ	Đến	Số ngày	
Lò Đúc (Khu dân cư)	38/28 Dốc Thọ Lão, Lò Đúc	105°51'27.2" E; 21°00'40.8"N	R3.1	16/5/2021-	06/6/2021	21	
			R3.2	05/12/2021	26/12/2021	21	
			R3.3	5/8/2022	26/8/2022	21	18/8/2022
			R3.4	3/12/2022	24/12/2022	21	04/01/2023
Kim Mã (Khu dân cư)	477/28/19 Kim Mã	105°48'48.6" E; 21°01'45.7"N	R4.1	16/5/2021	06/6/2021	21	
			R4.2	05/12/2021	26/12/2021	21	
			R4.3	5/8/2022	26/8/2022	21	19/8/2022
			R4.4	3/12/2022	24/12/2022	21	05/01/2023
Lĩnh Nam (Khu dân cư)	Nhà Tiến, 95/2 Nam Dư, Lĩnh Nam	105°53'18"; 20°59'05"N	R2.1	16/5/2021	06/6/2021	21	
			R2.2	05/12/2021	26/12/2021	21	
			R2.3	5/8/2022	26/8/2022	21	18/8/2022
			R2.4	3/12/2022	24/12/2022	21	04/01/2023
Long Biên (Khu dân cư)	154/25B Bắc Cầu, Ngọc Thụy, Long Biên	105°51'31.8" E; 21°04'05.8"N	R5.1	16/5/2021	06/6/2021	21	
			R5.2	05/12/2021	26/12/2021	21	
			R5.3	5/8/2022	26/8/2022	21	19/8/2022
			R5.4	3/12/2022	24/12/2022	21	05/01/2023

Hà Đông (Khu giao thông)	Tầng 1, Chung cư The Pride	105°45'25.6" E; 20°58'18.1"N	T1.1	16/5/2021	06/6/2021	21	
			T1.2	05/12/2021	26/12/2021	21	
			T1.3	5/8/2022	26/8/2022	21	16/8/2022
			T1.4	3/12/2022	24/12/2022	21	02/01/2023
	Tầng 8, Chung cư The Pride	105°45'25.6" E; 20°58'18.1"N	F8.1	16/5/2021	06/6/2021	21	
			F8.2	05/12/2021	26/12/2021	21	
			F8.3	5/8/2022	26/8/2022	21	16/8/2022
			F8.4	3/12/2022	24/12/2022	21	02/01/2023
	Tầng 15, Chung cư The Pride	105°45'25.6" E; 20°58'18.1"N	F15.1	16/5/2021	06/6/2021	21	
			F15.2	05/12/2021	26/12/2021	21	
			F15.3	5/8/2022	26/8/2022	21	
			F15.4	3/12/2022	24/12/2022	21	
	Tầng 27, Chung cư The Pride	105°45'25.6" E; 20°58'18.1"N	F27.1	16/5/2021	06/6/2021	21	
			F27.2	05/12/2021	26/12/2021	21	
			F27.3	5/8/2022	26/8/2022	21	17/8/2022
			F27.4	3/12/2022	24/12/2022	21	03/01/2023
	Tầng 37, Chung cư The Pride	105°45'25.6" E; 20°58'18.1"N	F37.1	16/5/2021	06/6/2021	21	
			F37.2	05/12/2021	26/12/2021	21	
			F37.3	5/8/2022	26/8/2022	21	17/8/2022
			F37.4	3/12/2022	24/12/2022	21	03/01/2023
Cổ Nhuế (Khu giao thông)	410 Cổ Nhuế	105°46'42.0" E; 21°04'09.7"N	T3.1	16/5/2021	06/6/2021	21	
			T3.2	05/12/2021	26/12/2021	21	
			T3.3	5/8/2022	26/8/2022	21	19/8/2022
			T3.4	3/12/2022	24/12/2022	21	05/01/2023
Nam Từ Liêm (Khu dân cư)	LK1-Q12, Lô LK-74, Bắc An Khánh	105°43'39"E; 21°00'59.3"N	R1.1	16/5/2021	05/6/2021	21	
			R1.2	05/12/2021	25/12/2021	20	
			R1.3	6/8/2022	27/8/2022	21	18/8/2022
			R1.4	3/12/2022	24/12/2022	21	04/01/2023
Nam Từ Liêm (Khu dân cư)	A1 Nguyễn Cư Thạch, Nam Từ Liêm	105°45'58.7" E; 21°02'12.1"N	R7	3/12/2022	24/12/2022	21	20/8/2022
Đông Anh (Khu dân cư)	Chung cư Intracom riverside, Vĩnh Ngọc, Đông Anh	105°49'41.1" E; 21°06'47.0"N	R6	3/12/2022	24/12/2022	21	

Đông Anh (Khu giao thông)	Nhà Vinh, Chợ Kim, Đông Anh	105°51'56.1" E; 21°10'41.1"N	T2.1	16/5/2021	06/6/2021	21	
			T2.2	05/12/2021	26/12/2021	21	
			T2.3	5/8/2022	26/8/2022	21	20/8/2022
			T2.4	3/12/2022	24/12/2022	21	06/01/2023

Trong đó: R: Mẫu khí lấy ở khu vực dân cư; T: Mẫu khí lấy ở khu vực giao thông;

F: Mẫu khí lấy theo độ cao

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp tổng quan tài liệu

Luận văn sử dụng phương pháp thu thập, kế thừa số liệu, dữ liệu từ các tài liệu trong nước và quốc tế liên quan đến hiện trạng, tính chất, độc tính, nguồn gốc phát sinh, sự lan truyền trong môi trường của các hợp chất nghiên cứu PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí. Tham khảo các phương pháp lấy mẫu, chiết tách, phân tích mẫu, tổng hợp số liệu điều tra, khảo sát và phân tích kết quả. Các mô hình đánh giá tương quan và xác định nguồn phát thải, các phương pháp đánh giá phơi nhiễm và rủi ro sức khỏe liên quan đến các hợp chất nghiên cứu.

2.2.2. Phương pháp thực nghiệm

- Đánh giá quy trình phân tích PAHs, PBDEs và phthalate bằng kỹ thuật GC-MS. Quá trình đánh giá bao gồm các nội dung sau:

+ Khảo sát, xây dựng đường chuẩn để định lượng PAHs, PBDEs và phthalate trên thiết bị GC-MS

+ Xác định giá trị giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp (MDL và MQL).

+ Xác định độ đúng (thông qua độ thu hồi) và độ lặp lại của phương pháp bằng cách phân tích mẫu thực tế và mẫu thực tế thêm chuẩn.

- Thu thập mẫu và phân tích hàm lượng của các nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh theo khu vực phân bố, theo mùa và theo độ cao tại Hà Nội.

+ Lấy mẫu theo mùa và theo không gian (theo chiều rộng và chiều cao) để phân tích PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh Hà Nội.

+ Phân tích hàm lượng PAHs, PBDEs và phthalate trong mẫu không khí xung quanh tại Hà Nội bằng phương pháp đã thẩm định.

2.2.3. Phương pháp tính toán và xử lý số liệu

Trong luận án này, định lượng các chất phân tích bằng phần mềm chuyên dụng của hãng Agilent, xử lý số liệu bằng cách sử dụng phân tích thống kê sử dụng Phần mềm thống kê Minitab 18® (Minitab LLC., State College, PA, USA) và Microsoft Excel (Microsoft Office 365). Phần mềm thống kê SPSS của IBM (phiên bản 23, IBM, Hoa Kỳ) và phân tích thành phần chính (PCA) cũng được sử dụng để phân tích thống kê.

2.2.4. Phương pháp chuyên gia

Các kết quả được tổng hợp, báo cáo tại hội thảo chuyên môn. Các góp ý được trao đổi, tổng hợp và chỉnh sửa để hoàn thiện báo cáo.

2.3. Thực nghiệm

2.3.1. Hoá chất, dụng cụ và thiết bị

2.3.1.1. Hóa chất

-Các dung môi: dichloromethane 99%, *n*-hexane 99%, acetone 99%, decane 99%, tinh khiết phân tích GC grade, của hãng Merck KGaA (Darmstadt, Germany).

- Các muối: NaCl tinh thể 99% tinh khiết phân tích, Merck KGaA (Darmstadt, Germany). Na₂SO₄ khan tinh khiết phân tích (Sanchun Chemical Co., Gyeonggi-Do, Korea). Na₂SO₄ được làm khô bằng cách nung ở ≤ 400 °C trong 4 giờ, để nguội trong bình hút ẩm và bảo quản trong chai thủy tinh có nắp teflon.

2-Fluorobiphenyl 0,2 mg/mL của Accustandard, Mỹ. Bảo quản ở nhiệt độ 2 - 8 °C, trong lọ thủy tinh tối màu. Hạn sử dụng theo nhà sản xuất.

Than hoạt tính kính cỡ 20-40 mesh, Sigma-Aldrich, Mỹ.

a) Các hóa chất phân tích PAHs:

- Dung dịch chuẩn PAHs: Chuẩn gốc PAHs là chuẩn Method 8270B-PAH Mix (M-8270-13-ASL) của hãng Accustandard có thể tích 2.0 mg/mL trong dung môi Dichloromethane:benzene (50:50). Chuẩn này được pha loãng 10 lần bằng dung môi dichloromethane:benzene (50:50) để bảo quản và sử dụng. Chuẩn làm việc của PAHs được pha nồng độ 10 mg/L trong *n*-hexane để sử dụng, được bảo quản 1 tháng.

Dung dịch chuẩn đồng hành gốc: Chuẩn gốc (ASM-182) của hãng Accustandard có thể tích là 1 mL pha trong dichloromethane:carbon disulfide (4:1) có nồng độ như sau: Acenaphthene-*d*10: 4 mg/mL, chrysene-*d*12: 4 mg/mL, 1,4-dichlorobenzene-*d*4: 4 mg/mL, naphthalene-*d*8: 4 mg/mL, perylene-*d*12: 4 mg/mL, phenanthrene-*d*10: 4 mg/mL. Dung dịch này được pha loãng 10 lần bằng dung dịch dichloromethane:carbon disulfide (4:1) để bảo quản (1 năm) và sử dụng.

Dung dịch chuẩn đồng hành làm việc: Pha dung dịch có nồng độ 25 µg/mL trong *n*-hexane để sử dụng, được bảo quản trong 1 tháng.

- Dung dịch nội chuẩn của PAHs: Sử dụng dung dịch chuẩn đồng hành Method 8270 – Internal Standard (M-625-09) của hãng Accustandard có thể tích là 1 mL pha trong Dichloromethane:Methanol (80:20) có nồng độ như sau: *p*-Terphenyl-*d*14: 500 µg/mL. Dung dịch chuẩn này được pha loãng 10 lần bằng dung dịch dichloromethane:methanol (80:20) để bảo quản (1 năm) và sử dụng.

Dung dịch nội chuẩn làm việc: Pha dung dịch nội chuẩn có nồng độ như sau: *p*-Terphenyl-*d*14: 10 µg/mL, trong dung môi *n*-hexane, được bảo quản trong 1 tháng.

b) Các hóa chất phân tích PBDEs:

- Chuẩn gốc PBDEs: là chuẩn PBDEs-mix 1 (DRE-A50000443TO) của hãng LGC có thể tích 100 mL với nồng độ là 5 µg/mL trong dung môi Toluene. Chuẩn này được sử dụng luôn và bảo quản trong 1 năm

- Chất chuẩn đồng hành của PBDEs: sử dụng hợp chất 2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl Ether 13C12, 5 µg/mL, hãng LGC Standard, Anh.

- Chất nội chuẩn 2,4,4'-Tribromodiphenyl Ether 13C12, 5 µg/mL, hãng LGC Standard, Anh.

c) Các hóa chất phân tích Phthalate

- Chuẩn gốc hỗn hợp phthalate gồm: Dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), dipropyl phthalate (DPP), diisobutyl phthalate (DiBP), benzyl butyl phthalate (BzBP), di-*n*-hexyl phthalate (DnHP), di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), di-*n*-octyl phthalate (DnOP), dicyclohexyl phthalate (DCHP) và di-*n*-butyl phthalate (DBP) với độ tinh khiết >98% của hãng Sigma-Aldrich (MO, Hoa kỳ).

- Bảy chất đồng hành deuteri (*d*₄-DMP, *d*₄-DEP, *d*₄-DPP, *d*₄-DiBP, *d*₄-DnHP, *d*₄-BzBP, và *d*₄-DEHP) với độ tinh khiết >99%, của hãng Dr. Ehrenstorfer (Đức), được sử dụng làm chất đồng hành.

- Chất chuẩn nội chuẩn gốc: Benzyl benzoate 100 µg/mL của Accustandard, Mỹ.

- Chất chuẩn đồng hành gốc: 2-Fluorobiphenyl 100 µg/mL của Accustandard, Mỹ.

- Cách pha dung dịch chuẩn chuẩn và chất đồng hành:

Dung dịch chuẩn phthalate nồng độ 1000 µg/mL: pha 10 mg chất chuẩn gốc với 10 mL *n*-hexane, thu được dung dịch phthalate chuẩn có nồng độ chính xác tính theo độ tinh khiết. Từ dung dịch chuẩn này, tiến hành pha loãng bằng *n*-hexane theo các tỷ lệ khác nhau để thu được các dung dịch phthalate chuẩn có nồng độ nhỏ hơn dùng trong nghiên cứu.

Dung dịch chất đồng hành và nội chuẩn có nồng độ 10 µg/mL: hút 1 mL chất đồng hành, nội chuẩn phthalate gốc rồi pha thành 10 mL sử dụng dung môi *n*-hexane.

Các dung dịch được ghi rõ nhãn mác và bảo quản ở -5°C trong tủ lạnh.

2.3.1.2. Thiết bị và dụng cụ

- Hệ thống sắc ký khí (GC7890B) kết nối với detector khối phổ (MS-5977B) của hãng Agilent Technologies, Hoa kỳ;
- Cột mao quản BD-5MS (30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm);
- Cột mao quản HP-5MS (30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm);
- Bơm tiêm Hamilton 10 µL vạch chia 0,2 µL; 100 µL vạch chia 1 µL;
- Hệ chiết Soxhlet, Berh, Đức;
- Hệ thống cất quay chân không Buchi R-210, Marshall Scientific, Thụy Sĩ
- Máy lắc Orbital Shaker-SSM1;

- Cân phân tích (độ chính xác 0,01mg);
- Bộ thổi khí nitrogen;
- Các dụng cụ thủy tinh thông thường và dụng cụ, vật liệu phụ trợ khác;
- Máy bơm hút tốc độ thấp (LP-7, A.P. Buck Inc, Orlando, FL, Hoa kỳ);
- Ống polyurethane foam (ORBO-1000 PUF có đường kính trong 2,2 cm và chiều dài 7,6 cm của hãng Supelco (Bellefonte, PA, Hoa kỳ);
- Đĩa xấp polyurethane (PUF) [14,0 cm (đường kính) x 1,35 cm (dày)] của Tisch Environmental, Cleves, OH, Hoa Kỳ.
- Ống thủy tinh (của hãng ACE glass, đường kính trong 2,2 cm và chiều dài 25 cm);
- Màng lọc thạch anh của hãng Whatman, kích thước lỗ 2,2 μ m và đường kính ngoài 32 mm);
- Hộp chứa màng lọc bằng teflon (hãng Supelco, PUF filter cartridge assembly).

2.3.2. Nghiên cứu phương pháp lấy mẫu không khí xung quanh

2.3.2.1. Phương pháp lấy mẫu không khí xung quanh để phân tích PAHs và PBDEs

PAHs và PBDEs trong không khí được lấy theo phương pháp hấp phụ thụ động (PAS) trên đĩa xấp polyurethane (PUF) [14,0 cm (đường kính) x 1,35 cm (dày)]. Trước khi lấy mẫu, đĩa PUF được làm sạch bằng cách siêu âm với axeton trong 30 phút và sau đó sấy khô ở 60°C trong tủ sấy trong 4 giờ. Đĩa PUF được đưa vào thiết bị PAS và treo ở vị trí cách tường khoảng 1,5 m. Năm mươi tám mẫu không khí xung quanh được thu thập từ 16 vị trí (trong đó 14 vị trí lấy 4 mẫu/vị trí gồm: 2 mẫu mùa khô và 2 mẫu mùa mưa; riêng 2 vị trí chỉ lấy được 1 đợt mùa khô) trong khu vực nội thành Hà Nội từ tháng 5 năm 2021 đến tháng 12 năm 2022 (Bảng 2.2). Các mẫu được thu thập trong khoảng thời gian 21 ngày. Sau khi thu thập, PUF được bọc trong lá nhôm, giữ trong hộp đá và chuyển đến phòng thí nghiệm. Mẫu được phân tích ngay hoặc bảo quản ở -20°C trong tủ đông không quá 15 ngày.

2.3.2.2. Phương pháp lấy mẫu phân tích không khí xung quanh để phân tích phthalate

Mẫu phthalate trong không khí được chia làm hai pha gồm: pha hạt và pha hơi. Các phthalate trong pha hạt được thu giữ trên một màng lọc bằng thạch anh, còn trong pha hơi được thu giữ trên hai ống polyurethane foam (PUF).



Hình 2.1. Dụng cụ thu mẫu không khí

Màng lọc thạch anh của hãng Whatman, kích thước lỗ $2,2\ \mu\text{m}$, đường kính ngoài $37\ \text{mm}$) được làm sạch bằng cách chiết lắc với $5\ \text{mL}$ hỗn hợp dichloromethane và n -hexane (tỷ lệ 3:2 về thể tích) và lắc trong 5 phút, lặp lại 3 lần (Hình 2.1.). Màng lọc sau khi đã chiết bằng dung môi được sấy ở 350°C trong 20 giờ, sau đó để ở 100°C cho đến khi sử dụng. Trước và sau khi thu mẫu, màng lọc thạch anh đã được cân (sử dụng cân phân tích, sai số $0,01\ \text{mg}$) nhằm xác định lượng hạt bụi thu được từ trong không khí. Hai ống polyurethane foam (PUF) (đường kính trong $2,2\ \text{cm}$ và chiều dài $7,6\ \text{cm}$) được làm sạch bằng cách chiết lắc với hỗn hợp dichloromethane và n -hexane (tỷ lệ 3:2 về thể tích), lần một sử dụng $100\ \text{mL}$ hỗn hợp dung môi và lần hai với $80\ \text{mL}$, mỗi lần lắc ở tốc độ 250 vòng/phút trong 20 phút.

Hệ thống thu mẫu không khí được ghép bởi hai ống PUF giữ trong một ống thủy tinh (đường kính trong $2,2\ \text{cm}$; chiều dài $25\ \text{cm}$) và màng lọc thạch anh chứa trong một hộp bằng Teflon gắn ở một đầu ống thủy tinh đã chứa hai ống PUF, đầu còn lại của ống thủy tinh nối với bơm hút mẫu không khí. Hệ thu mẫu

không khí đặt cách sàn cỡ 1m. Dòng không khí được hút qua màng lọc thạch anh và hai ống PUF nhờ một bơm tốc độ thấp với tốc độ dòng 4 lít/phút, trong khoảng thời gian 24 tiếng (qua đêm). Mỗi mẫu không khí (bao gồm cả PUF và màng lọc thạch anh) có tổng thể tích ở mỗi địa điểm là 5,76 m³ và được giữ ở -18°C.

2.3.3. Phương pháp xử lý mẫu không khí xung quanh để phân tích PAHs, PBDEs và phthalate

a) Xử lý mẫu để phân tích PAHs và PBDEs

Mẫu PAHs và PBDEs trong đĩa PUF được cuộn lại và đặt vào ống nhỏ (thimble), sau đó đặt vào thiết bị chiết Soxhlet. Thêm 10 gam Na₂SO₄ vào ống chiết. Thêm 250 ng chất chuẩn đồng hành (bao gồm acenaphthene-*d*10, phenanthrene-*d*10, 1,4-Dichlorobenzene-*d*4, perylene-*d*12 và 2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl Ether ¹³C12) vào mẫu. Quá trình chiết Soxhlet được thực hiện bằng cách sử dụng 350 mL hỗn hợp acetone:*n*-hexane (1/1; v/v) trong 16 giờ. Dung dịch chiết được cô đặc bằng hệ cất quay chân không đến khoảng 5 mL ở nhiệt độ 40°C. Bước làm sạch được thực hiện bằng cột nhồi chứa 10 gam silica gel và than hoạt tính (9/1; w/w). Các chất phân tích được rửa giải bằng 60 mL hỗn hợp *n*-hexane:DCM (3/1; v/v). Dung dịch rửa giải được làm bay hơi đến ~ 3 mL và chuyển vào ống thủy tinh. Thêm 100 ng chất nội chuẩn và 1 mL decane vào dung dịch, sau đó cô về thể tích 1 mL để phân tích PAHs và 0,1 mL để phân tích PBDEs dưới dòng khí nitơ nhẹ. Dung dịch cuối cùng được chuyển vào lọ (vial) để phân tích trên máy GC-MS.

b) Xử lý mẫu để phân tích Phthalate:

Chất phân tích trong pha hạt thu giữ trên màng lọc thạch anh, trước khi tiến hành chiết chất phân tích, 300 ng chất chuẩn đồng hành 2-Fluorobiphenyl được thêm vào mẫu. Mẫu được chiết với 5 mL hỗn hợp dichloromethane (DMC) và *n*-hexane (tỉ lệ 3:2 về thể tích) trong 5 phút. Quá trình chiết được lặp lại thêm hai lần. Toàn bộ phần dịch chiết được chuyển sang ống nghiệm nhỏ 15 mL và dịch chiết được làm bay hơi dung môi bằng dòng khí nitơ đến thể tích chính xác 1 mL để tiến hành phân tích sắc ký.

Chất trong pha hơi thu giữ trên hai ống polyurethane foam (PUF): 300 ng chất đồng hành 2-Fluorobiphenyl được thêm vào 2 ống PUF. Tiến hành chiết lần một với 100 mL hỗn hợp DCM và *n*-hexane (tỉ lệ 3:2 về thể tích) và lần 2 với 80 mL hỗn hợp dung môi trên. Mỗi lần chiết, mẫu đều được lắc trên máy Orbital Shaker-SSM1 với tốc độ 250 vòng/phút trong 20 phút. Toàn bộ dịch chiết được cô quay chân không đến khoảng 10 mL, rồi chuyển sang lọ thủy tinh (15 mL), thêm chất nội chuẩn và làm bay hơi dung môi bằng khí nitơ đến thể tích chính xác 1 mL. Cuối cùng, chuyển dịch đã cô đặc sang lọ 1,5 mL để tiến hành phân tích trên thiết bị GC-MS.

2.3.4. Nghiên cứu đánh giá quy trình phân tích PAHs, PBDEs và phthalate trong mẫu không khí xung quanh bằng kỹ thuật GC-MS

Quy trình phân tích PAHs, PBDEs và phthalate trong mẫu không khí xung quanh trên GC-MS được đánh giá trên cơ sở các điều kiện phân tích như sau:

a) Các điều kiện phân tích PAHs và PBDEs trên thiết bị GC-MS:

Máy sắc ký khí (GC) Agilent Technologies 8890B kết nối với phổ khối 5977C (MS) đã được sử dụng để phân tích PAHs và PBDEs. Việc phân tách 24 PAHs được thực hiện bằng cột mao quản HP-5MS-UI (Agilent, Santa Clara, CA, USA; 5% diphenyl 95% dimethylpolysiloxane, độ dày màng 30 m x 0,25 mm id x 0,25 μ m). Điều kiện phân tích sắc ký tương tự như điều kiện được mô tả trước đó (Thang và cs, 2020; Hoang và cs, 2023) với một số sửa đổi nhỏ. Nhiệt độ của công bơm mẫu và nguồn ion được đặt tương ứng ở mức 300 °C và 230 °C. Khối phổ MS được đặt ở chế độ SIM (quét các ion đã chọn) với mảnh định lượng (m/z 1) và mảnh khẳng định (m/z 2) (Bảng 2.3 và 2.4). Nhiệt độ lò cột: ban đầu là 60 °C (giữ 1 phút) sau đó tăng 10 °C/phút lên 320 °C và giữ thêm 5 phút nữa để làm sạch cột. Khí mang là helium có độ tinh khiết trên 99,99%, tốc độ dòng 1,0 mL/phút. Thể tích tiêm mẫu là 1 μ L với chế độ không chia dòng.

b) Các điều kiện phân tích phthalate trên GC-MS:

Do các hợp chất nhóm phthalate có nhiệt độ sôi khá cao nên trong phần khảo sát chương trình nhiệt độ đã đề ở mức thấp (45 °C) và mức cao (80 °C). Chương trình nhiệt độ của buồng cột được thay đổi và khảo sát với các chương trình nhiệt độ như sau:

Với nhiệt độ injector: 250 °C

- Chương trình 1: để nhiệt độ ban đầu của cột từ 45 °C, giữ trong 2 phút. Sau đó, tăng đến 210 °C với tốc độ 15 °C/phút, rồi tăng đến 270 °C với tốc độ 8 °C/phút và tiếp tục tăng đến 310 °C với tốc độ 30 °C/phút. Cuối cùng giữ ở 310 °C trong 25 phút.

- Chương trình 2: để nhiệt độ ban đầu của cột từ 80 °C, giữ 1 phút. Sau đó tăng đến 180 °C với tốc độ 12 °C/phút, giữ 1 phút. Tiếp tục tăng lên 230 °C với tốc độ 6 °C/phút và tăng lên 270 °C với tốc độ 8 °C/phút, giữ 2 phút. Sau cùng là tăng lên 300 °C với tốc độ 30 °C/phút, giữ 12 phút.

Mảnh phổ và thời gian lưu các chất;

Bảng 2.3. Thông tin mảnh phổ khi phân tích PAHs, PBDEs và phthalate

TT	PAHs	Thời gian lưu	Mz1	Mz2
1	Ace	18,43	153	154
2	Acy	17,70	152	151
3	Ant	24,19	178	179
4	BaA	34,23	228	229
5	BbF	38,13	252	253
6	BjF	38,27	252	253
7	BkF	38,33	252	253
8	BghiP	43,36	276	138
9	BcP	33,47	228	227
10	BaP	39,23	252	250
11	BeP	39,08	252	253
12	Chr	34,38	228	229
13	DahA	42,79	278	139
14	DahP	46,48	302	303
15	DaiP	47,87	302	303
16	DalP	48,09	302	151
17	DaA	38,33	256	241

TT	PAHs	Thời gian lưu	Mz1	Mz2
18	Flt	28,66	202	203
19	Flu	20,38	166	165
20	IcdP	42,67	276	138
21	McA	40,56	268	266
22	Nap	11,75	128	219
23	Phe	24,03	178	179
24	Pyr	29,48	202	203
Chất nội chuẩn và chuẩn đồng hành				
1	Acenaphthene- <i>d</i> 10	18,31	162	164
2	1,4-Dichlorobenzene- <i>d</i> 4	7,52	150	152
3	Perylene- <i>d</i> 12	39,43	264	260
4	Phenanthrene- <i>d</i> 10	23,95	188	189
5	p-Terphenyl- <i>d</i> 14	30,48	244	245

TT	<i>PBDEs</i>		Thời gian lưu	Mz1	Mz2
1	BDE	2,4,4'-Tribromodiphenyl ether	11,02	248	246
2	BDE	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	12,29	326	486
3	BDE	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl	13,23	406	404
4	BDE	2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl	13,48	406	404
5	BDE	2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl	14,19	484	482
6	BDE	2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl	14,54	484	482
7	BDE	2,2',3,4,4',5',6-	15,72	562	564
Chất nội chuẩn và chuẩn đồng hành					
1	IS	2,4,4'-Tribromodiphenyl Ether- ¹³ C ₁₂	7,70	248	246
2	SS	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl	15,45	562	564

TT	<i>Phthalate</i>		Thời gian lưu	Mz1	Mz2
1	DMP	Dimethyl phthalate	5,64	163	77

TT	<i>PBDEs</i>		Thời gian lưu	Mz1	Mz2
2	DEP	Diethyl phthalate	6,50	149	177
3	DBP	Di- <i>n</i> -butyl phthalate	8,02	149	150,
4	DiBP	Di-isobutyl phthalate	8,49	149	57
5	BzBP	Benzylbutyl phthalate	10,78	149	91, 206
6	DnHP	Di- <i>n</i> -hexyl phthalate	10,66	149	43, 279
7	DnOP	Di- <i>n</i> -octyl phthalate	13,75	149	279
8	DPP	Dipropyl phthalate	9,49	149	150
9	DCHP	Dicyclohexyl phthalate	12,06	149	167
10	DEHP	Di-(2-ethyl)hexyl phthalate	12,15	149	167,
Chất nội chuẩn và chuẩn đồng hành					
1	IS	Benzyl benzoate	7,70	105	91
2	SS	2-Fluorobiphenyl	15,45	172	171

2.3.4.1. Khảo sát khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn

Chuẩn bị dãy chuẩn của các chất có nồng độ của PAHs, PBDEs và phthalate tương ứng như sau:

- PAHs: 500 ng/mL, 250 ng/mL, 100 ng/mL, 50 ng/mL, 25 ng/mL, 10 ng/mL, 5 ng/mL, 1 ng/mL;

- PBDEs: 500 ng/mL, 250 ng/mL, 100 ng/mL, 50 ng/mL, 25 ng/mL, 10 ng/mL, 5 ng/mL, 1 ng/mL;

- Phthalate: 500 ng/mL, 250 ng/mL, 100 ng/mL, 50 ng/mL, 25 ng/mL, 10 ng/mL, 5 ng/mL, 1 ng/mL.

2.3.4.2. Xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp

Trong phân tích sắc ký, để xác định giới hạn phát hiện, định lượng của thiết bị và phương pháp (IDL, MLD và IQL, MQL) được xác định theo EPA 821-R-16-006 (Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 2), nghiên cứu này đã xác định IDL, IQL của thiết bị đối với các chỉ tiêu phân tích trên thiết bị sắc ký khí như sau:

Đối với IDL: bơm các chất chuẩn với nồng độ thấp lặp lại 7 lần ($t_{(n-1, 0.99)} = 3,143$), (đối với PAHs là 0,05 ng/mL; đối với PBDEs từ 0,01 ng/mL; đối với phthalate từ 0,1 ng/mL). Mẫu được bơm với thể tích 1 μ L, Tính độ lệch chuẩn SD của 7 lần phân tích từ đó tính IDL, IQL như sau:

$$IDL = 3,143 \times SD \quad (2.1)$$

$$IQL = 3,143 \times IDL \quad (2.2)$$

Đối với giới hạn phát hiện và định lượng của phương pháp thì lặp lại phân tích 7 lần mẫu thực thêm chuẩn ở nồng độ thấp nhất của đường chuẩn. Tính độ sai lệch chuẩn SD của 7 lần phân tích lặp lại. Giới hạn phát hiện và định lượng của phương pháp được xác định như sau:

$$MDL = 3,143 \times SD \quad (2.3)$$

$$MQL = 3,143 \times MDL \quad (2.4)$$

2.3.4.3. Đánh giá độ lặp lại và độ thu hồi của phương pháp

- *Độ thu hồi:*

Mẫu thực được thêm chuẩn với nồng độ xác định rồi tiến hành phân tích. Độ thu hồi (%) được tính toán dựa trên lượng (hoặc nồng độ) của mẫu thêm trừ đi lượng (hoặc nồng độ) có trong sẵn trong mẫu ban đầu và chia cho lượng (hoặc nồng độ) thêm vào. Kết quả xác định độ thu hồi đều được so sánh với các quy định của các tổ chức quốc tế chẳng hạn Hội đồng châu Âu (EU) và Hiệp hội các nhà hóa phân tích chính thức (Association of Official Analytical Chemists: AOAC). Các tiêu chuẩn của hội đồng châu Âu và theo tiêu chuẩn của AOAC được chỉ ra ở Bảng PL 12.1 và Bảng PL 12.2.

- *Độ lặp lại:* Độ lặp lại của các kết quả được đo dưới điều kiện: cùng phương pháp, cùng vật liệu thử nghiệm, cùng phòng thí nghiệm, cùng người thực hiện trong khoảng thời gian ngắn và tiến hành tính các giá trị thống kê như:

+ Độ lệch chuẩn (Standard Deviation – SD).

+ Độ lệch chuẩn tương đối (Relative Standard Deviation – RSD) hay hệ số biến thiên (Coefficient of variation – CV).

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.5)$$

$$RSD\% = CV\% = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 \quad (2.6)$$

Trong đó: SD: độ lệch chuẩn; n: số lần thí nghiệm; x_i : Giá trị tính được của lần thử nghiệm thứ “ i ”; $\bar{x}$: Giá trị trung bình của các lần thử nghiệm; RSD%: Độ lệch chuẩn tương đối; CV%: Hệ số biến thiên.

Sau khi tính toán các giá trị thống kê, có thể tham khảo tiêu chuẩn của AOAC về độ lặp lại tối đa chấp nhận đối với các nồng độ khác nhau (Bảng PL 12.3).

d) Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng:

Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng (QA/QC) được thực hiện bằng cách thực hiện mẫu trắng trong phòng thí nghiệm, mẫu trắng và thu hồi các tiêu chuẩn thay thế. Mẫu trắng trong phòng thí nghiệm và mẫu trắng được chuẩn bị và phân tích theo cách tương tự như mẫu ban đầu. PAHs, PBDEs và phthalate không được phát hiện trong tất cả các mẫu trắng (ngoại trừ naphtalene được phát hiện từ mức không phát hiện đến 25 ng/mẫu). Đường chuẩn là tuyến tính trên phạm vi nồng độ 1–500 ng/mL (với mức chuẩn nội là 100 ng/mL) đối với từng chất. Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) được xác định ở điểm thấp nhất trong đường chuẩn với tỷ lệ tín hiệu mẫu trên tín hiệu nhiễu nền là 3 ($S/N \approx 3$), dựa trên thể tích không khí trung bình được thu thập ($\sim 70 \text{ m}^3$ với PAHs), ($\sim 5,76 \text{ m}^3$ với phthalate) và ($\sim 150 \text{ m}^3$ với PBDEs), và thể tích dung dịch cô đặc cuối cùng (1 mL cho PAHs và phthalate và 0,1 mL đối với PBDEs). Giới hạn định lượng của phương pháp $MQL \approx 3 * MDL$. Độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành được kiểm soát trong mẫu trắng và mẫu thực.

2.3.5. Tính toán nồng độ và xử lý số liệu

Theo các nghiên cứu trước đây, nồng độ PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí được báo cáo là lượng PAHs, PBDEs và phthalate (ng/mẫu) được hấp thụ bởi ống PUF (Cheng và cs, 2013) hoặc nồng độ (ng / m^3) PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí dựa trên lượng hợp chất được hấp thụ bởi PUF chia cho tổng thể tích

không khí. Ở đó, tổng thể tích không khí được xác định dựa trên khoảng thời gian treo máy lấy mẫu không khí thụ động/chủ động nhân với tốc độ dòng khí đi qua PUF (số liệu PUF-PAS được hiệu chỉnh bằng máy lấy mẫu không khí thể tích lớn): 3,5 m³/ngày (Choi và cs, 2012; Quoc Anh và cs, 2019; Hoang và cs, 2023), 4 m³/ngày (Tuduri và cs, 2006) hoặc 5 m³/ngày (Harner và cs, 2013). Trong nghiên cứu này, nồng độ PAHs, PBDEs được báo cáo trong các mẫu không khí xung quanh được tính toán dựa trên thời gian lấy mẫu (Bảng 2.2) và tốc độ lấy mẫu 3,5 m³/ngày đã được báo cáo bởi Anh và cộng sự (Quoc Anh và cs, 2019; Hoang và cs, 2023).

Trong luận án này, việc xử lý số liệu được thực hiện bằng mềm thống kê Minitab 18® (Minitab LLC., State College, PA, USA) và Microsoft Excel (Microsoft Office 365). Mức ý nghĩa thống kê được đặt ở $p < 0,05$. Giá trị bằng một nửa MQL được sử dụng trong phân tích thống kê đối với các nồng độ dưới MQL. Phần mềm thống kê SPSS của IBM (phiên bản 23, Tập đoàn IBM, Hoa Kỳ) và phân tích thành phần chính (PCA) cũng được sử dụng để phân tích thống kê, bao gồm việc xác định các nguồn phát thải tiềm năng của các nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate (Thang và cs, 2019; Anh và cs, 2020; Hoang và cs, 2023).

2.3.6. Phân tích xác định PAHs, PBDEs và phthalate trong mẫu không khí xung quanh thu thập được tại Hà Nội

Nồng độ chất phân tích (C_{do} – ppb) dựa theo đường chuẩn tỷ lệ diện tích mẫu/diện tích nội chuẩn và nồng độ chất chuẩn. Tính toán hàm lượng chất phân tích trong mẫu khí: Từ nồng độ trong dung dịch mẫu (C_{do} – ppb), thể tích dung dịch mẫu cuối cùng trước khi phân tích trên GC-MS (V_{dm} – mL) và thể tích mẫu khí đã lấy để phân tích (V_k – m³) ta có công thức tính hàm lượng các chất trong không khí (C_k – ng/m³) như sau:

$$C_k = (C_{do} \times V_{dm}) / V_k \text{ (ng/m}^3\text{)} \quad (2.7)$$

2.3.7. Nghiên cứu đánh giá mối tương quan và xác định nguồn phát thải của PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh thu thập tại Hà Nội

Hiện nay, các phương pháp được sử dụng phổ biến để đánh giá mối tương quan và dự đoán nguồn gốc phát thải của PAHs, PBDEs và phthalate tại khu vực quan

trắc gồm: 1) Phương pháp phân tích thành phần chính (Principal components analysis - PCA); 2) phương pháp tỉ lệ của một số đồng phân PAHs; 3) Phương pháp tính độ tuổi của PAHs và 4) Ứng dụng mô hình nguồn tiếp nhận, sự dịch chuyển của các khối không khí trong khí quyển để dự đoán khối không khí đem chất ô nhiễm từ đâu đến vị trí quan trắc. Trong khuôn khổ của nghiên cứu này, phương pháp phân tích PCA và phân tích tỷ lệ đồng phân của PAHs sẽ được áp dụng.

2.3.8. Đánh giá rủi ro phơi nhiễm PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh qua các con đường phơi nhiễm

2.3.8.1. Ước tính lượng phơi nhiễm hàng ngày thông qua các con đường phơi nhiễm

Trong nghiên cứu này, liều phơi nhiễm PAHs, PBDEs và phthalate qua đường hô hấp được ước tính cho người lớn và trẻ em dựa trên nồng độ PAHs, PBDEs và phthalate đo được trong không khí, tốc độ hít phải và trọng lượng cơ thể bằng cách sử dụng công thức (2.8).

$$EED = \frac{C_{air} \cdot R}{Bw} \quad (2.8)$$

Trong đó EED là liều phơi nhiễm ước tính (ng[pg]/kg-bw/d). C_{air} là nồng độ đo được của PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí (ng[pg]/m³). R là tốc độ hít vào: 10,1 m³/ngày đối với người lớn và 6 m³/ngày đối với trẻ em (US EPA, 2011). Bw là trọng lượng cơ thể: 60 kg đối với người lớn và 15 kg đối với trẻ em (Tran và cs, 2017; WHO, 2018; Anh và cs, 2020).

Phơi nhiễm qua da

$$ILCR_{dermal} = \frac{C \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED \times CSF}{BW \times AT} \quad (2.9)$$

Trong đó:

- **C**: Nồng độ PAHs trong không khí (chuyển đổi về BaP-equivalent, ng/m³ hay mg/m³)
- **SA**: Diện tích da tiếp xúc (cm²/ngày)
- **AF**: Hệ số bám dính trên da (mg/cm²/ngày)
- **ABS**: Hệ số hấp thụ qua da (không thứ nguyên, thường 0,13 đối với PAHs)
- **EF**: Tần suất tiếp xúc (ngày/năm)

- **ED**: Thời gian phơi nhiễm (năm)
- **BW**: Trọng lượng cơ thể (kg)
- **AT**: Thời gian trung bình cho rủi ro ung thư = 70 năm $\times$ 365 ngày = 25.550 ngày
- **CSF**: Hệ số gây ung thư qua da của BaP (mg/kg/ngày)⁻¹ (giá trị chuẩn USEPA: khoảng 3,85 (mg/kg/ngày)⁻¹)

2.3.8.2. Đánh giá rủi ro không gây ung thư và gây ung thư suốt đời

Để tính độc tính, dựa vào hệ số độc tương đương (TEF) của từng chất để tính tổng độc tính thông qua nồng độ tương đương (B[a]P_{eq}). Thông thường B[a]P_{eq} được sử dụng làm chỉ số cho toàn bộ khả năng gây ung thư của PAH và ước tính mức phơi nhiễm nguy cơ đối với PAH theo Tổ chức Y tế Thế giới (WHO). Giá trị B[a]P_{eq} được tính bằng cách nhân từng nồng độ PAH với TEF của nó (Nisbet and LaGoy, 1992) theo phương trình sau (2.10):

$$\Sigma B[a]P_{eq} = 0.001(Nap + Acy + Ace + Flu + Ant + Flt + Pyr + Phe + Chr) + 0.01(IcdP + BghiP) + 0.1(BaA + BkF + BbF) + BaP + DahA \quad (2.10)$$

Để xác định nguy cơ ung thư vượt mức trong suốt cuộc đời (LECR) đối với các chất gây ung thư tiếp xúc với PAH qua đường hô hấp, ECR được tính bằng cách nhân giá trị của B[a]P_{eq} (ng/m³) với hệ số rủi ro URB[a]P của WHO (URB[a]P = 8,7 $\times 10^{-5}$).

$$ECR = \Sigma B[a]P_{eq} \times URB[a]P \quad (2.11)$$

URB[a]P (hệ số rủi ro) là số người có nguy cơ phát triển ung thư do hít phải ở nồng độ tương đương B[a]P là 1 ng/m³ trong suốt cuộc đời 70 năm.

Đã có nhiều nghiên cứu công bố về mức độ rủi ro phơi nhiễm PAHs, PBDEs và phthalate qua con đường hít thở không khí. Công thức ước lượng mức độ phơi nhiễm của PAHs, PBDEs và phthalate qua con đường hít thở không khí được ước lượng dựa theo công thức (2.12) như sau:

$$DI = \frac{C \cdot f}{24 \cdot M} \quad (2.12)$$

Trong đó: DI (daily intakes): mức độ phơi nhiễm trung bình (ng/kg-bw/giờ)

C: tổng nồng độ phthalate tìm thấy trong mẫu không khí (ng/m^3)

f: tốc độ hít thở không khí trung bình ($\text{m}^3/24$ giờ)

M: khối lượng cơ thể (kg)

Theo Việt Nam bách khoa tri thức (2014), trọng lượng trung bình (bw) của người Việt Nam được áp dụng như sau: trẻ sơ sinh (6-12 tháng): 8 kg, trẻ mẫu giáo (1-5 tuổi): 15 kg, nhi đồng (6-11 tuổi): 25 kg, thiếu niên (12-18 tuổi): 48 kg và người trưởng thành (≥ 19 tuổi): 66 kg. Tốc độ hít thở trung bình đối với trẻ sơ sinh là 4,5 $\text{m}^3/\text{ngày}$, mẫu giáo là 7,0 $\text{m}^3/\text{ngày}$, nhi đồng là 10 $\text{m}^3/\text{ngày}$, thiếu niên và người trưởng thành là 13,5 $\text{m}^3/\text{ngày}$.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả chuẩn hóa quy trình phân tích PAHs, PBDEs và phthalate trong mẫu không khí xung quanh bằng kỹ thuật GC-MS

3.1.1. Khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn

Bom hỗn hợp các chất chuẩn có nồng độ từ cao đến thấp vào thiết bị GC/MS. Lập mối tương quan giữa nồng độ chất và tín hiệu thu được để có phương trình đường chuẩn. Trong phương pháp này, khoảng nồng độ tuyến tính của các PAHs, PBDEs và phthalate được xác định từ giới hạn định lượng đến điểm nồng độ lớn nhất của đường chuẩn và khoảng đo từ 1 ng/mL đến 500 ng/mL. Phương trình đường chuẩn của nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate được biểu diễn ở Bảng 3.1 dưới đây.

Bảng 3.1. Phương trình đường chuẩn của nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate

Nhóm chất	Phương trình đường chuẩn	Hệ số tương quan
PAHs		
Nap	$y = 155,59x + 1958,6$	$R^2 = 0,9998$
Acy	$y = 86,314x + 122,77$	$R^2 = 0,9996$
Ace	$y = 129x - 192,78$	$R^2 = 0,9996$
Flu	$y = 102,94x - 13,049$	$R^2 = 0,9990$
Phe	$y = 112,01x + 5585,1$	$R^2 = 0,9987$
Ant	$y = 73,815x + 101,25$	$R^2 = 0,9991$
Flt	$y = 89,134x + 756,69$	$R^2 = 0,9983$
Pyr	$y = 94,969x - 240,76$	$R^2 = 0,9954$
BaA	$y = 67,43x - 829,19$	$R^2 = 0,9982$
Chr	$y = 40,03x - 535,24$	$R^2 = 0,9954$
BbF	$y = 92,805x - 2094,3$	$R^2 = 0,9974$
BkF	$y = 107,54x - 2005,2$	$R^2 = 0,9976$
BaP	$y = 107,89x - 2204,7$	$R^2 = 0,9964$
IcdP	$y = 107,4x - 1919,7$	$R^2 = 0,9979$

Nhóm chất	Phương trình đường chuẩn	Hệ số tương quan
DahA	$y = 17,084x - 251,97$	$R^2 = 0,9985$
BghiP	$y = 43,513x - 559,97$	$R^2 = 0,9989$
PBDEs		
BDE 28	$y = 47,588x + 63,788$	$R^2 = 0,9995$
BDE 47	$y = 29,703x + 114,01$	$R^2 = 0,9944$
BDE 99	$y = 12,854x - 33,007$	$R^2 = 0,9984$
BDE 104	$y = 11,384x - 31,645$	$R^2 = 0,9971$
BDE 153	$y = 5,7169x - 28,089$	$R^2 = 0,9939$
BDE 154	$y = 4,0296x - 24,965$	$R^2 = 0,9954$
BDE 183	$y = 28,765x - 77,763$	$R^2 = 0,995$
Phthalate		
DMP	$y = 254,62x - 766,04$	$R^2 = 0,9942$
DEP	$y = 208,53x - 498,08$	$R^2 = 0,9939$
DPP	$y = 168,18x - 422,83$	$R^2 = 0,9993$
DiBP	$y = 200,62x - 266,99$	$R^2 = 0,9955$
DBP	$y = 210,76x + 198,85$	$R^2 = 0,9970$
DnHP	$y = 100,88x - 67,433$	$R^2 = 0,9979$
BzBP	$y = 51,935x - 39,927$	$R^2 = 0,9980$
DCHP	$y = 84,89x - 60,669$	$R^2 = 0,9984$
DEHP	$y = 56,278x + 3052,6$	$R^2 = 0,9961$
DnOP	$y = 50,579x - 31,285$	$R^2 = 0,9986$

Từ bảng trên ta có thể thấy tất cả các phương trình đường chuẩn của các phthalate đều có hệ số hồi quy tuyến tính (R^2) lớn hơn 0,999. Từ đó, có thể thấy máy có độ nhạy và độ lặp lại tốt và đạt điều kiện để phân tích cũng như tính toán kết quả.

3.1.2. Giới hạn phát hiện và định lượng của phương pháp

Để xác định giới hạn phát hiện và định lượng của phương pháp, dung dịch thêm chuẩn vào nền mẫu không khí xung quanh với nồng độ (đối với PAHs là 0,05

ng/mL; đối với PBDEs từ 0,01 ng/mL; đối với phthalate từ 0,1 ng/mL) của các chất được bơm vào thiết bị trên điều kiện sắc ký đã lựa chọn ở trên: với thể tích bơm 1 μ L, với chế độ bơm không chia dòng. Giới hạn phát hiện và định lượng của phương pháp được xác định như trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. Giá trị MDL, MQL của PAHs, PBDEs và phthalate

Chất	MDL (ng/m³)	MQL (ng/m³)
PAHs		
Nap	0,066	0,198
Acy	0,051	0,153
Ace	0,009	0,027
Flu	0,048	0,144
Phe	0,014	0,042
Ant	0,038	0,114
Flt	0,033	0,099
Pyr	0,017	0,051
BaA	0,041	0,123
Chr	0,063	0,189
BbF	0,110	0,330
BkF	0,104	0,312
BaP	0,048	0,144
IcdP	0,041	0,123
DahA	0,075	0,225
BghiP	0,027	0,081
PBDEs		
BDE 28	3	10
BDE 47	3	8
BDE 99	4	12
BDE 104	7	21
BDE 153	5	15
BDE 154	7	19
BDE 183	10	29
Phthalate		

Chất	MDL (ng/m ³)	MLQ (ng/m ³)
DMP	0,10	0,30
DEP	0,08	0,25
DPP	0,08	0,25
DiBP	0,08	0,25
DBP	0,10	0,30
DnHP	0,20	0,60
BzBP	0,30	1,00
DCHP	0,25	0,80
DEHP	0,10	0,30
DnOP	0,15	0,50

Kết quả khảo sát chỉ ra rằng, giá trị MDL của phương pháp đối với PAHs nằm trong khoảng 0,009-0,110 ng/m³, PBDEs nằm trong khoảng 3-10 pg/m³ và phthalate từ 0,08-0,30 ng/m³. Giá trị MLQ của phương pháp đối với PAHs nằm trong khoảng 0,027-0,330 ng/m³, PBDEs nằm trong khoảng 8-29 pg/m³ và phthalate từ 0,25-1,00 ng/m³. Nhìn chung, với các giá trị này đều đáp ứng yêu cầu định lượng PAHs, PBDEs và phthalate trong các mẫu môi trường không khí xung quanh.

3.1.3. Độ lặp lại và thu hồi của phương pháp phân tích

Nghiên cứu của luận án đã tiến hành thêm chất PAHs, PBDEs và phthalate đã được chuẩn bị vào nền mẫu trắng ở cả pha hạt (trên màng lọc thạch anh) và pha hơi (trên PUF), tiến hành xử lý mẫu như mục 2.3.3, mỗi mức nồng độ đều được tiến hành lặp lại 7 lần, kết quả độ thu hồi và độ lặp lại trung bình khi phân tích được chỉ ra ở Bảng 3.3.

Bảng 3.3. Độ thu hồi, độ lặp lại trung bình của PAHs, PBDEs và phthalate

Chất	Độ thu hồi R (%)	Độ lặp lại RSD (%)
PAHs		
Nap	114	10,8
Acy	93,6	6,6
Ace	97,0	9,2
Flu	109	6,7
Phe	99,6	8,3

Chất	Độ thu hồi R (%)	Độ lặp lại RSD (%)
Ant	105	9,4
Flt	99,5	9,2
Pyr	85,3	9,5
BaA	80,4	10,6
Chr	84,9	9,5
BbF	86,9	8,8
BkF	87,8	8,9
BaP	90,3	11,9
IcdP	89,4	6,2
DahA	84,3	7,9
BghiP	83,5	9,6
PBDEs		
BDE 28	106	14,4
BDE 47	101	10,9
BDE 99	101	10,2
BDE 104	101	10,9
BDE 153	92,0	13,0
BDE 154	87,2	11,7
BDE 183	80,6	13,3
Phthalate		
DMP	101	10,4
DEP	103	3,5
DPP	101	9,8
DiBP	102	6,9
DBP	102	9,6
DnHP	99,1	9,2
BzBP	102	6,8
DCHP	99,3	6,3
DEHP	102	5,4
DnOP	109	10,6

Qua kết quả thu được cho thấy, PAHs, PBDEs và phthalate cho hiệu suất thu hồi dao động từ 80,6% đến 114% đạt theo yêu cầu của AOAC (40-120%) . Và độ lặp lại dao động từ 3,5% đến 14,4% đạt theo yêu cầu của AOAC (RSD <30%) .

3.2. Phân bố của PAHs và PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh tại Hà Nội

3.2.1. Phân bố của PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh theo mùa

3.2.1.1. Phân bố PAHs trong không khí xung quanh theo mùa

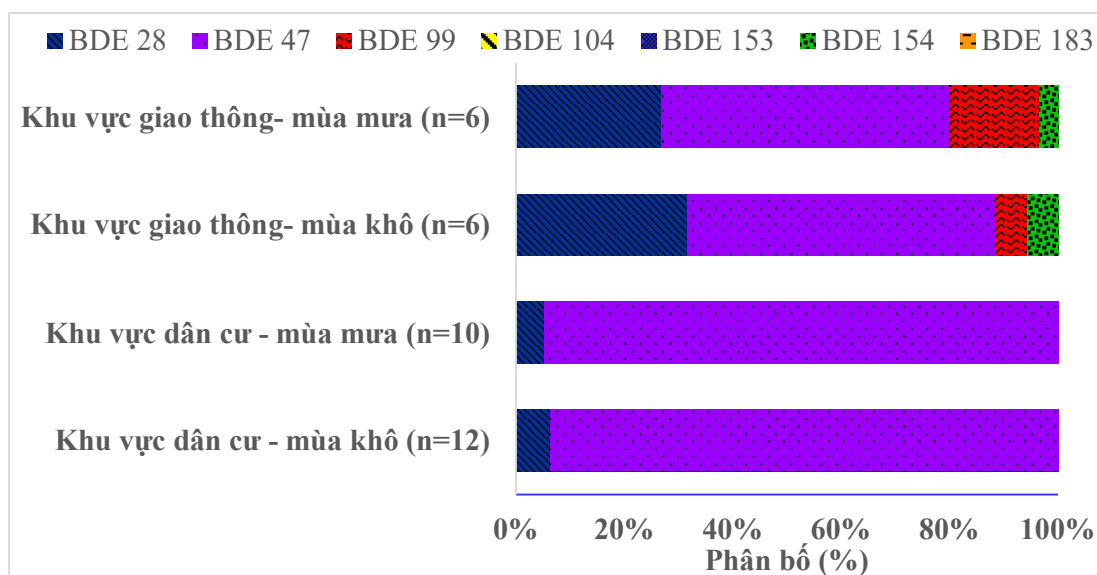
Nồng độ trung bình/trung bình (phạm vi) (ng/m^3) của PAH trong không khí theo từng mùa của các khu vực được thể hiện trong Bảng 3.6. Sự biến đổi theo mùa của PAH được thể hiện trong Hình 3.3. Trong các mẫu tại các khu dân cư, nồng độ PAH trong mùa khô cao hơn mùa mưa khoảng 26%, tuy nhiên sự khác biệt này ở các vị trí gần đường không rõ ràng. Nồng độ PAH dao động rõ rệt vào mùa khô với trung bình và nồng độ đỉnh cao hơn do khí thải phương tiện giao thông và đốt nhiên liệu hóa thạch. Trong mùa mưa, sự dao động về nồng độ PAHs thường bị chi phối bởi gió và mưa thường xuyên, giúp rửa sạch các chất ô nhiễm này khỏi không khí xung quanh. Nồng độ PAHs trong không khí xung quanh thường giảm khi tốc độ gió tăng và tần suất mưa (Mantis và cs, 2005). Nồng độ PAH thấp hơn trong mùa mưa có thể là do không sử dụng nhiên liệu hóa thạch để sưởi ấm, hiệu ứng rửa trôi và có thể do hiệu ứng quang hóa thấp hơn. Nồng độ PAH theo mùa tại Hà Nội được so sánh với kết quả tại Alexandria, Ai Cập (Khairy and Lohmann, 2013). Kết quả tương tự là mùa khô cao hơn. Tổng nồng độ PAHs trung bình đạt 156 ng/m^3 tại khu dân cư và 282 ng/m^3 tại khu vực giao thông trong mùa mưa, trong khi đó vào mùa khô lần lượt đạt 157 ng/m^3 và 313 ng/m^3 . Dữ liệu này tương tự với dữ liệu của Bi và cs. (Bi và cs, 2020) được báo cáo vào mùa thu và mùa đông tại một khu công nghiệp (235 ng/m^3), ở Thường Châu, một thành phố lớn ở vùng đồng bằng sông Dương Tử của Trung Quốc (Bi và cs, 2020).

3.2.1.2. Phân bố PBDEs trong không khí xung quanh theo mùa

Nồng độ trung bình/trung vị (dao động) (ng/m^3) của PBDEs trong các mẫu không khí xung quanh trong mỗi mùa của các khu vực được thể hiện trong Bảng 3.4. và Hình 3.1. Tổng nồng độ PBDEs trong không khí trong mùa khô (trung bình/trung vị: 47/45 và dao động trong khoảng: 25–84 pg/m^3) cao hơn đáng kể so với mùa mưa (trung bình/trung vị: 37/37 và dao động trong khoảng: 16–75 pg/m^3). Ngược lại, khu vực giao thông mức PBDEs trong mùa khô (trung bình / trung vị: 153/132 và dao động trong khoảng: 73–287 pg/m^3) tương tự như trong mùa mưa (trung bình / trung vị: 155/137 và dao động trong khoảng: 66–278 pg/m^3). Hiệu ứng rửa trôi (washout effect) trong mùa mưa là một trong những nguyên nhân chính gây nên sự khác biệt rõ rệt về nồng độ PBDEs giữa hai mùa. Trong mùa mưa, các hạt bụi mang PBDEs bị loại bỏ khỏi khí quyển thông qua quá trình lắng ướt (wet deposition) và rửa trôi bởi mưa, làm giảm đáng kể hàm lượng PBDEs trong pha khí và pha hạt của không khí. Ngược lại, trong mùa khô, sự tích lũy các hợp chất kỵ nước và bền vững như PBDEs có xu hướng tăng cao, do ít mưa, điều kiện phát tán kém và hoạt động đốt nhiên liệu sinh hoạt hoặc rác thải gia tăng (Harner và cộng sự, 2006; Jaward và cộng sự, 2005; Zhang và cộng sự, 2011).

Một số nghiên cứu cho thấy nồng độ PBDEs trong mùa khô có thể cao hơn 1,5–3 lần so với mùa mưa tại các khu vực đô thị châu Á, bao gồm Bắc Kinh, Bangkok và TP. Hồ Chí Minh, do hiệu ứng tích lũy theo mùa và sự giảm rửa trôi khí quyển (Chen và cộng sự, 2013; Wang và cộng sự, 2019). Ngoài ra, nhiệt độ và bức xạ mặt trời cũng ảnh hưởng đến sự tái phát thải (re-emission) của PBDEs từ các bề mặt như đất, bụi, và vật liệu nhựa ra không khí — góp phần làm tăng nồng độ trong mùa khô.

Nhìn chung, kết quả từ nghiên cứu này tương tự như PAHs, sự khác biệt của PBDEs trong khu dân cư khá rõ theo mùa nhưng khu vực giao thông có sự phát thải trực tiếp của các phương tiện thì sự khác biệt theo mùa là không lớn.



Hình 3.1. Phân bố PBDEs theo mùa trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội (các giá trị trong ngoặc đơn đề cập đến số lượng mẫu được phân tích)

Bảng 3.4. Nồng độ PBDEs trong khí xung quanh theo mùa (Trung bình/trung vị (khoảng dao động) (pg/m³))

PBDEs	Khu vực dân cư		Khu vực giao thông	
	Mùa khô (n=20)	Mùa mưa (n=18)	Mùa khô (n=6)	Mùa mưa (n=6)
BDE 28	3/n.d.(n.d.-24)	n.d./n.d.(n.d.-21)	48/42(29-93)	42/32(26-99)
BDE 47	44/44(25-73)	35/36(16-54)	87/84(44-133)	82/72(40-124)
BDE 99	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)	9/n.d.(n.d.-54)	26/n.d.(n.d.-123)
BDE 104	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)
BDE 153	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)
BDE 154	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)	n.d./n.d.(n.d.-36)	n.d./n.d.(n.d.-31)
BDE 183	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)	n.d./n.d.(n.d.-n.d.)
ΣPBDEs	47/45(25-84)	37/47(16-75)	153/132(73-287)	155/137(66-278)
n.d.: không phát hiện				

3.2.1.3. Phân bố Phthalate trong không khí xung quanh theo mùa

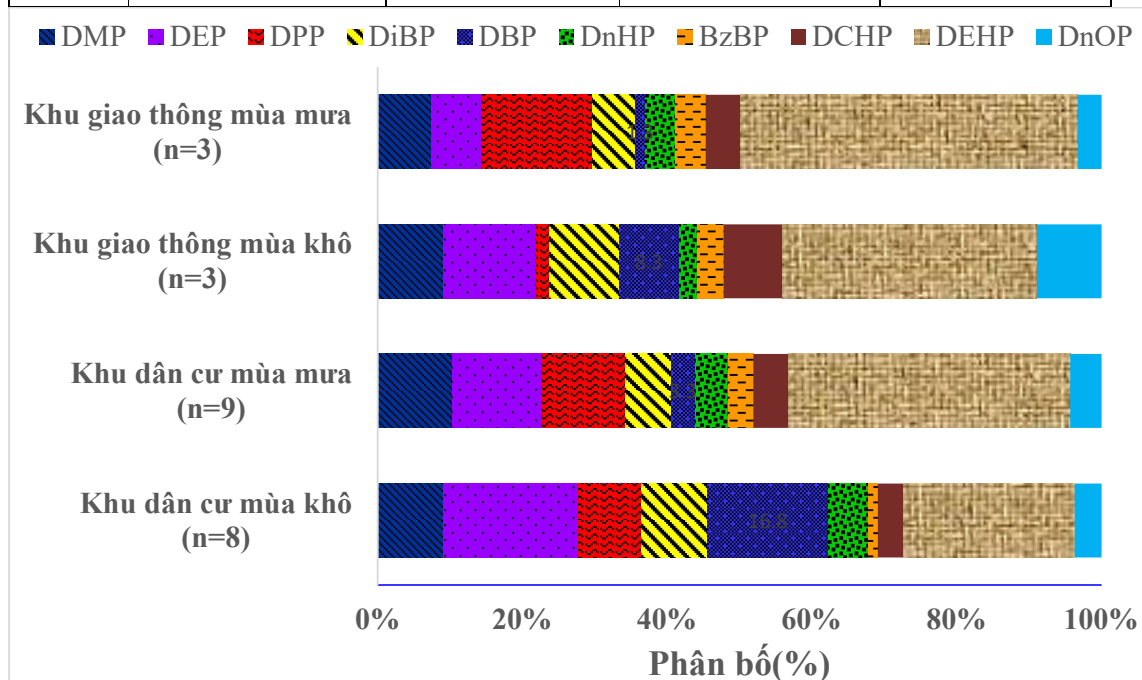
Kết quả trong bảng 3.5 thể hiện nồng độ trung bình/trung vị (khoảng giao động) (ng/m^3) của phthalate trong không khí xung quanh theo từng mùa của các khu vực của Hà Nội. Sự biến đổi theo mùa của phthalate được thể hiện trong Hình 3.2, 3.6 và 3.9. Trong các mẫu tại các khu dân cư, nồng độ phthalate trong mùa khô cao hơn mùa mưa khoảng 3,7 lần, sự khác biệt này ở các vị trí gần đường là 4,2 lần. Trong mùa mưa, sự dao động về nồng độ phthalate thường bị chi phối bởi gió và mưa thường xuyên, giúp rửa sạch các chất ô nhiễm này khỏi không khí xung quanh. Nồng độ phthalate trong không khí xung quanh thường giảm khi tốc độ gió tăng và tần suất mưa (Mantis và cs, 2005) và đặc biệt phthalate bị phân hủy bởi ánh sáng, mùa mưa ánh sáng nhiều làm phân hủy phthalate nhanh hơn nên nồng độ của chúng trong không khí bị suy giảm khá nhanh. Kết quả phân tích hàm lượng phthalate ban ngày thường nhỏ hơn ban đêm khoảng 50%. Hình 3.2 cho thấy một số chất bị phân hủy nhanh trong mùa mưa nên tỷ trọng bị suy giảm mạnh trong mùa mưa như DEP, trong khi một số chất bay hơi kém thì tỷ trọng lại giảm mạnh trong mùa khô như DEHP.

Nhìn chung nồng độ phthalate trong không khí thay đổi tương đối lớn theo mùa, so với các nhóm chất PAHs và PBDEs. Một trong những nguyên nhân có thể là do tính chất của các chất phthalate dễ tan trong nước, dễ phân hủy bởi ánh sáng và kém bền hơn so với PBDEs, nên sẽ có xu hướng bị rửa trôi và phát tán hơn trong mùa mưa.

Bảng 3.5. Nồng độ PAEs trong khí xung quanh Hà Nội theo mùa (Trung bình/trung vị (khoảng dao động) (ng/m^3))

	Khu vực dân cư		Khu vực giao thông	
	<i>Mùa khô (n=8)</i>	<i>Mùa mưa (n=9)</i>	<i>Mùa khô (n=3)</i>	<i>Mùa mưa (n=3)</i>
DMP	22,1/14,2 (0,1-62,1)	6,7/6,0 (1,5-17,0)	40,7/32,5 (0,1-89,5)	7,9/8,7 (4,9-10,0)
DEP	44,8/34,2 (n.d.-125)	8,0/6,9 (1,6-21,3)	57,5/61,5 (n.d.-111,0)	7,2/7,9 (4,5-9,1)
DPP	21,1/23,6 (n.d.-38,8)	7,5/5,2 (n.d.-34,8)	8,2/n.d. (n.d.-24,5)	16,2/8,1 (0,7-39,9)
DiBP	22,2/16,8 (n.d.-78,8)	4,2/3,6 (n.d.-10,3)	43,2/48,5 (12,5-68,5)	6,3/7,4 (4,0-7,4)
DBP	40,7/30,2 (0,1-111,0)	2,1/1,6 (n.d.-5,2)	37,4/0,1 (0,1-112,0)	1,4/1,3 (1,0-1,8)

DnHP	13,3/6,4 (0,2-38,5)	3,0/2,3 (n.d.-8,0)	11,0/14,2 (2,3-16,6)	4,5/5,4 (2,5-5,5)
BzBP	3,0/0,1 (0,1-10,2)	2,3/2,3 (n.d.-7,5)	16,5/21,5 (0,1-27,9)	4,3/5,2 (2,5-5,3)
DCHP	8,5/4,3 (0,1-34,5)	3,2/2,5 (n.d.-8,2)	36,6/38,8 (21,5-49,8)	5,1/5,8 (2,9-6,5)
DEHP	57,3/51,5 (26,5-124)	25,3/21,2 (15,1-45,4)	157,6/205 (45,8-222)	49,1/42,6 (34,0-70,6)
DnOP	9,0/7,7 (0,1-25,9)	2,8/2,1 (n.d.-5,9)	40,1/11,2 (0,1-109,0)	3,4/4,9 (n.d.-5,4)
$\Sigma 10\text{PAEs}$	41,9/209,8 (178,2-355,6)	5,1/56,2 (36,0-115,3)	48,8/466,6 (393,0-486,9)	05,3/91,6 (91,2-133,1)



Hình 3.2. Phân bố phthalate theo mùa trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội (các giá trị trong ngoặc đơn đề cập đến số lượng mẫu được phân tích)

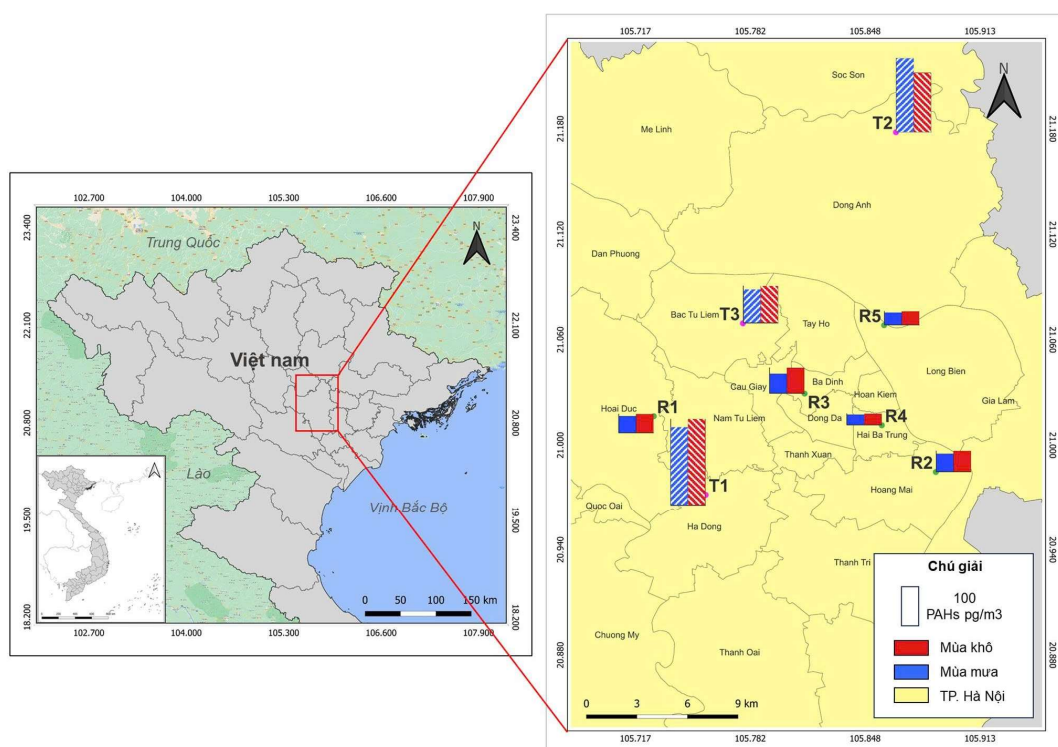
3.2.2. Phân bố của PAHs và PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh Hà Nội theo khu vực địa lý

3.2.2.1. Phân bố PAHs trong không khí xung quanh Hà Nội theo khu vực địa lý

Các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực nội thành Hà Nội từ năm 2021 đến năm 2022. Tổng nồng độ 16 PAHs trong các mẫu không khí xung quanh dao động từ 45,0 đến 451 ng/m³ (trung bình: 166 ng/m³) (Bảng 3.6 và Hình 3.3), cao hơn rất nhiều so với tổng nồng độ của 18 PAHs trong các mẫu không khí thu thập từ khu tái chế chất thải điện tử ở Bắc Giang, Việt Nam (dao động: 30–

55 ng/m³) (Hoang và cs, 2023) hoặc tổng nồng độ 14 PAHs trong pha khí của khu vực Thành phố Hồ Chí Minh (khoảng: 9,53–31,5 ng/m³) (Thi Hien To và cs, 2019). Nồng độ PAHs trong các nghiên cứu này tương tự trong mẫu PM_{2.5} tại các tuyến đường có mật độ giao thông cao trong nội đô Hà nội (trung bình: 290 ng/m²; khoảng: 140–460 ng/m³) (Trung và cs, 2021).

Tổng nồng độ trung bình của PAHs trong các mẫu không khí xung quanh thu thập từ các khu vực giao thông theo mùa khô và mùa mưa cao hơn lần lượt là 1,99 và 1,81 lần so với khu dân cư. Các kết quả so sánh trên cho thấy khu vực mật độ giao thông cao là nguồn ô nhiễm đáng kể của PAHs.

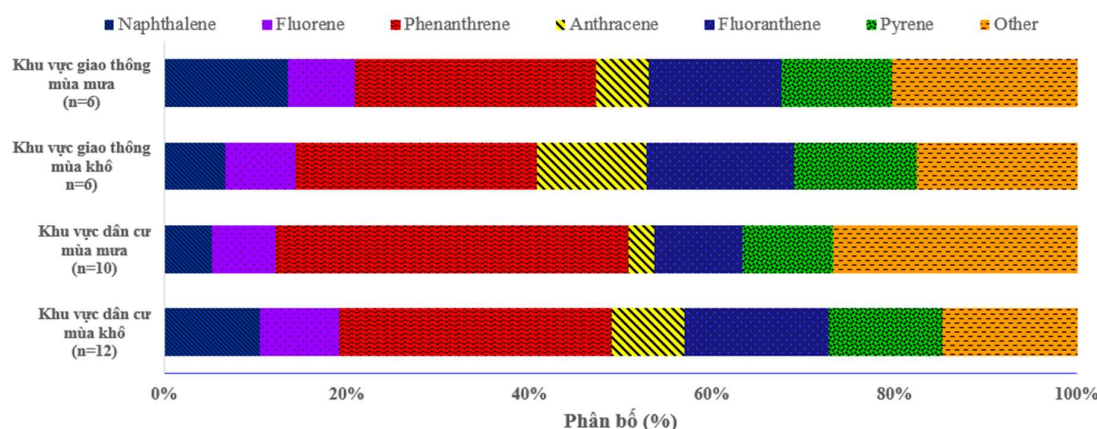


Hình 3.3. Mức PAHs trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội

**Bảng 3.6. Nồng độ PAHs trong khí xung quanh Hà Nội theo mùa
Trung bình/trung vị (khoảng dao động) (ng/m³)**

PAHs	Khu vực dân cư		Khu vực giao thông	
	<i>Mùa khô (n=20)</i>	<i>Mùa mưa (n=18)</i>	<i>Mùa khô (n=6)</i>	<i>Mùa mưa (n=6)</i>
Nap	12,8/4,87 (n.d.-63,1)	15,8/4,05 (n.d.-142)	23,9/21,8 (1,64-48,2)	38,2/17,0 (2,59-142)
Acy	2,75/2,59 (n.d.-936)	3,13/1,97 (n.d.-12,6)	5,99/3,93 (0,766-13,4)	7,11/7,01 (0,990-12,6)
Ace	1,47/1,41 (0,696-2,88)	1,42/1,34 (n.d.-5,57)	2,89/1,71 (1,16-6,17)	2,73/1,81 (1,41-5,57)
Flu	12,0/10,9 (3,28-26,6)	10,1/7,34 (2,97-35,2)	23,2/20,8 (13,5-39,0)	20,5/17,1 (9,61-35,2)
Phe	41,1/31,7 (18,1-99,0)	48,5/37,6 (17,8-103)	80,0/70,9 (34,9-158)	74,8/81,7 (40,6-103)
Ant	18,5/10,8 (0,441-83,5)	8,16/3,39 (1,17-36,28)	36,1/29,8 (12,4-83,5)	15,9/13,4 (5,76-36,3)
Flu	22,2/16,7 (6,03-71,6)	19,2/12,0 (2,94-77,0)	48,7/52,4 (15,7-84,9)	41,3/36,7 (17,0-77,0)
Pyr	18,6/12,2 (3,98-54,1)	16,4/11,5 (4,29-61,8)	40,6/45,2 (11,0-81,5)	34,1/33,7 (12,8-61,8)
BaA	5,56/3,15 (1,22-26,0)	4,72/2,92 (1,20-16,7)	8,59/5,54 (2,14-20,2)	7,05/6,11 (2,96-13,2)
Chr	3,91/2,80 (0,940-10,9)	3,53/2,73 (n.d.-17,1)	8,61/9,13 (4,68-10,9)	7,62/5,86 (4,29-17,1)
BbF	6,47/5,06 (n.d.-16,1)	7,49/6,32 (2,83-19,7)	12,0/10,6 (6,04-19,8)	9,66/8,09 (5,80-15,3)
BkF	7,88/6,18 (0,210-22,7)	5,99/3,95 (n.d.-22,0)	14,7/17 (3,67-23,5)	10,7/10,4 (n.d.-22,0)
BaP	0,050/n.d. (n.d.-1,11)	n.d.	n.d.	n.d.
IcdP	2,25/n.d. (n.d.-45,9)	9,89/n.d. (n.d.-50,6)	7,65/n.d. (n.d.-45,9)	12,1/n.d. (n.d.-459)
DahA	0,244/n.d. (n.d.-5,36)	2,16/n.d. (n.d.-34,4)	n.d.	n.d.
BghiP	0,197/n.d. (n.d.-4,33)	n.d.	n.d.	n.d.
Total (16 PAHs)	157/130 (50,2-369)	156/116 (45,0-378)	313/313 (211-451)	282/268 (197-378)
<i>n.d. : không phát hiện</i>				

PAHs là chất bán bay hơi và nó tồn tại trong cả pha hạt (do ngưng tụ và hấp phụ) và pha hơi (Chen và cs, 2016). Tại các khu vực giao thông, PAHs bị bao bọc bởi các hạt, các hạt nặng hơn đọng lại trên đường và một số PAHs vẫn còn bay hơi trong không khí. Các hạt lơ lửng (TSP) trong không khí khu vực giao thông và đất tại một điểm giao thông ở Hà Nội (một thành phố xe máy điển hình ở Việt Nam) có nồng độ trung bình của tổng 10 PAHs trong mẫu bụi dao động từ 3,40 đến 43,7 ng/g (Pham và cs, 2015). Giao thông được coi là nguyên nhân gây ra hàm lượng PAH cao trong không khí. Một báo cáo trước đây là xác định 16 PAHs trong bụi đường nằm trong khoảng 1400–4700 ng/g (trung bình là: 1700) (Quoc Anh và cs, 2019). Trong hình 3.4, phenanthrene có nồng độ cao nhất trong các PAHs và chiếm 30,4% tổng lượng PAHs, tổng nồng độ của 4 chất phổ biến nhất (phenanthrene, anthracene, fluoranthene và pyrene) chiếm 62,7%. Anthracene có nồng độ đặc biệt thấp ở cả khu dân cư và giao thông trong mùa mưa do khả năng hòa tan của anthracene trong nước tăng khi nhiệt độ tăng (0,022 mg/L ở 0°C, 0,044 mg/L ở 25°C và 0,29 mg/L ở 50°C) (Dohányosová và cs, 2003; Koproch và cs, 2019). Vào mùa mưa, nhiệt độ cao và mưa nhiều, anthracene dễ hòa tan trong nước mà không phát tán vào không khí.



Hình 3.4. Phân bố PAHs theo mùa trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội

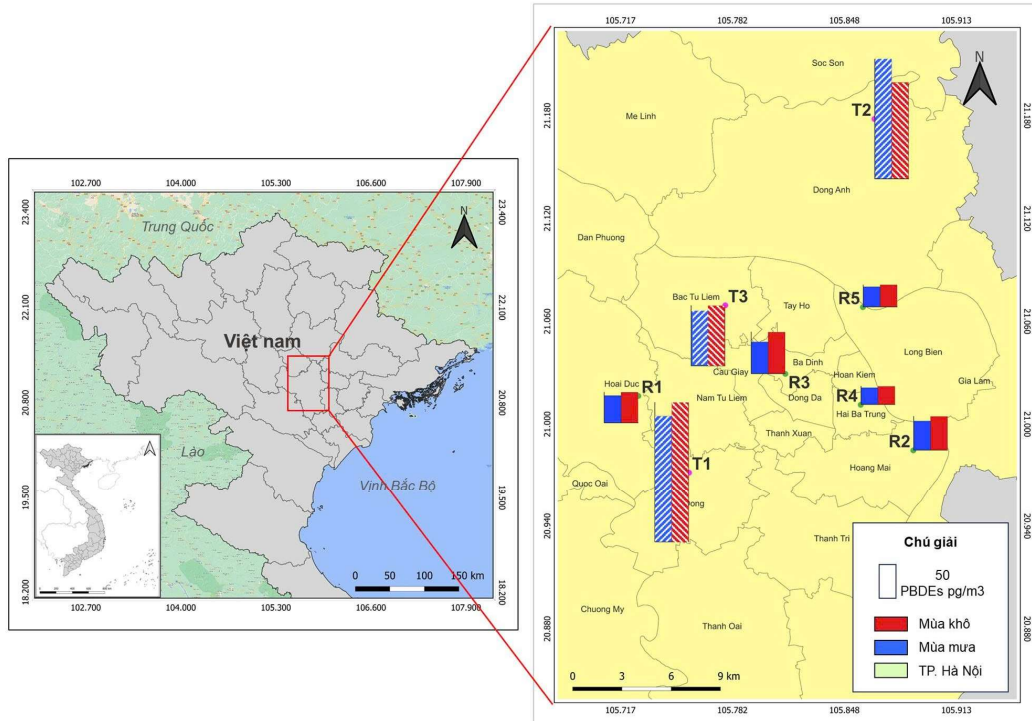
(các giá trị trong ngoặc đơn đề cập đến số lượng mẫu được phân tích)

Ở khu vực giao thông, 6 PAHs (naphthalene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene) chiếm tỷ lệ gần giống nhau trong mùa khô và mùa

mưa. Trong khi đó, ở khu dân cư, 6 PAHs trên vào mùa khô cao hơn mùa mưa 12%. Nguyên nhân là do khu vực giao thông có nguồn phát thải từ các phương tiện giao thông liên tục, trong khi khu dân cư một số PAHs bị hòa tan trong nước mưa dẫn đến nồng độ PAHs giảm vào mùa mưa.

3.2.2.2. Phân bố PBDEs trong không khí xung quanh Hà Nội theo khu vực địa lý

Cũng giống như PAHs, các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực nội thành Hà Nội từ năm 2021 đến năm 2022 để xác định sự phân bố của PBDEs. Kết quả bảng 3.6 cho thấy, nồng độ PBDEs thấp hơn hàng nghìn lần so với PAHs, tổng nồng độ 7 PBDEs trong các mẫu không khí xung quanh dao động từ 16 đến 287 pg/m³ (trung bình: 81 pg/m³). Kết quả cho thấy, trong khu dân cư BDE-47 chiếm 99%, tổng PBDEs trung bình là 42 pg/m³ với nồng độ thấp nhất được tìm thấy là 23 pg/m³ và cao nhất là 73 pg/m³. Tại khu vực giao thông BDE-47 chiếm 59%, tổng PBDE47 trung bình là 154 pg/m³ với nồng độ thấp nhất được tìm thấy là 66 pg/m³ và cao nhất là 287 pg/m³. Nhìn chung, không khí xung quanh Hà Nội có tổng nồng độ PBDEs trung bình là 81 pg/m³ và dao động trong khoảng từ 23 đến 287 pg/m³. Trong đó, khu vực giao thông có tổng PBDEs bình quân cao gấp 3,7 lần khu dân cư (Bảng 3.4).



Hình 3.5. Mức PBDEs trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội

Hình 3.5 cho thấy PBDEs trong khu vực dân cư không có nhiều khác biệt nhưng các điểm giao thông có sự khác biệt lớn, khu vực có mật độ giao thông cao trên trục đường chính PBDEs cao hơn hẳn trục nhỏ. Các nghiên cứu trên thế giới cho thấy nồng độ PBDEs trong không khí tại khu vực đô thị thường lớn hơn so với khu vực nông thôn, như tại Canada, Anh, Trung Quốc (Harner và cs, 2006; Harrad and Hunter, 2006; Wang và cs, 2012). Nghiên cứu về mối liên quan trực tiếp giữa hàm lượng PBDEs trong không khí và mật độ giao thông đô thị còn rất hạn chế.

Kết quả ban đầu của luận án cho thấy có sự khác biệt tương đối rõ giữa hàm lượng PBDEs trong không khí tại các trục giao thông chính với mật độ giao thông lớn. Cần có những nghiên cứu ở phạm vi rộng với số lượng mẫu lớn hơn để khẳng định vai trò của mật độ giao thông đến sự tích lũy và vận chuyển của nhóm chất PBDEs trong không khí tại khu vực đô thị.

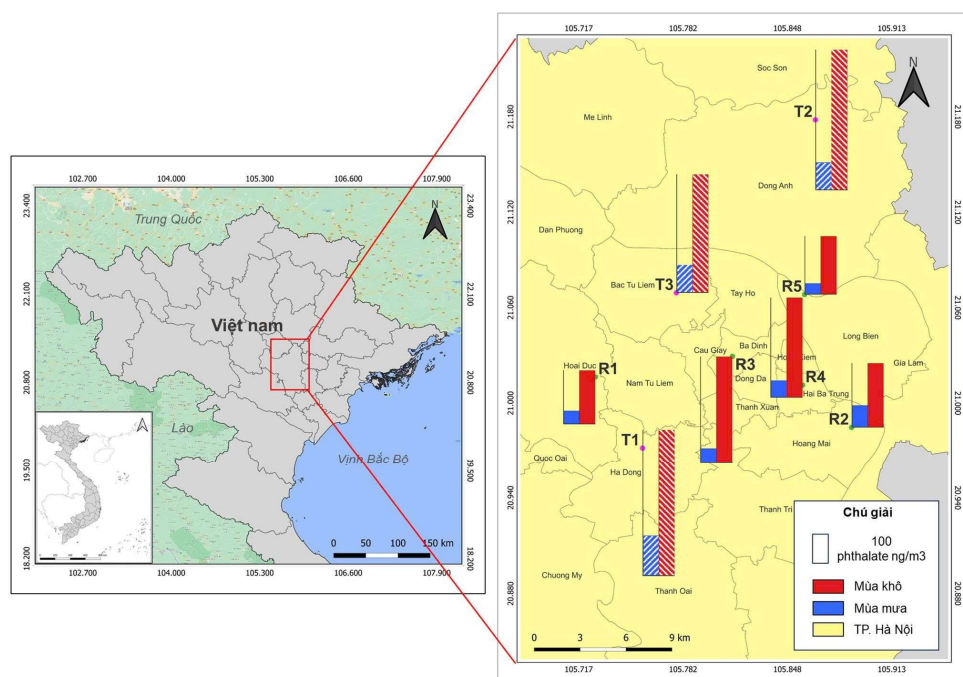
3.2.2.3. Phân bố Phthalate trong không khí xung quanh theo khu vực

Để nghiên cứu phthalate trong không khí Hà Nội, 23 mẫu đã được chia 2 mùa khác nhau (8/2022 và 1/2023), 2 khu vực dân cư và giao thông đã được đánh giá. Kết quả bảng 3.5 cho thấy tổng nồng độ 10 phthalate trong các mẫu không khí xung quanh dao động từ 36,0 đến 487 ng/m³, khu vực giao thông có hàm lượng cao hơn khu vực dân cư từ 2 đến 6 lần. Để so sánh, mức hàm lượng phthalate được tìm thấy trong các mẫu không khí từ Việt Nam tương tự như các mẫu không khí ở trung tâm Paris, Pháp ($\Sigma 7$ phthalate: 207±150 đến 918±443 ng/m³) (Moreau-Guigon và cs, 2016), ở New York, Hoa Kỳ ($\Sigma 9$ phthalate; trung bình: 390 ng/m³, dao động trong khoảng: 53,6–4850 ng/m³) (Tran và cs, 2015) và ở Ba Lan ($\Sigma 3$ phthalate: trung bình = 2860 ng/m³, trung vị = 3030 ng/m³) (Szewczyńska và cs, 2020). Bên cạnh đó, kết quả trong nghiên cứu này cao hơn so với các mẫu không khí ở trung tâm Bắc Kinh, Trung Quốc ($\Sigma 6$ phthalate: trung bình = 125 ng/m³; SD = 99,8 ng/m³) (Chen và cs, 2018). Trong khi đó, mức $\Sigma 10$ phthalate trong không khí từ nghiên cứu này thấp hơn nhiều so với các nghiên cứu ở Trung Quốc như các mẫu không khí trong nhà (Pei và cs, 2013) và khu vực văn phòng ở Hàng Châu ($\Sigma 15$ phthalate: 3620–25500 ng/m³) (Ouyang và cs, 2019). Những kết quả này cho thấy sự phân bố phthalate trong không khí rất khác nhau theo khu vực địa lý (Hình 3.6). Điều này có thể được giải thích bởi các thói quen khác nhau trong việc sử dụng các sản phẩm thương mại và công nghiệp có chứa phthalate. Các yếu tố môi trường như nhiệt độ, độ ẩm, ánh sáng, tốc độ gió cũng có thể ảnh hưởng đến việc giải phóng phthalate vào môi trường.

Nguồn phát thải từ vật liệu nhựa và cao su trong phương tiện giao thông của phthalate đặc biệt là di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) và dibutyl phthalate (DBP), được sử dụng phổ biến làm chất hóa dẻo trong nhựa PVC, sơn, vật liệu nội thất ô tô, dây điện, đệm cao su và các linh kiện nhựa. Dưới điều kiện nhiệt độ cao trong khoang xe hoặc mặt đường nhựa nóng, các hợp chất này dễ dàng bay hơi vào không khí xung quanh. Theo nghiên cứu, khu vực có mật độ phương tiện cao có nồng độ phthalate trong pha khí cao hơn 1,5–4 lần so với khu vực dân cư (Wang và cs 2019; Lee và cs 2020). Sự phát thải từ khí thải động cơ và hao mòn vật liệu. Quá trình đốt cháy nhiên

liệu không hoàn toàn, đặc biệt với động cơ diesel, có thể tạo ra hoặc phát tán thêm các hợp chất phthalate bám trên hạt PM2.5 và PM10. Ngoài ra, hao mòn lốp xe, dầu bôi trơn, và vật liệu nhựa đường cũng là các nguồn thứ cấp quan trọng. Nghiên cứu cho thấy nồng độ DEHP và DBP có tương quan mạnh ($r > 0,8$) với chỉ số NO₂ và PM2.5 – hai chỉ báo điển hình cho hoạt động giao thông (Fu và cs 2021). Điều kiện nhiệt độ và đối lưu không khí thì khu vực giao thông thường có nhiệt độ bề mặt và vi khí hậu cao hơn, thúc đẩy quá trình bay hơi phthalate từ vật liệu nhựa và cao su. Cùng lúc, hiệu ứng đảo nhiệt đô thị (urban heat island) và luồng khí yếu trong các khu phố hẹp làm giảm khả năng khuếch tán, khiến phthalate tích tụ cao hơn trong không khí cận mặt đất.

Khu vực dân cư có nguồn phthalate chủ yếu từ hoạt động trong nhà (sơn, vật liệu xây dựng, đồ nội thất), tuy nhiên sự trao đổi không khí với môi trường ngoài thấp, dẫn đến nồng độ phthalate ngoài trời thấp hơn. Ngoài ra, ít có nguồn phát thải cơ học và nhiệt, nên khả năng tái phát thải từ vật liệu ra không khí cũng kém hơn so với khu vực giao thông.



Hình 3.6. Mức phthalate trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội

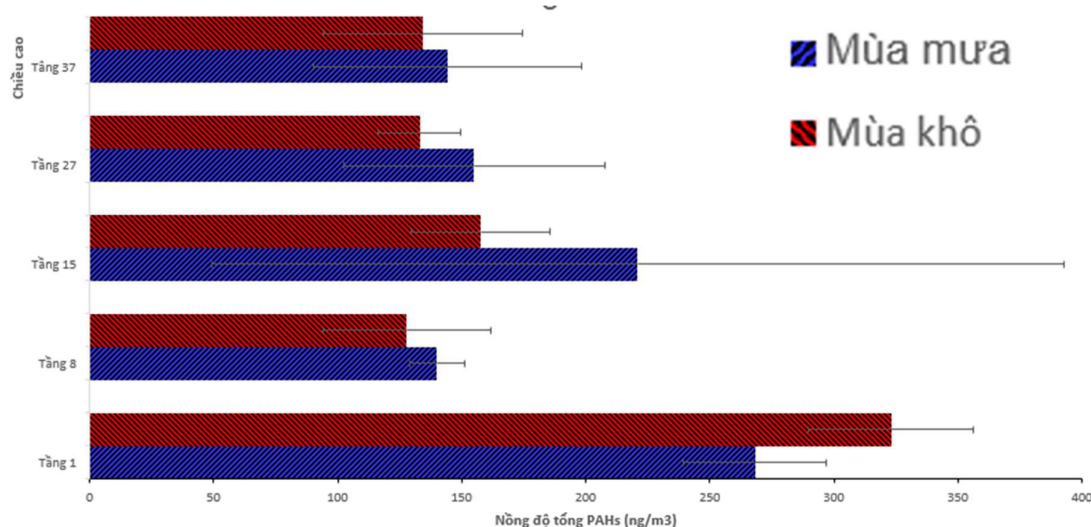
3.2.3. Phân bố của PAHs và PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh theo độ cao

3.2.3.1. Phân bố PAHs trong không khí xung quanh theo độ cao

Theo hiểu biết của chúng tôi, đây là nghiên cứu đầu tiên về sự phân bố PAH trong không khí theo chiều thẳng đứng tại khu vực đô thị Hà Nội (các điểm lấy mẫu được thu thập từ tầng 1, tầng 8, tầng 15, tầng 27 và tầng 37, mỗi tầng cao khoảng 3m). Kết quả cho thấy tổng nồng độ của 16 PAH trong các mẫu không khí ở mặt đất cao gấp đôi so với nồng độ ở độ cao từ 24 đến 111 m. Trong khi đó, nồng độ PAH trong không khí tại các vị trí lấy mẫu cao hơn (từ 24 m đến 111 m) không khác biệt đáng kể (trong khoảng 125–177 ng/m³) (Hình 3.7). Những kết quả này tương tự như một báo cáo trước đây tại Quảng Châu, Trung Quốc, cho thấy nồng độ PAH trong không khí tại các vị trí lấy mẫu thấp cao hơn so với các vị trí cao, với giá trị trung bình lần lượt là 82,3 ng/m³ và 40,8 ng/m³ (Li và cs, 2005). Tương tự như vậy, một nghiên cứu trước đây cũng chỉ ra rằng nồng độ PAH trong không khí giảm dần theo độ cao (Tao và cs, 2007). Kết quả này có thể do nguồn phát thải PAH gần mặt đất hơn và ảnh hưởng của gió khiến nồng độ của chúng loãng dần theo độ cao. Điều thú vị là tại các điểm lấy mẫu có độ cao từ 24–111 m, nồng độ PAH trong mùa mưa cao hơn nồng độ trong mùa khô. Kết quả này ngược lại với các điểm lấy mẫu ở mặt đất. Đặc biệt ở độ cao 45 m, nồng độ PAH trong mùa mưa cao hơn và khác biệt hơn so với mùa khô. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng sự phân hủy quang hóa của PAH trong không khí dẫn đến sự giảm nồng độ của chúng từ nguồn đến thụ thể (nơi thu thập mẫu) (Galarneau, 2008; Nguyen và cs, 2018; Sanli và cs, 2023). Điều kiện khí tượng cũng có thể ảnh hưởng đến sự phân bố của PAH trong không khí (Kim và cs, 2009; Katsoyiannis và cs, 2011). Theo đó, tại khu vực lấy mẫu, nhiệt độ không khí trung bình vào mùa mưa cao hơn mùa khô khoảng 11°C (Dữ liệu về nhiệt độ môi trường và ngày mưa được cung cấp bởi Cục Quản lý Khí quyển và Đại dương Quốc gia (NOAA) tại Cảng hàng không quốc tế Nội Bài (ID trạm: 488200–99999, 105,81 Đông, 21,22 Bắc) (Dữ liệu thời tiết lịch sử tại Noi Bai Visual Crossing). Do đó, cần

có những nghiên cứu thêm để làm sáng tỏ các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình vận chuyển và phát tán PAH trong không khí xung quanh.

Tóm lại, PAHs ở sát mặt đất cao hơn gấp gần 2 lần so với phía trên cao.



Hình 3.7. Nồng độ PAHs theo chiều dọc trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội (2 mẫu cho mỗi mùa tại một địa điểm)

3.2.3.2. Phân bố PBDEs trong không khí xung quanh theo chiều cao

Đây là báo cáo đầu tiên về sự phân bố PBDEs trên không theo chiều cao tại Hà Nội (các điểm lấy mẫu được thu thập từ mặt đất, tầng 8, tầng 15, tầng 27 và tầng 37, mỗi tầng cao 3 m). Kết quả bảng 3.7 cho thấy, tổng cộng có 7 nồng độ PBDEs ở mặt đất cao hơn từ 2 đến 6 lần trong các mẫu thẳng đứng từ 24 đến 111 m tương ứng. Sự khác biệt ở chiều cao từ 45 m đến 111 m là không đáng kể (Hình 3.8). Sự giảm nồng độ PBDEs theo độ cao có thể là do sự bay hơi kém của PBDEs trong không khí và sự hấp phụ của chúng trong các hạt bụi làm cho việc di chuyển lên trên trở nên khó khăn hơn. Điều này đã được chứng minh trong các nghiên cứu về PBDEs trong bụi đường tại một số khu vực ở miền bắc Việt nam (Anh và cs, 2019). Nhiều nghiên cứu đã cho thấy nồng độ PBDEs trong không khí có xu hướng cao hơn ở tầng thấp (gần mặt đất) và giảm dần theo độ cao. Nguyên nhân chính là do PBDEs được phát thải chủ yếu từ các nguồn mặt đất như giao thông, hoạt động công nghiệp, thiết bị

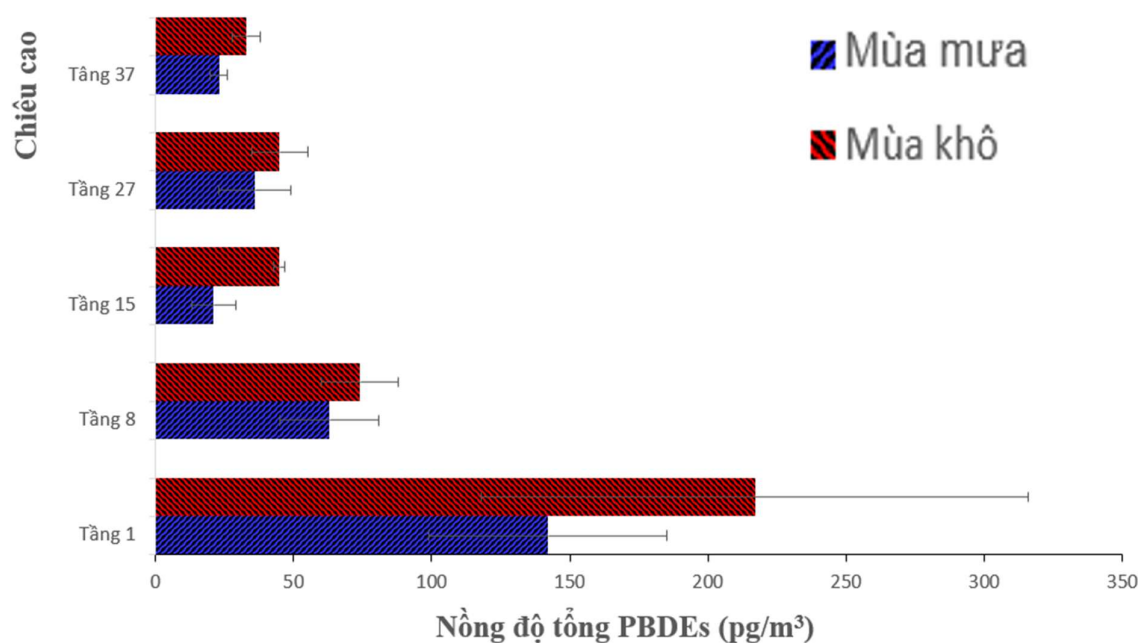
điện tử, và bụi tái huy động. Các hợp chất này có tính bán bay hơi, nên phần lớn tồn tại ở pha hạt, dễ bám dính vào bụi lơ lửng và khó khuếch tán lên cao. Nghiên cứu cho thấy sự giảm mạnh nồng độ Σ PBDEs từ tầng mặt đất (0–2 m) lên độ cao 50 m, đặc biệt đối với các đồng phân có trọng lượng phân tử cao (như BDE-209) (Gouin và cs 2004; Harner và cs 2006).

Các đồng phân PBDE có khối lượng phân tử lớn (hexa–decaBDEs), ví dụ như BDE-209, có xu hướng gắn mạnh vào pha hạt mịn ($PM_{2.5} - PM_{10}$), khiến chúng lắng đọng gần nguồn phát thải. Trong khi đó, các đồng phân nhẹ hơn (tri–pentaBDEs) có tính bay hơi cao hơn, nên dễ phân bố rộng hơn theo chiều cao và khoảng cách. Điều này giải thích tại sao ở tầng cao, tỷ lệ của các PBDE nhẹ có thể lớn hơn, mặc dù tổng nồng độ Σ PBDEs lại thấp hơn. Ở khu vực đô thị, hiện tượng đảo nhiệt đô thị (urban heat island) làm tăng đối lưu, giúp các PBDEs nhẹ khuếch tán cao hơn. Tuy nhiên, các PBDEs nặng vẫn chủ yếu bị giữ lại trong lớp biên sát mặt đất (boundary layer). Gió và chênh lệch nhiệt độ giữa ngày – đêm có thể tạo ra chu trình tái bay hơi – lắng đọng, nhưng nhìn chung, nồng độ vẫn cao nhất ở khu vực gần nguồn và tầng thấp. Một số nghiên cứu cho thấy trong các tòa nhà cao tầng, sự phân tầng nồng độ PBDEs có thể lên đến 2–3 lần giữa tầng trệt và tầng trên cùng, tùy thuộc vào thông gió và hướng gió (Harner và cs 2013; Shoeib & Harner 2002).

Như vậy, PBDEs khá tương đồng PAHs thậm chí còn chủ yếu phân bố sát mặt đất với nồng độ dưới mặt đất cao hơn 2 đến 6 lần so với phía trên.

Bảng 3.7. Nồng độ (pg/m³) PBDEs trong khí xung quanh Hà Nội theo chiều cao

ID	Nồng độ (pg/m ³) PBDEs trong không khí xung quanh							
	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 104	BDE 153	BDE 154	BDE 183	ΣPBDEs
F8.1	14	36	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	50
F8.2	20	44	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	64
F8.3	21	54	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	75
F8.4	24	60	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	84
F15.1	n.d	16	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	16
F15.2	n.d	44	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	44
F15.3	n.d	27	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	27
F15.4	n.d	46	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	46
F27.1	n.d	27	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	27
F27.2	n.d	38	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	38
F27.3	n.d	45	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	45
F27.4	n.d	52	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	52
F37.1	n.d	21	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	21
F37.2	n.d	29	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	29
F37.3	n.d	25	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	25
F37.4	n.d	36	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	36
T1.1	32	78	31.2	n.d	n.d	31	n.d	172
T1.2	37	94	n.d	n.d	n.d	16	n.d	147
T1.3	99	120	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	219
T1.4	93	104	54	n.d	n.d	36	n.d	287
n.d.: no detection (không phát hiện)								



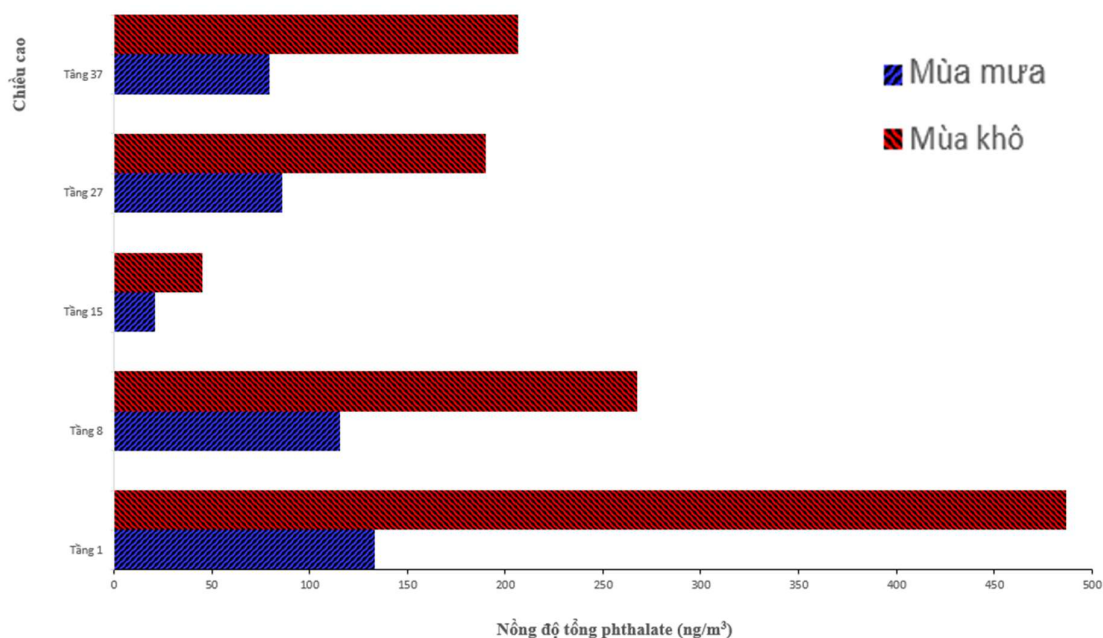
Hình 3.8. Nồng độ PBDEs theo chiều dọc trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội (2 mẫu cho mỗi mùa tại một địa điểm)

3.2.3.3. Phân bố Phthalate trong không khí xung quanh theo chiều cao

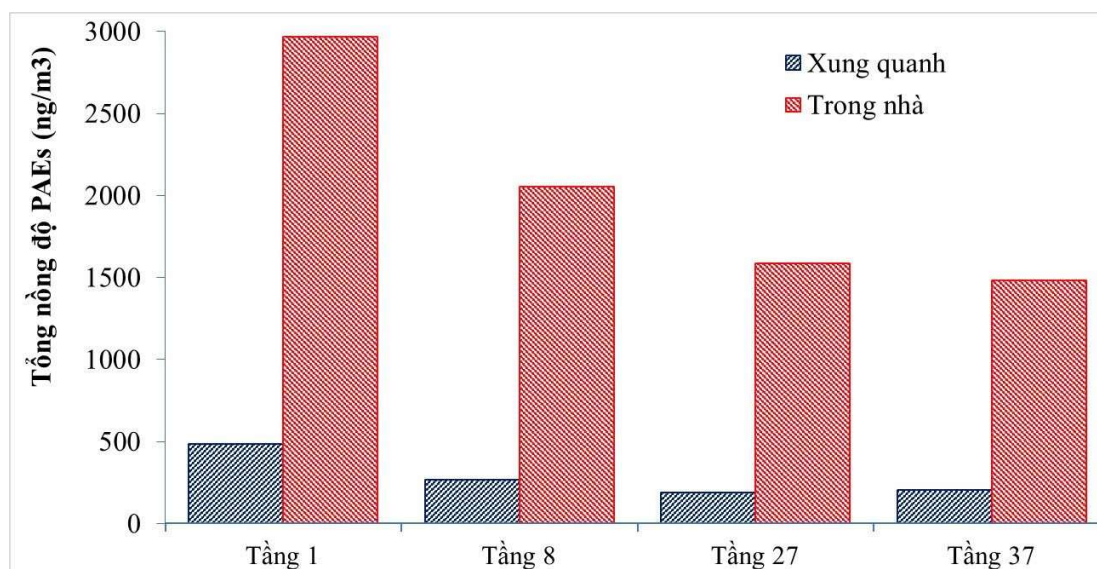
Để đánh giá sự phân bố phthalate trong không khí theo phương thẳng đứng tại Hà Nội (các điểm lấy mẫu được thu thập từ mặt đất, tầng 8, tầng 27 và tầng 37, mỗi tầng cao 3m). Không khí Hà Nội có nhiệt độ, lượng mưa và cường độ ánh sáng vào mùa khô và mùa mưa rất khác biệt. Nhiệt độ trung bình mùa khô thấp hơn $\sim 11^\circ\text{C}$ vào mùa mưa, số ngày mưa chiếm lần lượt là 87 và 24 % vào mùa mưa và mùa khô. Kết quả hình 3.9 cho thấy, tổng số nồng độ 10 phthalate trên mặt đất cao hơn khoảng 2 lần trong các mẫu ở độ cao từ 24 đến 111 m. Các kết quả này tương tự như như PAHs, sự khác biệt theo chiều cao từ 24 m đến 111 m là không đáng kể (Hình 3.7). Riêng vị trí tầng 8 có kết quả thấp hơn đáng kể có thể do vị trí này có điều kiện ánh nắng chiếu vào lớn hơn (ảnh hưởng của sự phân hủy phthalate bởi ánh sáng có thể làm giảm nồng độ phthalate trong không khí). So sánh phthalate theo chiều cao trong nhà cũng có hiện tượng giảm nồng độ theo độ cao nhưng mức độ phthalate trong không khí trong nhà vẫn cao hơn nhiều so với không khí xung quanh. Nghiên cứu trước đây cũng cho thấy nồng độ của phthalates trong không khí trong nhà lớn

hơn đáng kể (khoảng 8-10 lần) so với không khí bên ngoài lấy tại cùng một địa điểm (Nguyen và cs, 2023). Nguyên nhân chính là do phthalate được sử dụng trong rất nhiều loại sản phẩm chăm sóc cá nhân và sản phẩm tiêu dùng trong nhà.

Như vậy, nồng độ phthalate ở mặt đất cũng cao hơn phía trên gần 2 lần.



Hình 3.9. Nồng độ phthalate theo chiều dọc trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội (2 mẫu cho mỗi mùa tại một địa điểm)



Hình 3.10. Phân bố phthalate trong không khí xung quanh theo chiều dọc tại Hà Nội

3.3. Đánh giá mối tương quan của PAHs trong không khí xung quanh và xác định nguồn phát thải

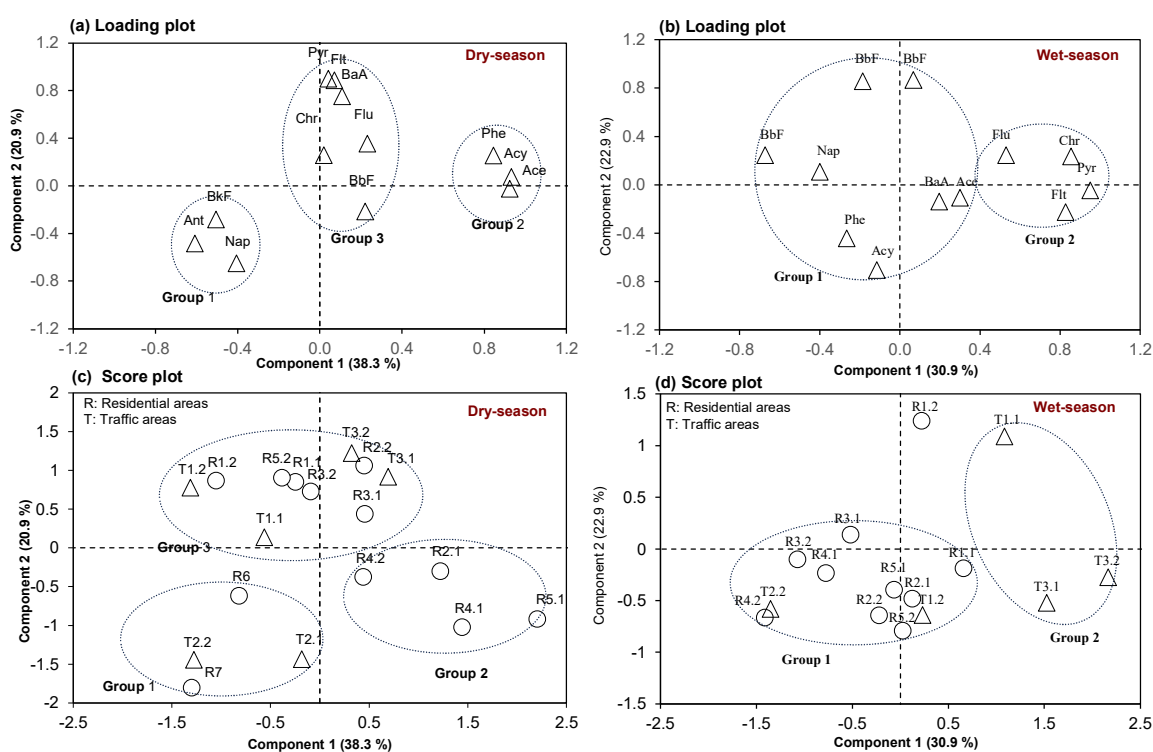
Nghiên cứu đánh giá mối tương quan và xác định nguồn phát thải cần số lượng dữ liệu lớn. Trong 3 nhóm thì nhóm phthalate chỉ lấy được số lượng hạn chế do phải lấy bằng phương pháp chủ động, nhóm PBDEs kết quả đa phần rất thấp chưa đủ dữ liệu để đánh giá mối tương quan, riêng nhóm PAHs dữ liệu khá phù hợp nên nghiên cứu tập trung vào nhóm PAHs.

Trong số 16 PAH, 10 PAH có 2–4 vòng chiếm lần lượt 91,6% và 84,7% vào mùa khô và mùa mưa (Hình 3.2). Do đó, một ma trận các phân số của 10 PAH này tại 34 mẫu đã được sử dụng làm dữ liệu đầu vào cho PCA. Hai thành phần chính đầu tiên giải thích được 59,2% và 53,8% phương sai dữ liệu trong mùa khô và mùa mưa. Kết quả của PCA (tức là các biểu đồ tải của 10 PAH và các biểu đồ điểm của từng địa điểm) được thể hiện trong Hình 3.11. Từ các biểu đồ này, có thể xác định được sự đóng góp của các hợp chất mục tiêu trong từng mẫu. Vào mùa mưa, biểu đồ tải (Hình 3.11b) và biểu đồ điểm (Hình 3.11d) tạo ra các nhóm rõ ràng. Nhóm 1 (chứa 11 trong số 16 mẫu) được đặc trưng bởi các phân cao hơn của Ace, Acy, Ant, BaA, BbF, BkF, Nap và Phe. Trong Nhóm 2, sự đóng góp của Chr, Flt, Flu và Pyr vào các

địa điểm đường bộ lớn hơn so với các loài PAH khác. Trong mùa khô, hai biểu đồ (Hình 3.11a và c) thể hiện các mô hình tương tự như các mô hình của mùa mưa, nhưng một nhóm bổ sung (Nhóm 3) bao gồm các khu dân cư đã được hình thành. Mùa mưa và mùa khô có cùng nhóm, được đặc trưng bởi các hoạt động giao thông với Chr, Flt, Flu và Pyr chiếm ưu thế. Trong khi đó, mùa khô có các khu dân cư (Nhóm 2) trong đó PAH nhẹ (3 vòng), chẳng hạn như Ace, Acy và Phe, chiếm phần lớn. Các địa điểm này nằm trong khu dân cư và trong thời điểm bị ảnh hưởng bởi dịch COVID-19 (hoạt động giao thông hạn chế). Phe và Flt chiếm lần lượt 30,4 và 14,1% (Hình 3.4). Phe và Flt là chất đánh dấu quá trình đốt than/sinh khối (Singh và cs, 2013; Cao và cs, 2017), trong khi khí thải từ các phương tiện chạy bằng xăng và động cơ diesel thường có hàm lượng Pyr cao (chiếm 12% trong nghiên cứu này) (Ravindra và cs, 2008; Oliveira và cs, 2014; Nguyen và cs, 2018). Ant và Pyr cũng được phát thải từ quá trình đốt than/sinh khối (Liu và cs, 2010; Wang và cs, 2015). Do đó, các nguồn PAH trong nghiên cứu của luận án có liên quan nhiều đến giao thông và quá trình đốt than/sinh khối, phù hợp với một nghiên cứu trước đây tại Seoul, Hàn Quốc (Kim và cs, 2013).

Một cách khác để đánh giá nguồn phát thải PAH ở các khu vực đô thị Hà Nội là tỷ lệ các chất thường được sử dụng để đánh giá tầm quan trọng tương đối của các nguồn khác nhau (Tobiszewski và cs, 2012; Anh và cs, 2019; Thang và cs, 2020; Hoang và cs, 2023). Trong nghiên cứu này, các giá trị tỷ lệ $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$, $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$ và $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ đã được sử dụng. Tỷ lệ $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ cao hơn 0,1, cho thấy nguồn nhiệt phân (ví dụ: các quá trình nhiệt độ cao, quá trình đốt cháy). Tỷ lệ $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$ có thể được sử dụng để phân biệt các nguồn nhiệt phân từ dầu mỏ, quá trình đốt than và khí thải từ phương tiện giao thông, với ngưỡng là 0,20 và 0,35 (Cao và cs, 2019) hoặc nhiệt phân với ngưỡng lớn hơn 0,4 (Bi và cs, 2020). Tỷ lệ $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ biểu thị quá trình đốt dầu mỏ hoặc đốt than/sinh khối, với ngưỡng là 0,50 (Yunker và cs, 2002; Nguyen và cs, 2018). Giá trị trung bình của tỷ lệ $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$, $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$ và $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ trong cả hai mùa lần lượt là 0,25, 0,39 và 0,55 tại các khu vực giao thông và 0,12, 0,42 và 0,53 tại các khu dân cư, cho

thấy nguồn chính của PAH là các quá trình nhiệt độ cao, quá trình đốt dầu mỏ hoặc đốt than/sinh khối và giao thông. Tuy nhiên, việc sử dụng tỷ lệ chuẩn đoán để xác định nguồn PAH, đặc biệt là đối với PAH trong không khí, đã được chứng minh là có những hạn chế (Galarneau, 2008; Kim và cs, 2009; Katsoyiannis và cs, 2011). Theo đó, hệ số phân chia hạt/khí của PAH, đặc điểm nguồn, các yếu tố môi trường và phản ứng quang hóa có thể ảnh hưởng đến quá trình vận chuyển khối không khí giữa nguồn và thụ thể. Do đó, cần phải nghiên cứu sâu hơn về phản ứng quang hóa của PAH trong không khí và các điều kiện môi trường như nhiệt độ, độ ẩm và tốc độ gió.



Hình 3.11. Kết quả của PCA: Biểu đồ tải PAH và biểu đồ điểm của 16 mẫu trong mùa mưa (b, d) và 18 mẫu trong mùa khô (a, c)

3.4. Rủi ro phơi nhiễm PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh qua các con đường phơi nhiễm

Trong số 3 nhóm PAHs, PBDEs và phthalate thì số liệu về PAHs là đại diện nhất và đầy đủ nhất. Trong phần đánh giá rủi ro phơi nhiễm này tập trung chính vào nhóm PAHs trong không khí xung quanh.

3.4.1. Lượng phơi nhiễm hàng ngày ước tính thông qua các con đường phơi nhiễm

Đã có nhiều nghiên cứu công bố về mức độ rủi ro phơi nhiễm PAHs, PBDEs và phthalate qua con đường hít thở không khí. Theo Việt Nam bách khoa tri thức (2014), trọng lượng trung bình (bw) của người Việt Nam được áp dụng như sau: trẻ sơ sinh (6-12 tháng): 8 kg, trẻ mẫu giáo (1-5 tuổi): 15 kg, nhi đồng (6-11 tuổi): 25 kg, thiếu niên (12-18 tuổi): 48 kg và người trưởng thành (≥ 19 tuổi): 66 kg. Tốc độ hít thở trung bình đối với trẻ sơ sinh là 4,5 m³/ngày, mẫu giáo là 7,0 m³/ngày, nhi đồng là 10 m³/ngày, thiếu niên và người trưởng thành là 13,5 m³/ngày. Trong nghiên cứu này, trọng lượng cơ thể người lớn được tính trung bình là 60kg, trẻ em là 15kg. Tốc độ hít thở của người lớn là 10,1 m³/ngày, của trẻ em là 6 m³/ngày. Thời gian phơi nhiễm của người lớn và trẻ em giống nhau là 1.5 giờ.

Kết quả tính toán như trong bảng 3.8 cho thấy mức độ phơi nhiễm trung bình (ng/kg-bw/giờ) của PAHs là cao nhất, tiếp đó đến phthalate. PBDEs có nồng độ khá thấp nên mức độ phơi nhiễm là thấp nhất. Trong đó trẻ em có nguy cơ phơi nhiễm cao hơn người lớn hơn 2 lần cả ở khu vực dân cư và khu vực giao thông. Đặc biệt khu vực giao thông thì nguy cơ ô nhiễm đối với cả 2 nhóm chất đều cao hơn khu vực dân cư cả với trẻ em và người lớn gần 2 lần.

Bảng 3.8. Liều lượng phơi nhiễm qua đường hô hấp của PAHs, PBDEs và phthalate trong khí xung quanh Hà Nội đối với người lớn và trẻ em

Nhóm chất	Khu vực dân cư		Khu vực giao thông	
	Người lớn	Trẻ em	Người lớn	Trẻ em
PAHs (ng/kg-bw/ngày)	1,13	2,86	3,24	8,18
PBDEs (pg/kg-bw/ngày)	0,47	1,18	1,71	4,31
Phthalate (ng/kg-bw/ngày)	1,04	2,47	1,94	4,62

Chi tiết 16 chất trong nhóm PAHs tính được thể hiện trong Bảng 3.9 và Bảng 3.10.

Bảng 3.9. Liều lượng phơi nhiễm ước tính (ng/kg-bw/ngày) đối với từng PAH qua đường hô hấp đối với người lớn và trẻ em

PAHs	Khu vực dân cư		Khu vực giao thông	
	Người lớn	Trẻ em	Người lớn	Trẻ em

Nap	0,080	0,202	0,324	0,817
Acy	0,030	0,077	0,073	0,184
Ace	0,011	0,028	0,031	0,079
Flu	0,095	0,240	0,243	0,613
Phe	0,394	0,994	0,860	2,17
Ant	0,034	0,086	0,289	0,730
Flu	0,161	0,407	0,500	1,26
Pyr	0,137	0,346	0,415	1,05
BaA	0,039	0,099	0,087	0,219
Chr	0,024	0,061	0,090	0,228
BbF	0,060	0,152	0,120	0,303
BkF	0,035	0,088	0,141	0,356
BaP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
IcdP	0,029	0,072	0,067	0,170
DahA	0,003	0,007	n.d.	n.d.
BghiP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total (16 PAHs)	1,13	2,86	3,24	8,18
<i>n.d.: Không phát hiện</i>				

Bảng 3.10. Tổng nồng độ trung bình BaP_{eq} (ng/m³) và nguy cơ ung thư ECR của PAHs

PAHs	Khu vực dân cư										Khu vực giao thông					
	<i>R1</i>		<i>R2</i>		<i>R3</i>		<i>R4</i>		<i>R5</i>		<i>T1</i>		<i>T2</i>		<i>T3</i>	
	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô
Nap	0,0098	0,0136	0,0019	0,0025	0,0010	0,0036	0,0052	0,0058	0,0013	0,0274	0,0269	0,0135	0,0848	0,0445	0,0028	0,0022
Acy	0,0015	0,0015	0,0026	0,0040	0,0026	0,0016	0,0023	0,0031	0,0022	0,0060	0,0041	0,0039	0,0068	0,0018	0,0105	0,0122
Ace	0,0008	0,0010	0,0004	0,0019	0,0002	0,0008	0,0011	0,0014	0,0006	0,0018	0,0016	0,0016	0,0017	0,0014	0,0049	0,0056
Flu	0,0083	0,0119	0,0037	0,0142	0,0044	0,0082	0,0061	0,0102	0,0034	0,0152	0,0143	0,0208	0,0147	0,0140	0,0325	0,0347
Phe	0,0326	0,0385	0,0289	0,0604	0,0263	0,0248	0,0335	0,0272	0,0228	0,0595	0,0822	0,0742	0,0625	0,0478	0,0798	0,118
Ant	0,0265	0,0195	0,0211	0,0364	0,0135	0,0069	0,0254	0,0412	0,0182	0,0982	0,131	0,583	0,213	0,326	0,134	0,176
Flu	0,0071	0,0233	0,0093	0,0262	0,0058	0,0116	0,0063	0,0096	0,0070	0,0388	0,0367	0,0524	0,0210	0,0160	0,0662	0,0778
Pyr	0,0125	0,0170	0,0088	0,0216	0,0051	0,0106	0,0050	0,0080	0,0059	0,0291	0,0337	0,0462	0,0176	0,0121	0,0511	0,0634
BaA	0,425	0,566	0,208	0,524	0,173	0,199	0,179	0,183	0,186	0,891	0,921	0,971	0,498	0,301	0,697	1,30
Chr	0,0216	0,0316	0,0178	0,040	0,0101	0,0132	0,0043	0,0105	0,0134	0,0554	0,0684	0,0984	0,0453	0,0650	0,1149	0,0949
BbF	0,617	0,961	0,555	0,273	0,520	0,435	0,615	0,760	0,340	0,360	0,809	1,33	1,45	1,52	0,633	0,744
BkF	0,542	1,07	0,039	0,183	0,457	0,110	0,066	0,212	0,076	0,369	0,862	1,93	1,94	2,07	0,395	0,410
BaP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
IcdP	n.d.	n.d.	0,742	n.d.	0,487	n.d.	0,988	n.d.	0,364	n.d.	2,30	n.d.	1,34	n.d.	n.d.	n.d.
DahA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

BghiP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$\Sigma\text{BaP}_{\text{eq}}$	1,70	2,76	1,64	1,19	1,71	0,825	1,94	1,27	3,45	1,95	5,29	5,12	5,70	4,43	2,22	3,04
ECR = $\Sigma\text{BaP}_{\text{eq}}$ *																
URBaP	0,00015	0,00024	0,00014	0,00010	0,00015	0,00007	0,00017	0,00011	0,00030	0,00017	0,00046	0,00045	0,00050	0,00039	0,00019	0,00026

n.d.: không phát hiện

Bảng 3.11. Tính toán nguy cơ ung thư gia tăng suốt đời (ILCR) đối với PAHs hấp thụ qua da

		C_air ng_m ³	Kp_cm _per_h	SA_cm ²	ET_h _per_ day	EF_days_ per_year	ED_ years	BW_ _kg	AT_days _cancer	CSF_per _mgkgd	C_mg_m ³	J_mg_cm ² _ _h	DAD_mg_kg_day	ILCR
Người lớn														
Mùa mưa	R1	1,7	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,0000017	1,7 x 1 ⁻¹⁰	1,43718 x 1 ⁻⁰⁷	5,53 x 1 ⁻⁰⁷
	R2	1,64	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,00000164	1,64 x 1 ⁻¹⁰	1,38646 x 1 ⁻⁰⁷	5,34 x 1 ⁻⁰⁷
	R3	1,71	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,00000171	1,71 x 1 ⁻¹⁰	1,44564 x 1 ⁻⁰⁷	5,57 x 1 ⁻⁰⁷
	R4	1,94	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,00000194	1,94 x 1 ⁻¹⁰	1,64008 x 1 ⁻⁰⁷	6,31 x 1 ⁻⁰⁷
	R5	3,45	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,00000345	3,45 x 1 ⁻¹⁰	2,91663 x 1 ⁻⁰⁷	1,12 x 1 ⁻⁰⁶
	T1	5,29	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,00000529	5,29 x 1 ⁻¹⁰	4,47217 x 1 ⁻⁰⁷	1,72 x 1 ⁻⁰⁶
	T2	5,7	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,0000057	5,7 x 1 ⁻¹⁰	4,81879 x 1 ⁻⁰⁷	1,86 x 1 ⁻⁰⁶
	T3	2,2	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,0000022	2,2 x 1 ⁻¹⁰	1,85988 x 1 ⁻⁰⁷	7,16 x 1 ⁻⁰⁷
Mùa khô	R1	2,76	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,00000276	2,76 x 1 ⁻¹⁰	2,33331 x 1 ⁻⁰⁷	8,98 x 1 ⁻⁰⁷
	R2	1,19	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,00000119	1,19 x 1 ⁻¹⁰	1,00603 x 1 ⁻⁰⁷	3,87 x 1 ⁻⁰⁷
	R3	0,825	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,000000825	8,25 x 1 ⁻¹¹	6,97456 x 1 ⁻⁰⁸	2,69 x 1 ⁻⁰⁷
	R4	1,27	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,00000127	1,27 x 1 ⁻¹⁰	1,07366 x 1 ⁻⁰⁷	4,13 x 1 ⁻⁰⁷
	R5	1,95	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,00000195	1,95 x 1 ⁻¹⁰	1,64853 x 1 ⁻⁰⁷	6,35 x 1 ⁻⁰⁷
	T1	5,12	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,00000512	5,12 x 1 ⁻¹⁰	4,32845 x 1 ⁻⁰⁷	1,67 x 1 ⁻⁰⁶
	T2	4,43	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,00000443	4,43 x 1 ⁻¹⁰	3,74513 x 1 ⁻⁰⁷	1,44 x 1 ⁻⁰⁶
	T3	3,04	0,0001	18000	8	350	30	70	25550	3,85	0,00000304	3,04 x 1 ⁻¹⁰	2,57002 x 1 ⁻⁰⁷	9,89 x 1 ⁻⁰⁷
Trẻ em														
Mùa mưa	R1	1,7	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,0000017	1,7 x 1 ⁻¹⁰	3,18575 x 1 ⁻⁰⁸	1,23 x 1 ⁻⁰⁷
	R2	1,64	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,00000164	1,64 x 1 ⁻¹⁰	3,07332 x 1 ⁻⁰⁸	1,18 x 1 ⁻⁰⁷
	R3	1,71	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,00000171	1,71 x 1 ⁻¹⁰	3,20449 x 1 ⁻⁰⁸	1,23 x 1 ⁻⁰⁷
	R4	1,94	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,00000194	1,94 x 1 ⁻¹⁰	3,63551 x 1 ⁻⁰⁸	1,40 x 1 ⁻⁰⁷
	R5	3,45	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,00000345	3,45 x 1 ⁻¹⁰	6,46521 x 1 ⁻⁰⁸	2,49 x 1 ⁻⁰⁷
	T1	5,29	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,00000529	5,29 x 1 ⁻¹⁰	9,91332 x 1 ⁻⁰⁸	3,82 x 1 ⁻⁰⁷

		C _{air} ng _{m³}	Kp _{cm} _per_h	SA _{cm²}	ET _h _per_ day	EF _{days} _per_year	ED _{years}	BW _{kg}	AT _{days} _cancer	CSF _{per} _mgkgd	C _{mg} _{m³}	J _{mg} _{cm²} _h	DAD _{mg} _{kg} _{day}	ILCR
	T2	5,7	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,0000057	5,7 x 1 ⁻¹⁰	1,06816 x 1 ⁻⁰⁷	4,11 x 1 ⁻⁰⁷
	T3	2,2	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,0000022	2,2 x 1 ⁻¹⁰	4,12274 x 1 ⁻⁰⁸	1,59 x 1 ⁻⁰⁷
Mùa khô	R1	2,76	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,00000276	2,76 x 1 ⁻¹⁰	5,17216 x 1 ⁻⁰⁸	1,99 x 1 ⁻⁰⁷
	R2	1,19	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,00000119	1,19 x 1 ⁻¹⁰	2,23003 x 1 ⁻⁰⁸	8,59 x 1 ⁻⁰⁸
	R3	0,825	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,000000825	8,25 x 1 ⁻¹¹	1,54603 x 1 ⁻⁰⁸	5,95 x 1 ⁻⁰⁸
	R4	1,27	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,00000127	1,27 x 1 ⁻¹⁰	2,37995 x 1 ⁻⁰⁸	9,16 x 1 ⁻⁰⁸
	R5	1,95	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,00000195	1,95 x 1 ⁻¹⁰	3,65425 x 1 ⁻⁰⁸	1,41 x 1 ⁻⁰⁷
	T1	5,12	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,00000512	5,12 x 1 ⁻¹⁰	9,59474 x 1 ⁻⁰⁸	3,69 x 1 ⁻⁰⁷
	T2	4,43	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,00000443	4,43 x 1 ⁻¹⁰	8,3017 x 1 ⁻⁰⁸	3,20 x 1 ⁻⁰⁷
	T3	3,04	0,0001	5700	6	350	6	15	25550	3,85	0,00000304	3,04 x 1 ⁻¹⁰	5,69688 x 1 ⁻⁰⁸	2,19 x 1 ⁻⁰⁷

$J = Kp * C$; $DAD = (J * SA * ET * EF * ED) / (BW * AT)$; $ILCR = DAD * CSF$

- ☐ Nếu **ILCR** < **1 × 10⁻⁶** → rủi ro không đáng kể
- ☐ Nếu **1 × 10⁻⁶ ≤ ILCR < 1 × 10⁻⁴** → rủi ro chấp nhận được
- ☐ Nếu **ILCR ≥ 1 × 10⁻⁴** → rủi ro cao, cần biện pháp quản lý

3.4.2. *Rủi ro không gây ung thư của PAHs trong không khí xung quanh qua da*

Để đánh giá rủi ro sức khỏe qua da do tiếp xúc với hơi hóa chất trong không khí, thường sử dụng mô hình phơi nhiễm không nghề nghiệp (non-occupational exposure) hoặc nghề nghiệp theo hướng dẫn của US EPA (Risk Assessment Guidance for Superfund, RAGS) (Công thức 2.9).

Với hơi PAHs, AF thường rất nhỏ vì không có hạt bám dính đáng kể; US EPA khuyến cáo dùng giá trị tham chiếu hoặc bỏ qua nếu không có dữ liệu cụ thể.

Thay vào đó, mô hình thường sử dụng Flux qua da (J) dựa trên hệ số thẩm (Kp): $J = Kp \times C$

Kp = hệ số thẩm qua da (cm/h) cho PAHs (tham khảo từ US EPA hoặc nghiên cứu thực nghiệm)

Giá trị tham số tham khảo (USEPA, WHO, các nghiên cứu trước)

Tham số	Giá trị tham khảo
SA (diện tích da tiếp xúc)	5700 cm ² (trẻ em), 18.000 cm ² (người lớn)
AF (hệ số bám dính)	0,07 mg/cm ² /ngày
ABS (hấp thụ qua da)	0,13 (13%)
EF (tần suất)	350 ngày/năm
ED (thời gian)	6 năm (trẻ em), 24–30 năm (người lớn)
BW (trọng lượng cơ thể)	15 kg (trẻ em), 60–70 kg (người lớn)
AT (thời gian trung bình)	25.550 ngày
CSF (BaP dermal)	3,85 (mg/kg/ngày) ⁻¹

Kết quả nghiên cứu ở Bảng 3.12 cho thấy nguy cơ ung thư gia tăng suốt đời (ILCR) đối với người lớn và trẻ em của PAHs hấp thụ qua da là không đáng kể, một vài vị trí giao thông rủi ro là chấp nhận được khi ILCR lớn hơn 10⁻⁶ từ 1,1 đến 1,9 lần.

3.4.3. *Rủi ro gây ung thư của PAHs trong không khí xung quanh qua hít thở*

Nghiên cứu đã tính toán liều phơi nhiễm ước tính trung bình đối với 16 PAH đối với người lớn và trẻ em ở khu dân cư lân cận là 1,13 và 2,86 ng/kg-bw/ngày.

Trong khi đó, EED của PAH ở khu vực giao thông cao hơn đáng kể (lần lượt là 3,24 và 8,18 ng/kg-bw/ngày đối với người lớn và trẻ em) (Bảng 3.8). Trong số 16 PAH, liều phơi nhiễm với Phe là cao nhất đối với người lớn và trẻ em (lần lượt là 0,394–0,860 ng/kg-bw/ngày và 0,994–2,17 ng/kg-bw/ngày). Một số PAH khác, chẳng hạn như BaA, BbF, BkF và BaP, mặc dù liều rủi ro phơi nhiễm thấp hơn, vẫn đáng lo ngại do độc tính cao của chúng. Tổng nồng độ BaP_{eq} và nguy cơ ung thư (ECR) đã được tính toán và thể hiện trong Bảng 3.10. Theo đó, mức trung bình của BaP_{eq} đối với 16PAH nằm trong khoảng 0,825–3,45 ng/m³ và 2,22–5,70 ng/m³ ở khu dân cư và khu vực giao thông, thấp hơn nhiều so với khu vực ngoại thành ở Trịnh Châu, Trung Quốc (28 ng/m³) (Wang và cs, 2015), khu công nghiệp (41,1 ng/m³) ở khu vực đồng bằng sông Dương Tử của Trung Quốc (Bi và cs, 2020), tại Hà Nội (209 ng/m³) (Ha và cs, 2020). Những kết quả này tương tự như dữ liệu được báo cáo từ Hồng Kông (trung bình: 0,64 ng/m³) (Peng và cs, 2011) và Côn Minh, Trung Quốc (phạm vi: 0,16–2,57 ng/m³) (Yang và cs, 2015). Đóng góp cao nhất vào khả năng gây ung thư của tổng PAHs là benzo[b]fluoranthene (lần lượt là 0,273–0,96 ng/m³ và 0,633–1,52 ng/m³ đối với khu dân cư và khu vực giao thông), tiếp theo là benzo[k]fluoranthene (0,039–1,07 ng/m³ và 0,395–1,94 ng/m³). Do đó, benzo[b]fluoranthene và benzo[k]fluoranthene có vẻ là những đóng góp chính vào PAH gây ung thư, thuộc nhóm PAH có trọng lượng phân tử cao (5 vòng).

Giá trị ECR trung bình của khu dân cư và khu vực giao thông tại Hà Nội trong suốt vòng đời 70 năm dao động từ $0,7 \times 10^{-4}$ đến $5,0 \times 10^{-4}$. Tại các khu vực giao thông, ECR trung bình do hít phải PAHs là $3,7 \times 10^{-4}$, trong khi tại các khu dân cư là $1,6 \times 10^{-4}$, vượt ngưỡng nguy cơ chung được chấp nhận là 10^{-6} . Cụ thể, nguy cơ ung thư do hít phải không khí có chứa PAHs tại Hà Nội cao hơn một chút so với ngưỡng giá trị được khuyến nghị bởi Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ, 2005 (phạm vi nguy cơ ung thư có thể chấp nhận được là 10^{-6} đến 10^{-4}).

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Luận án đã thu được các kết quả như sau:

- Đã nghiên cứu phát triển thành công quy trình phân tích đồng thời nhóm chất PAHs, PBDEs và phthalate trong mẫu không khí bằng kỹ thuật thu mẫu thụ động (PAS) và chủ động kết hợp với phương pháp sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC/MS). Kết quả giới hạn phát hiện của phương pháp đối với PAHs, PBDEs và phthalate dao động tương ứng trong khoảng 0,009 - 0,110 ng/m³, 3-10 pg/m³ và 0,08-0,30 ng/m³. Kết quả độ thu hồi của quy trình chuẩn bị mẫu đối với tất cả các chất PAHs, PBDEs và phthalate đều đạt trong khoảng 70 đến 115% (độ lệch chuẩn tương đối nhỏ hơn 15%).
- Đã nghiên cứu, đánh giá sự phân bố PAHs, PBDEs và phthalate trong mẫu không khí môi trường xung quanh tại Hà Nội. Tổng nồng độ của các chất PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh tương ứng là 45,0-451 ng/m³, 2-287 pg/m³ và 36,0-487 ng/m³. Trong đó, Anthracene, BDE-47 và DEHP là các chất có nồng độ cao nhất tương ứng với các nhóm PAHs, PBDEs và phthalate. Nồng độ các chất nghiên cứu ở mùa khô cao hơn mùa mưa. Nồng độ PAHs và PBDEs khu vực giao thông cao hơn (1,5 đến 2 lần) khu vực dân cư, trong khi đó phthalate ở khu vực giao thông cao hơn 2 đến 6 lần khu vực dân cư.
- Bước đầu đánh giá rủi ro ô nhiễm của các nhóm chất với người trưởng thành và trẻ em thông qua việc ước tính liều lượng phơi nhiễm PAHs, PBDEs và phthalate qua con đường hít thở không khí với nhóm người trưởng thành và trẻ em. Liều lượng phơi nhiễm ở khu vực giao thông đối với cả 3 nhóm chất đều lớn hơn so với khu dân cư, trong đó kết quả đối với PAHs rõ rệt nhất với liều lượng lớn hơn khoảng 3 lần. Liều phơi nhiễm đối với trẻ em đều lớn hơn người lớn đối với cả 3 nhóm chất. Kết quả này cho thấy nhóm trẻ em tại khu vực giao thông là nhóm có mức độ phơi nhiễm và rủi ro cao hơn.
- Nguy cơ ung thư vượt quá trung bình suốt đời (ECR) do tiếp xúc với PAHs qua đường hô hấp là $3,0 \times 10^{-4}$ tại các khu vực giao thông và $1,4 \times 10^{-4}$ tại các

khu dân cư. Những liều phơi nhiễm ước tính này cao hơn mức chấp nhận được của Văn phòng Đánh giá Nguy cơ Sức khỏe Môi trường của Cơ quan Bảo vệ Môi trường California. Nguy cơ ung thư gia tăng suốt đời (ILCR) do hấp thụ PAHs trong không khí qua da là không đáng kể trong khu vực dân cư và chấp nhận được tại một số vị trí giao thông.

KIẾN NGHỊ

Từ những kết quả đạt được, luận án kiến nghị một số định hướng nghiên cứu chuyên sâu như sau:

- Mở rộng phạm vi không gian và thời gian quan trắc. Thực hiện quan trắc ở nhiều địa điểm khác nhau (khu công nghiệp, khu dân cư ven sông, vùng ngoại ô) và kéo dài thời gian đo đạc để đánh giá phân bố theo không gian và xu hướng biến đổi dài hạn và tác động của chính sách giảm phát thải.
- Mở rộng nghiên cứu sang các con đường phơi nhiễm khác ngoài hít thở như ăn uống, tiếp xúc qua da, bụi trong nhà.
- Nghiên cứu hiệu quả của các biện pháp giảm phát thải như thay đổi nhiên liệu, giới hạn lưu thông phương tiện cũ, tăng mảng xanh. So sánh nồng độ và rủi ro trước và sau khi áp dụng chính sách để đánh giá hiệu quả.

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

1. Anh Viet Nguyen, **Tu Van Vu**, Chi Linh Thi Pham, Viet Ngoc Nguyen, Nguyen Thuy Ta, Anh Quoc Hoang, Minh Binh Tu, Tri Manh Tran (2023). Widespread distribution of phthalic acid esters in indoor and ambient air samples collected from Hanoi, Vietnam. *Environmental Science and Pollution Research*. 30, 63175–63184. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26558-5>.
2. **Vu Van Tu**, Nguyen Viet Anh, Vu Thi Thanh Nhai, Nguyen Thi Kim Oanh, Chu Ngoc Chau, Tran Van Cuong, Tu Binh Minh, Tran Manh Tri (2023). An effective method for determination of phthalic acid diesters in air samples. *Analytica Vietnam Conference 2023*.
3. **Vu Van Tu**, Nguyen Viet Anh, Vu Thi Thanh Nhai, Nguyen Thi Kim Oanh, Tu Binh Minh, Tran Manh Tri (2023). Distribution of phthalate acid esters in indoor and outdoor air samples collected from Hanoi metropolitan areas in Vietnam. *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*. <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5614>.
4. **Tu Van Vu**, Cuong Van Tran, Nam Hoang, Hien Thi Do, Chieu Van Le, Phan Quang Thang, Tu Binh Minh, Tri Manh Tran (2024). Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air samples from Hanoi urban areas, Vietnam, and its implications for inhalation exposure. *Environmental Science and Pollution Research*. 31, 55132-55144. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34867-6>
5. **Tu Van Vu**, Cuong Van Tran, Nam Hoang, Hien Thi Do, Hải Thanh Thi Nguyen, Thang Minh Hoang, Thao Thi Le, Phong Viet Nguyen, Minh Binh Tu, Tri Manh Tran (2024). Monitoring of PBDEs using passive air samplers (PUF) in air samples collected from urban areas in Hanoi, Vietnam. Proceedings of Occupational Safety, Health, and Environment (OSHE2024), October 24–26, 2024, Vietnam National University – Central Institute for Natural Resources and Environmental Studies, Vietnam. 29-41.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

1. Nghiêm Trung Dũng (2005) *Nghiên cứu mức độ phát thải và lan truyền của các Hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) tại Hà Nội*. Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Tiếng Anh

2. Anh, H.Q. *et al.* (2019). “A preliminary investigation of 942 organic micro-pollutants in the atmosphere in waste processing and urban areas, northern Vietnam: Levels, potential sources, and risk assessment,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 167, pp. 354–364. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.026>.
3. Anh, H.Q. *et al.* (2020). “Polyurethane foam-based passive air sampling for simultaneous determination of POP- and PAH-related compounds: A case study in informal waste processing and urban areas, northern Vietnam,” *Chemosphere*, 247, p. 125991. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520301831>.
4. Aragón, M., Marcé, R.M. and Borrull, F. (2012). “Determination of phthalates and organophosphate esters in particulated material from harbour air samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography–mass spectrometry,” *Talanta*, 101, pp. 473–478. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.09.062>.
5. Atsdr (2017). *Toxicological profile for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)*.
6. Ballschmiter, K. and Zell, M. (1980). “Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography,” *Fresenius’ Zeitschrift für analytische Chemie*, 302(1), pp. 20–31. Available at: <https://doi.org/10.1007/BF00469758>.
7. Basis, A. and Samara, C. (2012). “Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor and outdoor environments – A review on occurrence and human

- exposure,” *Environmental Pollution*, 169, pp. 217–229. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.04.009>.
8. Bi, C. *et al.* (2020). “Characteristics, sources and health risks of toxic species (PCDD/Fs, PAHs and heavy metals) in PM_{2.5} during fall and winter in an industrial area,” *Chemosphere*, 238, p. 124620. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124620>.
 9. Bidleman, T.F. (1988). “Atmospheric processes,” *Environmental Science & Technology*, 22(4), pp. 361–367. Available at: <https://doi.org/10.1021/es00169a002>.
 10. Bidleman, T.F., Billings, W.N. and Foreman, W.T. (1986). “Vapor-particle partitioning of semivolatile organic compounds: estimates from field collections,” *Environmental Science & Technology*, 20(10), pp. 1038–1043. Available at: <https://doi.org/10.1021/es00152a013>.
 11. Bieniek, D., Bahadir, M. and Korte, F. (1989). “Formation of heterocyclic hazardous compounds by thermal degradation of organic compounds,” *Heterocycles*, 28(2), pp. 719–722.
 12. Blanchard, O. *et al.* (2014). “Measurements of semi-volatile organic compounds in settled dust: influence of storage temperature and duration,” *Indoor Air*, 24(2), pp. 125–135.
 13. Boström, C.-E. *et al.* (2002). “Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air,” *Environmental Health Perspectives*, 110, pp. 451–488. Available at: <https://doi.org/10.1289/ehp.110-1241197>.
 14. Cao, H. *et al.* (2017). “Urbanization-related changes in soil PAHs and potential health risks of emission sources in a township in Southern Jiangsu, China,” *Science of The Total Environment*, 575, pp. 692–700. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.106>.
 15. Cao, Z. *et al.* (2019). “Spatial, seasonal and particle size dependent variations of PAH contamination in indoor dust and the corresponding human health

- risk,” *Science of The Total Environment*, 653, pp. 423–430. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.413>.
16. Cao, Z. *et al.* (2020). “Size-distribution-based assessment of human inhalation and dermal exposure to airborne parent, oxygenated and chlorinated PAHs during a regional heavy haze episode,” *Environmental Pollution*, 263, p. 114661. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114661>.
 17. Chen, B.H. and Lin, Y.S. (1997). “Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Processing of Duck Meat,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(4), pp. 1394–1403. Available at: <https://doi.org/10.1021/jf9606363>.
 18. Chen, L. *et al.* (2013). *Spatial and seasonal variations of PBDEs in atmospheric deposition from urban and rural sites in China. Science of the Total Environment*, 445–446, 164–170.
 19. Chen, L. *et al.* (2014). “Phthalate diesters in Airborne PM2.5 and PM10 in a suburban area of Shanghai: Seasonal distribution and risk assessment,” *The Science of the total environment*, 497-498C, pp. 467–474. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.012>.
 20. Chen, Y. *et al.* (2016). “Ambient PM2.5-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Changhua County, central Taiwan: Seasonal variation, source apportionment and cancer risk assessment,” *Environmental Pollution*, 218, pp. 372–382. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.016>.
 21. Chen, Y. *et al.* (2018). “PM2.5-bound phthalates in indoor and outdoor air in Beijing: Seasonal distributions and human exposure via inhalation,” *Environmental Pollution*, 241, pp. 369–377. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.081>.
 22. Cheng, H. *et al.* (2013). “A comparison study of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in three Indian cities using PUF disk passive air

- samplers,” *Atmospheric Environment*, 73, pp. 16–21. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.001>.
23. Choi, S.-D. *et al.* (2012). “Improving the spatial resolution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons using passive air samplers in a multi-industrial city,” *Journal of Hazardous Materials*, 241–242, pp. 252–258. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.039>.
 24. Dohányosová, P., Dohnal, V. and Fenclová, D. (2003). “Temperature dependence of aqueous solubility of anthracenes: accurate determination by a new generator column apparatus,” *Fluid Phase Equilibria*, 214(2), pp. 151–167. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(03\)00353-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(03)00353-4).
 25. Duan, X. *et al.* (2014). “Personal inhalation exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural residents in a typical northern city in China,” *Indoor Air*, 24(5), pp. 464–473. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/ina.12099>.
 26. Elzein, A. *et al.* (2019). “Variability of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxidative derivatives in wintertime Beijing, China,” *Atmos. Chem. Phys.*, 19(13), pp. 8741–8758. Available at: <https://doi.org/10.5194/acp-19-8741-2019>.
 27. Elzein, A. *et al.* (2020). “A comparison of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in summer Beijing (China) and Delhi (India),” *Atmos. Chem. Phys.*, 20(22), pp. 14303–14319. Available at: <https://doi.org/10.5194/acp-20-14303-2020>.
 28. Finizio, A. *et al.* (1997). “Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols,” *Atmospheric Environment*, 31(15), pp. 2289–2296. Available at: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00013-7).
 29. Fromme, H. *et al.* (2013). “Phthalates in German daycare centers: Occurrence in air and dust and the excretion of their metabolites by children (LUPE 3),” *Environment International*, 61, pp. 64–72. Available at:

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.09.006>.

30. Fromme, H. *et al.* (2014). “Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecane (HBCD) and ‘novel’ brominated flame retardants in house dust in Germany,” *Environment International*, 64, pp. 61–68. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.11.017>.
31. Fu, P. *et al.* (2021). *Source apportionment and health risk assessment of atmospheric phthalates in urban China*. **Science of the Total Environment**, 753, 141885.
32. Galarneau, E. (2008). “Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment,” *Atmospheric Environment*, 42(35), pp. 8139–8149. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.025>.
33. Gamboa-Loira, B. *et al.* (2022). “Epidemiologic evidence of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and breast cancer: A systematic review and meta-analysis,” *Chemosphere*, 290, p. 133237. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133237>.
34. Gorczyca, D.P. and Brenner, R.J. (1997). *The augmented breast : radiologic and clinical perspectives*. New York: Thieme Medical Publishers. Available at: https://archive.org/details/isbn_3131038810_o8k7.
35. Guo, Y. *et al.* (2011). “Occurrence of Phthalate Metabolites in Human Urine from Several Asian Countries,” *Environmental Science & Technology*, 45(7), pp. 3138–3144. Available at: <https://doi.org/10.1021/es103879m>.
36. Guo, Y. and Kannan, K. (2013). “A Survey of Phthalates and Parabens in Personal Care Products from the United States and Its Implications for Human Exposure,” *Environmental Science & Technology*, 47(24), pp. 14442–14449. Available at: <https://doi.org/10.1021/es4042034>.
37. Guo, Y. *et al.* (2016). *Phthalate emissions from vehicles: A potential overlooked source in urban air pollution*. **Environmental Science & Technology**, 50(23), 13112–13120.

38. Gouin, T. *et al.* (2004). *Evidence for atmospheric transport and deposition of PBDEs to the Arctic*. **Environmental Science & Technology**, 38(19), 4484–4490.
39. Ha, V.T. Le *et al.* (2020). “PM_{2.5}-bound PAHs in the indoor and outdoor air of nursery schools in Ha Noi, Viet Nam and health implication,” *Vietnam Journal of Science and Technology*, 58(3), pp. 319–327. Available at: <https://doi.org/10.15625/2525-2518/58/3/14224>.
40. Harner, T. *et al.* (2006). “Passive sampler derived air concentrations of PBDEs along an urban–rural transect: Spatial and temporal trends,” *Chemosphere*, 64(2), pp. 262–267. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.018>.
41. Harner, T. *et al.* (2013). “Calibration and application of PUF disk passive air samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs),” *Atmospheric Environment*, 75, pp. 123–128. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.012>.
42. Harrad, S. and Hunter, S. (2006). “Concentrations of Polybrominated Diphenyl Ethers in Air and Soil on a Rural–Urban Transect Across a Major UK Conurbation,” *Environmental Science & Technology*, 40(15), pp. 4548–4553. Available at: <https://doi.org/10.1021/es0606879>.
43. Herbstman, J.B. *et al.* (2010). “Prenatal exposure to PBDEs and neurodevelopment,” *Environmental Health Perspectives*, 118(5), pp. 712–719. Available at: <https://doi.org/10.1289/ehp.0901340>.
44. Hoang, A.Q. *et al.* (2023). “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air and Dust Samples from Vietnamese End-of-life Vehicle Processing Workshops: Contamination Status, Sources, and Exposure Risks,” *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 110(6), p. 110. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00128-023-03757-x>.
45. IARC (2013). *Air pollution and cancer*. Edited by A.J.. Cohen, J.M.. Samet, and K. Straif. International Agency for Research on Cancer.
46. Jaward và cs (2005). *Atmospheric concentrations of PBDEs and PCBs in Asia*.

Environmental Science & Technology, 39(18), 6939–6945.

47. Ji, K. *et al.* (2025). “Impacts of COVID-19 lockdown on PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Hohhot, Northern China: characteristics, sources, and source-specific health risks,” *Environmental Health*, 24(1), p. 5. Available at: <https://doi.org/10.1186/s12940-025-01161-y>.
48. Jin, M. *et al.* (2022). “Pollution characteristics and source identification of PBDEs in public transport microenvironments,” *Science of The Total Environment*, 820, p. 153159. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153159>.
49. Katsoyiannis, A., Sweetman, A.J. and Jones, K.C. (2011). “PAH Molecular Diagnostic Ratios Applied to Atmospheric Sources: A Critical Evaluation Using Two Decades of Source Inventory and Air Concentration Data from the UK,” *Environmental Science & Technology*, 45(20), pp. 8897–8906. Available at: <https://doi.org/10.1021/es202277u>.
50. Khairy, M.A. and Lohmann, R. (2013). “Source apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Alexandria, Egypt,” *Chemosphere*, 91(7), pp. 895–903. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.018>.
51. Kim, D. *et al.* (2009). “Environmental aging of polycyclic aromatic hydrocarbons on soot and its effect on source identification,” *Chemosphere*, 76(8), pp. 1075–1081. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.04.031>.
52. Kim, I.S., Lee, J.Y. and Kim, Y.P. (2013). “Impact of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from North Korea to the air quality in the Seoul Metropolitan Area, South Korea,” *Atmospheric Environment*, 70, pp. 159–165. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.12.040>.
53. Kohoutek, J., Holoubek, I. and Klánová, J. (2006). *Methodology of passive sampling*. Available at: <http://www.tocoen.cz>.

54. Koniecki, D. *et al.* (2011). "Phthalates in cosmetic and personal care products: concentrations and possible dermal exposure," *Environmental Research*, 111(3), pp. 329–336. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2011.01.013>.
55. Koproch, N., Dahmke, A. and Köber, R. (2019). "The aqueous solubility of common organic groundwater contaminants as a function of temperature between 5 and 70 °C," *Chemosphere*, 217, pp. 166–175. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.153>.
56. Law, R.J. *et al.* (2014). "Levels and trends of PBDEs and HBCDs in the global environment: Status at the end of 2012," *Environment International*, 65, pp. 147–158. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.01.006>.
57. Lee, J. H. *et al.* (2020). *Characterization of phthalate esters in urban air: Influence of traffic and temperature*. **Atmospheric Environment**, 223, 117242.
58. Li, C. *et al.* (2005). "Vertical distribution of PAHs in the indoor and outdoor PM_{2.5} in Guangzhou, China," *Building and Environment*, 40(3), pp. 329–341. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2004.05.015>.
59. Li, J.-N. *et al.* (2023). "Occurrence, Sources, and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Road Environments from Harbin, a Megacity of China," *Toxics*. Available at: <https://doi.org/10.3390/toxics11080695>.
60. Li, W.-L. *et al.* (2016). "Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Surface Soils across Five Asian Countries: Levels, Spatial Distribution, and Source Contribution," *Environmental Science & Technology*, 50(23), pp. 12779–12788. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04046>.
61. Linares, V., Bellés, M. and Domingo, J.L. (2015). "Human exposure to PBDE and critical evaluation of health hazards," *Archives of Toxicology*, 89(3), pp. 335–356. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00204-015-1457-1>.
62. Liu, S. *et al.* (2010). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of different land uses in Beijing, China: Distribution, sources and their

- correlation with the city's urbanization history,” *Journal of Hazardous Materials*, 177(1), pp. 1085–1092. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.032>.
63. Mantis, J., Chaloulakou, A. and Samara, C. (2005). “PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece,” *Chemosphere*, 59(5), pp. 593–604. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504009737>.
64. Manzetti, S. (2013). “Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: environmental fate and transformation,” *Polycyclic Aromatic Compounds*, 33(4), pp. 311–330.
65. Masclet, P. *et al.* (1988). “Long range transport and gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons at a remote site in the Mediterranean Sea,” *Atmospheric Environment* (1967), 22(4), pp. 639–650. Available at: [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(88\)90002-9](https://doi.org/10.1016/0004-6981(88)90002-9).
66. Measurements, J.R.C.I. for R.M. and Wenzl, T. (2009). *Methods for the determination of phthalates in food outcome of a survey conducted among European food control laboratories*. Publications Office. Available at: <https://doi.org/doi/10.2787/1406>.
67. Meek, M.E., Chan, P.K.L. and Bartlett, S. (1994). “Polycyclic aromatic hydrocarbons: Evaluation of risks to health from environmental exposure in Canada,” *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 12(2), pp. 443–452. Available at: <https://doi.org/10.1080/10590509409373459>.
68. Moreau-Guigon, E. *et al.* (2016). “Seasonal fate and gas/particle partitioning of semi-volatile organic compounds in indoor and outdoor air,” *Atmospheric Environment*, 147, pp. 423–433. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.006>.
69. Nguyen, A.V. *et al.* (2023). “Widespread distribution of phthalic acid esters in indoor and ambient air samples collected from Hanoi, Vietnam,” *Environmental Science and Pollution Research*, 30(22), pp. 63175–63184.

Available at: <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26558-5>.

70. Nguyen, T.N.T. *et al.* (2018). “Seasonal variation, phase distribution, and source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at a semi-rural site in Ulsan, South Korea,” *Environmental Pollution*, 236, pp. 529–539. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.080>.
71. Nisbet, I.C.T. and LaGoy, P.K. (1992). “Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs),” *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16(3), pp. 290–300. Available at: [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X).
72. Nwaozuzu, C., Patrick-Iwuanyanwu, K. and Abah, S. (2021). “Systematic Review of Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Obstructive Lung Disease,” *Journal of Health and Pollution*, 11. Available at: <https://doi.org/10.5696/2156-9614-11.31.210903>.
73. Oliveira, R.L., Varandas, L. and Arbilla, G. (2014). “Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in the vicinity of a petrochemical complex located in a densely populated area of the Rio de Janeiro, Brazil,” *Atmospheric Pollution Research*, 5(1), pp. 87–95. Available at: <https://doi.org/10.5094/APR.2014.011>.
74. Ouyang, X. *et al.* (2019). “Pollution characteristics of 15 gas- and particle-phase phthalates in indoor and outdoor air in Hangzhou,” *Journal of Environmental Sciences*, 86, pp. 107–119. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.05.008>.
75. Pei, X.Q. *et al.* (2013). “Concentration and risk assessment of phthalates present in indoor air from newly decorated apartments,” *Atmospheric Environment*, 68, pp. 17–23. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.039>.
76. Peng, Q. *et al.* (2011). “Soil nitrous oxide emissions from a typical semiarid temperate steppe in inner Mongolia: effects of mineral nitrogen fertilizer levels and forms,” *Plant and Soil*, 342(1), pp. 345–357. Available at:

<https://doi.org/10.1007/s11104-010-0699-1>.

77. Pérez-Feás, C. *et al.* (2010). “Phthalates determination in pharmaceutical formulae used in parenteral nutrition by LC-ES-MS: importance in public health,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(2), pp. 529–535. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3337-0>.
78. Pham, C.T. *et al.* (2015). “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particles and Soil at a Traffic Site in Hanoi, Vietnam,” *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35(5), pp. 355–371. Available at: <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.903284>.
79. Quoc Anh, H. *et al.* (2019). “Analysis and Evaluation of Contamination Status of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Settled House and Road Dust Samples from Hanoi,” *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, 35(4), pp. 63–71. Available at: <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4943>.
80. Ravindra, K., Sokhi, R. and Van Grieken, R. (2008). “Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation,” *Atmospheric Environment*, 42(13), pp. 2895–2921. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>.
81. Salaudeen, T. *et al.* (2018). “Phthalates removal efficiency in different wastewater treatment technology in the Eastern Cape, South Africa,” *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(5), p. 299. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6665-8>.
82. Sanli, G. *et al.* (2023). “Concentrations, phase exchanges and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) In Bursa-Turkey,” *Environmental Research*, 232, p. 116344. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116344>.
83. Shoeib, M. & Harner, T. (2002). *Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants*. **Environmental Science & Technology**, 36(19), 4142–4151.

84. Singh, D.P. *et al.* (2013). “Emissions estimates of PAH from biomass fuels used in rural sector of Indo-Gangetic Plains of India,” *Atmospheric Environment*, 68, pp. 120–126. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.042>.
85. Stapleton, H. *et al.* (2008). “Measurement of Polybrominated Diphenyl Ethers on Hand Wipes: Estimating Exposure from Hand-to-Mouth Contact,” *Environmental science & technology*, 42, pp. 3329–3334. Available at: <https://doi.org/10.1021/es7029625>.
86. Swan, S. *et al.* (2005). “Decrease in Anogenital Distance among Male Infants with Prenatal Phthalate Exposure,” *Environmental health perspectives*, 113, pp. 1056–1061. Available at: <https://doi.org/10.1289/ehp.8100>.
87. Szewczyńska, M., Pośniak, M. and Dobrzyńska, E. (2020). “Determination of phthalates in particulate matter and gaseous phase emitted into the air of the working environment,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(1), pp. 175–186. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02435-y>.
88. Tao, S. *et al.* (2007). “Vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric boundary layer of Beijing in winter,” *Atmospheric Environment*, 41(40), pp. 9594–9602. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.08.026>.
89. Thang, P.Q. *et al.* (2019). “Seasonal characteristics of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a petrochemical and oil refinery industrial area on the west coast of South Korea,” *Atmospheric Environment*, 198, pp. 398–406. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.11.008>.
90. Thang, P.Q. *et al.* (2020). “Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons using passive air samplers in Seoul, South Korea: Spatial distribution, seasonal variation, and source identification,” *Atmospheric Environment*, 229, p. 117460. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117460>.
91. Thi Hien To *et al.* (2019). “A comparison of PM_{2.5} and PAHs in ambient air

- between an urban background site and a background site in Ho Chi Minh city,” *Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering*, 61(2), pp. 79–83. Available at: [https://doi.org/10.31276/VJSTE.61\(2\).79-83](https://doi.org/10.31276/VJSTE.61(2).79-83).
92. Tobiszewski, M. and Namieśnik, J. (2012). “PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources,” *Environmental Pollution*, 162, pp. 110–119. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>.
 93. Tran, T.M. *et al.* (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*, 601–602, pp. 1695–1701. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.016>.
 94. Tran, T.M. and 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*, 68(3), pp. 489–499. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0140-0>.
 95. Trung, N.T. *et al.* (2021). “Polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter samples from Hanoi, Vietnam: Particle size distribution, aryl hydrocarbon ligand receptor activity, and implication for cancer risk assessment,” *Chemosphere*, 280, p. 130720. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130720>.
 96. Tuduri, L., Harner, T. and Hung, H. (2006). “Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates,” *Environmental Pollution*, 144(2), pp. 377–383. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.047>.
 97. Wang, C. *et al.* (2012). “Summer atmospheric polybrominated diphenyl ethers in urban and rural areas of northern China,” *Environmental Pollution*, 171, pp. 234–240. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.07.041>.
 98. Wang, J. *et al.* (2015). “Long term observations of PM_{2.5}-associated PAHs:

- Comparisons between normal and episode days,” *Atmospheric Environment*, 104, pp. 228–236. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.01.026>.
99. Wang, X. *et al.* (2014). “Indoor phthalate concentration and exposure in residential and office buildings in Xi’an, China,” *Atmospheric Environment*, 87, pp. 146–152. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231014000272>.
 100. Wang, X. *et al.* (2019). *Seasonal characteristics and potential sources of PBDEs in ambient air in Southeast Asia*. **Chemosphere**, 234, 466–474.
 101. Wang, X. *et al.* (2019). *Spatial variation and source identification of phthalates in atmospheric particles from urban and suburban areas in Southeast Asia*. **Environmental Pollution**, 252, 1678–1686.
 102. WHO (1996). *Environmental Health Criteria series, Environmental Science and Pollution Research*. Available at: <https://doi.org/10.1007/BF02985531>.
 103. WHO (2016). “Ambient Air Pollution: A Global Assessment of Exposure and Burden of Disease,” *Working Papers id:11368, eSocialSciences* [Preprint].
 104. WHO (2017). *Evolution of WHO air quality guidelines: past, present and future*. Edited by World Health Organization. Regional Office for Europe. Available at: <http://www.euro.who.int/pubrequest>.
 105. WHO (2018). *Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-123*.
 106. Yang, M. *et al.* (2013). “Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Air across China: Levels, Compositions, and Gas-Particle Partitioning.,” *Environmental science & technology*, 47. Available at: <https://doi.org/10.1021/es4022409>.
 107. Yang, X. *et al.* (2015). “Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with total suspended particles and surface soils in Kunming, China:

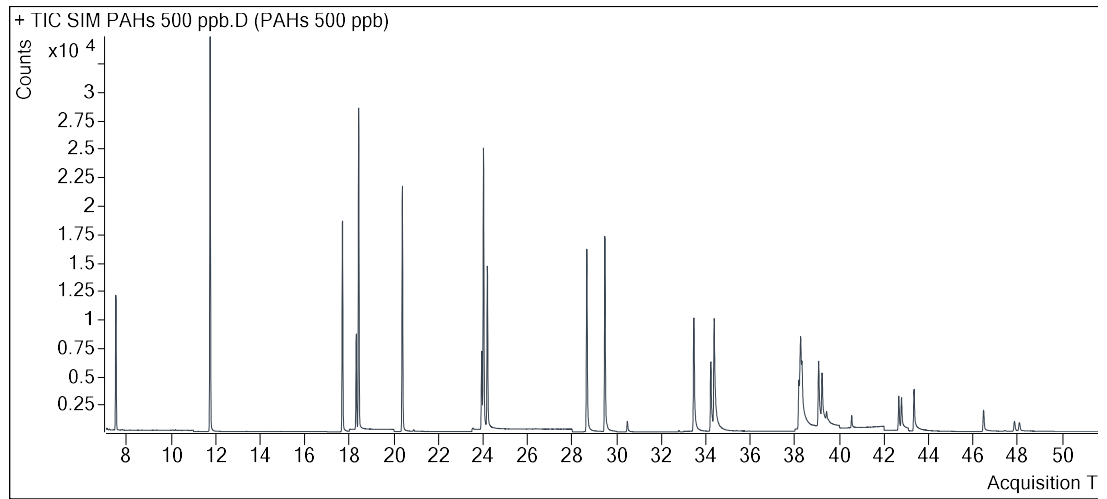
- distribution, possible sources, and cancer risks,” *Environmental Science and Pollution Research*, 22(9), pp. 6696–6712. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3858-8>.
108. Yunker, M.B. *et al.* (2002). “PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition,” *Organic Geochemistry*, 33(4), pp. 489–515. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5).
 109. Zhang, Y. *et al.* (2009). “Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of Chinese population,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(50), pp. 21063–21067. Available at: <https://doi.org/10.1073/pnas.0905756106>.
 110. Zhang, Y. and Tao, S. (2009). “Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004,” *Atmospheric environment*, 43(4), pp. 812–819.
 111. Zhang, X. *et al.* (2011). *Seasonal variations and gas–particle partitioning of PBDEs in urban air of China*. **Atmospheric Environment**, 45(31), 5593–5599.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Điều kiện sắc ký phân tích PAHs

Thông số	Điều kiện chạy máy
Thiết bị	Agilent Technologies 8890B gas chromatograph (GC) interfaced with a 5977C mass spectrometer
Cột	HP-5MS-UI column (30 m x 0.25 mm; 0.25 μ m)
Cổng bơm	Chế độ không chia dòng, Thể tích mẫu bơm 1 μ L, Nhiệt độ cổng bơm 300°C
Khí mang	Helium, Tốc độ dòng 1.0 mL/min
Chương trình lò cột	60°C (Giữ 1 phút), to 320°C (10°C/phút, giữ 5 phút),
Nhiệt độ đoạn nối	250°C
Nhiệt độ buồng ion hóa	230°C
Chế độ ion hóa	EI, Năng lượng bắn phá electron 70 eV
Chế độ chạy máy	Selective ion monitoring (SIM)

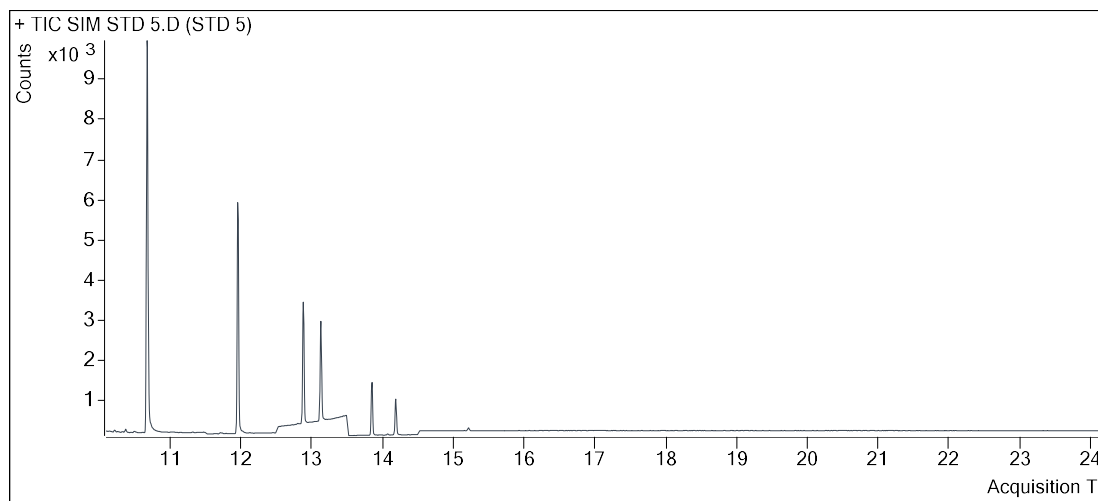
Phụ lục 2: Sắc ký đồ chuẩn hỗn hợp PAHs



Phụ lục 3: Điều kiện phân tích PBDEs

Thông số	Điều kiện chạy máy
Thiết bị	Agilent Technologies 8890B gas chromatograph (GC) interfaced with a 5977C mass spectrometer
Cột	HP-5MS-UI column (30 m x 0.25 mm; 0.25 μ m)
Công bơm	Chế độ không chia dòng, Thể tích mẫu bơm 1 μ L, Nhiệt độ cổng bơm 300°C
Khí mang	Helium, Tốc độ dòng 1.2 mL/min
Chương trình lò cột	100°C (Giữ 1 phút), 100 đến 250°C (20°C/phút, giữ 0 phút), 250 đến 320°C (5°C/phút, giữ 5 phút),
Nhiệt độ đoạn nối	250°C
Nhiệt độ buồng ion hóa	230°C
Chế độ ion hóa	EI, Năng lượng bắn phá electron 70 eV
Chế độ chạy máy	Selective ion monitoring (SIM)

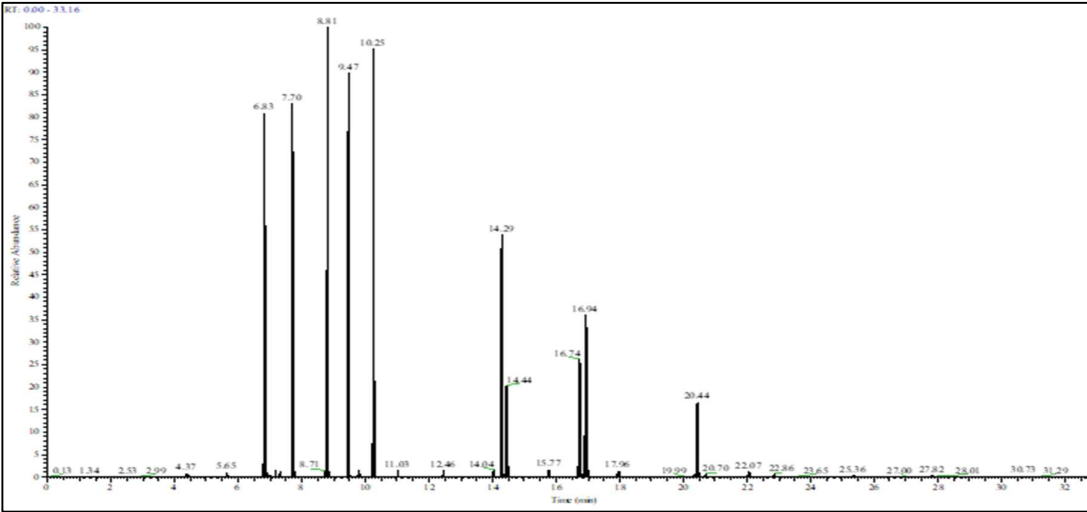
Phụ lục 4: Sắc ký đồ PBDEs



Phụ lục 5: Điều kiện phân tích phthalate

Thông số	Điều kiện chạy máy		
Thiết bị	GC Trace 1310 and ISQ 7000 MS (Thermo Scientific)		
Cột	TG-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; Thermo Scientific)		
Cổng bơm	Chế độ không chia dòng, Thể tích mẫu bơm 1 μL, Nhiệt độ cổng bơm 280°C		
Khí mang	Helium, Tốc độ dòng khí 1.0 mL/min		
Chương trình lò cột	80°C (Giữ 1 phút), lên 180 (12°C/phút, giữ 1 phút), lên 230°C (6°C/phút), lên 270 (8°C/phút, giữ 2 phút), lên 300 (30°C/phút, giữ 10 phút),		
Nhiệt độ đoạn nối	250°C		
Nhiệt độ buồng ion hóa	230°C		
Chế độ ion hóa	EI, Năng lượng bắn phá electron 70 eV		
Chế độ chạy máy	Selective ion monitoring (SIM)		
<i>Hợp chất</i>	<i>m/z (bold: quantification ion)</i>	<i>Chuẩn đồng hành</i>	<i>m/z (bold: quantification ion)</i>
DMP	163	DMP- <i>d4</i>	153
DEP	149 (177)	DEP- <i>d4</i>	153
DPP	149	DPP- <i>d4</i>	153
DnBP	149 (233)	DiBP- <i>d4</i>	153
DiBP	149 (233)		
DnHP	149 (279)	DnHP- <i>d4</i>	153
BzBP	149 (206, 233)	BzBP- <i>d4</i>	153
DCHP	149		
DEHP	149 (167, 279)	DEHP- <i>d4</i>	153
DnOP	297		

Phụ lục 6: Sắc ký đồ chuẩn phthalate

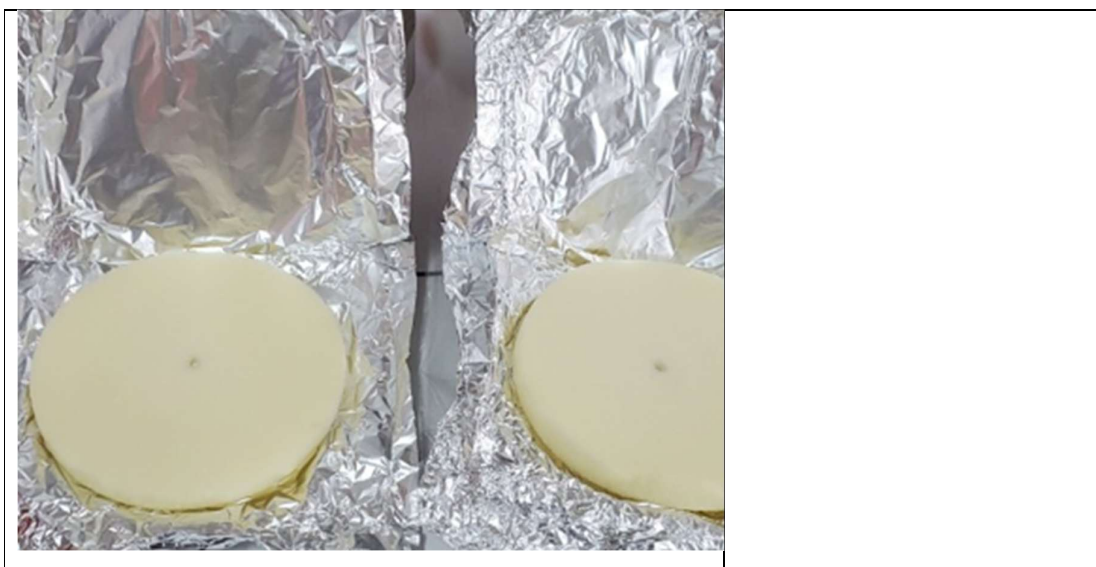


Phụ lục 7: Một số hình ảnh thu mẫu



Phụ lục 8: Một số hình ảnh xử lý mẫu





Phụ lục 9: Thông tin mẫu

Vị trí lấy mẫu	Tọa độ	Ký hiệu	Thời gian lấy mẫu PAHs và PBDEs		Thời gian lấy mẫu phthalate
			Từ	Đến	
8th, The Pride	105°45'25.6"; 20°58'18.1"N	F8.1	16/5/2021	06/6/2021	
		F8.2	05/12/2021	26/12/2021	
		F8.3	5/8/2022	26/8/2022	16/8/2022
		F8.4	3/12/2022	24/12/2022	2023
15th, The Pride	105°45'25.6"; 20°58'18.1"N	F15.1	16/5/2021	06/6/2021	
		F15.2	05/12/2021	26/12/2021	
		F15.3	5/8/2022	26/8/2022	
		F15.4	3/12/2022	24/12/2022	
27th, The Pride	105°45'25.6"; 20°58'18.1"N	F27.1	16/5/2021	06/6/2021	
		F27.2	05/12/2021	26/12/2021	
		F27.3	5/8/2022	26/8/2022	17/8/2022
		F27.4	3/12/2022	24/12/2022	2023
37th, The Pride	105°45'25.6"; 20°58'18.1"N	F37.1	16/5/2021	06/6/2021	
		F37.2	05/12/2021	26/12/2021	
		F37.3	5/8/2022	26/8/2022	17/8/2022
		F37.4	3/12/2022	24/12/2022	2023
Ground, The Pride	105°45'25.6"; 20°58'18.1"N	T1.1	16/5/2021	06/6/2021	
		T1.2	05/12/2021	26/12/2021	
		T1.3	5/8/2022	26/8/2022	16/8/2022
		T1.4	3/12/2022	24/12/2022	2023
Vinh House, Kim Market, Dong Anh	105°51'56.1"; 21°10'41.1"N	T2.1	16/5/2021	06/6/2021	
		T2.2	05/12/2021	26/12/2021	
		T2.3	5/8/2022	26/8/2022	20/8/2022
		T2.4	3/12/2022	24/12/2022	2023

Vị trí lấy mẫu	Tọa độ	Ký hiệu	Thời gian lấy mẫu PAHs và PBDEs		Thời gian lấy mẫu phthalate
			Từ	Đến	
410 Co Nhue	105°46'42.0"; 21°04'09.7"N	T3.1	16/5/2021	06/6/2021	
		T3.2	05/12/2021	26/12/2021	
		T3.3	5/8/2022	26/8/2022	19/8/2022
		T3.4	3/12/2022	24/12/2022	2023
LK1-Q12, Lô LK-74, Bac An Khanh	105°43'39"E; 21°00'59.3"N	R1.1	16/5/2021	05/6/2021	
		R1.2	05/12/2021	25/12/2021	
		R1.3	6/8/2022	27/8/2022	18/8/2022
		R1.4	3/12/2022	24/12/2022	2023
Tien House, 95/2 Nam Du, Linh Nam	105°53'18"E; 20°59'05"N	R2.1	16/5/2021	06/6/2021	
		R2.2	05/12/2021	26/12/2021	
		R2.3	5/8/2022	26/8/2022	18/8/2022
		R2.4	3/12/2022	24/12/2022	2023
38/28 Doc Tho Lao, Lo Duc	105°51'27.2"; 21°00'40.8"N	R3.1	16/5/2021	06/6/2021	
		R3.2	05/12/2021	26/12/2021	
		R3.3	5/8/2022	26/8/2022	18/8/2022
		R3.4	3/12/2022	24/12/2022	2023
477/28/19 Kim Ma	105°48'48.6"; 21°01'45.7"N	R4.1	16/5/2021	06/6/2021	
		R4.2	05/12/2021	26/12/2021	
		R4.3	5/8/2022	26/8/2022	19/8/2022
		R4.4	3/12/2022	24/12/2022	2023
154/25B Bac Cau, Ngoc Thuy, Long Bien	105°51'31.8"; 21°04'05.8"N	R5.1	16/5/2021	06/6/2021	
		R5.2	05/12/2021	26/12/2021	
		R5.3	5/8/2022	26/8/2022	19/8/2022
		R5.4	3/12/2022	24/12/2022	2023

Vị trí lấy mẫu	Tọa độ	Ký hiệu	Thời gian lấy mẫu PAHs và PBDEs		Thời gian lấy mẫu phthalate
			Từ	Đến	
Intracom riverside, Vinh Ngoc, Dong Anh	105°49'41.1"; 21°06'47.0"N	R6	3/12/2022	24/12/2022	20/8/2022
A1 Nguyen Co Thach, Nam Tu Liem	105°45'58.7"; 21°02'12.1"N	R7	3/12/2022	24/12/2022	20/8/2022

Phụ lục 10: Nồng độ các chất trong không khí xung quanh Hà Nội

Bảng PL 10.1: Nồng độ PAHs trong các mẫu không khí xung quanh Hà Nội

KHM	Nồng độ PAHs trong các mẫu không khí xung quanh Hà Nội (ng/m³)																
	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	ΣPAHs
F8.1	0,82	1,94	1,38	10,6	36,1	8,38	23,1	25,3	3,21	5,02	4,9	11,2	n,d	n,d	n,d	n,d	132
F8.2	0,97	2,03	1,56	11,7	48,9	6,99	25,9	29,3	3,37	5,61	5,09	10,2	n,d	n,d	n,d	n,d	152
F8.3	n,d	n,d	n,d	6,83	82,1	3,16	23,8	15,0	1,19	2,30	3,78	9,61	n,d	n,d	n,d	n,d	148
F8.4	0,32	3,05	1,24	12,1	18,1	1,30	7,93	8,70	25,9	3,70	2,06	5,01	1,10	3,61	5,36	4,32	104
F15.1	5,36	1,88	1,31	9,78	21,1	12,2	12,7	10,2	2,68	1,9	4,28	15,7	n,d	n,d	n,d	n,d	99,3
F15.2	8,04	3,02	1,88	10,2	37,2	14,6	23,8	18,8	3,09	3,56	4,72	8,92	n,d	n,d	n,d	n.d.	138
F15.3	75,0	n.d.	2,24	11,2	82,7	3,62	23,8	18,8	16,6	3,41	19,7	n.d.	n.d.	50,6	34,3	n.d.	342
F15.4	26,3	1,88	1,66	12,5	29,1	44,8	14,2	12,4	3,20	1,75	11,6	17,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	177
F27.1	4,21	1,92	1,36	7,32	34,7	24,9	11,0	8,73	2,55	3,28	5,38	12,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	118
F27.2	5,52	2,11	1,51	8,09	40,2	17,3	17,4	11,6	2,51	2,79	5,03	6,97	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	121
F27.3	15,0	n.d.	1,70	7,35	72,4	3,09	22,2	16,9	4,56	2,40	12,1	n.d.	n.d.	21,5	12,7	n.d.	192
F27.4	23,1	2,92	1,22	10,1	21,0	35,8	10,7	9,25	2,15	1,38	10,3	16,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	145
F37.1	2,19	1,67	1,53	6,15	37,9	20,8	6,92	6,59	3,01	3,97	7,91	7,17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	106
F37.2	2,57	1,08	1,72	7,02	35,2	19,0	9,38	7,3	2,93	3,61	6,98	9,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	106
F37.3	8,29	2,53	2,09	7,41	58,7	2,87	17,7	13,7	13,6	3,33	10,8	0	n.d.	40,9	n.d.	n.d.	182

KHM	Nồng độ PAHs trong các mẫu không khí xung quanh Hà Nội (ng/m ³)																
	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	ΣPAHs
F37.4	5,31	2,61	2,88	5,81	44,9	21,4	16,4	16,9	7,88	9,05	14,2	14,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	162
T1.1	6,32	2,99	1,5	18,9	78,9	20,4	41,2	39,0	5,22	7,90	7,99	17,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	248
T1.2	24,5	4,37	1,68	17,8	84,2	33,0	48,2	45,1	5,20	8,78	10,4	15,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	299
T1.3	47,4	5,12	1,62	9,61	85,4	5,76	32,1	28,3	13,2	5,78	8,19	0	n.d.	45,9	n.d.	n.d.	289
T1.4	2,47	3,49	1,48	23,6	64,1	83,4	56,4	47,3	14,2	10,9	16,0	22,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	347
T2.1	27,6	0,99	1,41	15,2	40,5	36,2	17,0	12,8	2,96	4,78	15,2	22,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	197
T2.2	48,2	2,89	1,73	13,5	60,6	26,5	15,7	11,0	3,89	8,31	10,6	18,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	221
T2.3	142,	12,5	1,99	14,2	84,4	6,40	25,0	22,3	7,00	4,28	13,8	16,7	n.d.	26,8	n.d.	n.d.	378
T2.4	40,8	0,76	1,16	14,5	34,9	38,5	16,3	13,2	2,13	4,68	19,7	23,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	210
T3.1	2,59	8,89	4,31	29,8	56,8	8,92	55,3	40,3	3,31	5,93	5,8	3,91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	226
T3.2	2,77	11,0	5,09	30,3	77,5	12,3	70,8	45,2	5,87	9,52	6,04	3,67	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	280
T3.3	3,08	12,1	5,57	35,1	102,	17,8	77,0	61,8	10,6	17,0	6,86	3,99	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	354
T3.4	1,64	13,3	6,17	39,0	158,	22,7	84,8	81,5	20,2	9,46	8,83	4,52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	451
R1.1	5,16	1,07	0,58	5,92	27,8	1,42	11,2	9,9	2,88	1,26	3,41	1,33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	72,1
R1.2	7,8	1,22	0,74	8,37	31,3	1,9	18,3	12,0	3,59	2,81	5,73	2,59	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	96,5
R1.3	14,3	1,99	0,92	10,6	37,2	3,87	2,94	15,0	5,61	3,06	8,92	9,51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	114
R1.4	19,3	1,69	1,24	15,4	45,5	1,99	28,3	22,0	7,72	3,51	13,4	18,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	179

KHM	Nồng độ PAHs trong các mẫu không khí xung quanh Hà Nội (ng/m ³)																
	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	ΣPAHs
R2.1	3,89	1,72	0,78	2,97	22,8	1,5	7,91	8,01	1,55	1,4	4,26	0,78	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	57,6
R2.2	4,27	2,64	0,89	3,28	27,4	1,82	8,73	8,82	1,83	1,73	4,84	0,90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	67,2
R2.3	n.d.	3,56	n.d.	4,39	34,9	2,72	10,7	9,49	2,60	2,16	6,83	n.d.	n.d.	14,8	n.d.	n.d.	92,3
R2.4	0,74	5,35	2,83	25,0	93,2	5,46	43,7	34,3	8,64	6,27	0,61	2,75	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	229
R3.1	1,91	2,11	0,43	3,97	25,6	1,17	6,72	5,84	1,85	1,1	5,22	4,48	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	60,4
R3.2	2,24	1,83	0,69	5,56	26,1	0,93	10,8	9,96	1,95	1,28	4,47	1,11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	67,0
R3.3	n.d.	3,09	n.d.	4,84	27,0	1,52	4,95	4,28	1,60	0,92	5,18	4,65	n.d.	9,73	n.d.	n.d.	67,8
R3.4	4,86	1,45	0,88	10,8	23,5	0,44	12,3	11,3	2,02	1,36	4,23	1,09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	74,5
R4.1	3,81	1,83	1,01	5,14	23,4	2,04	5,78	4,45	1,38	0,85	4,64	1,31	n.d.	9,87	n.d.	n.d.	65,6
R4.2	4,08	2,57	1,17	6,20	25,6	2,61	6,58	5,00	1,42	0,94	5,09	1,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	63,0
R4.3	6,63	2,83	1,21	7,14	43,4	3,04	6,78	5,45	2,18	0	7,64	n.d.	n.d.	9,87	n.d.	n.d.	96,3
R4.4	7,46	3,57	1,57	14,2	28,6	5,61	12,5	11,0	2,22	1,15	10,0	2,63	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	101
R5.1	2,51	1,65	1,18	3,38	17,8	1,81	5,47	4,55	1,29	0,99	2,83	1,51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	45,0
R5.2	2,92	2,65	1,33	3,85	20,0	1,99	6,03	3,98	1,58	1,3	3,01	1,47	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	50,2
R5.3	n.d.	2,65	n.d.	3,38	27,8	1,81	8,47	7,23	2,43	1,69	3,96	n.d.	n.d.	7,27	4,81	n.d.	71,6
R5.4	51,8	9,35	2,32	26,5	98,9	17,6	71,6	54,1	16,2	9,78	4,19	5,91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	369
R6	n.d.	n.d.	0,69	9,46	32,0	35,4	16,9	12,3	1,21	2,26	n.d.	0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	111

KHM	Nồng độ PAHs trong các mẫu không khí xung quanh Hà Nội (ng/m ³)																
	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	ΣPAHs
R7	63,1	2,02	0,97	11,3	29,8	53,1	19,7	16,4	3,26	2,30	n.d.	6,44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	209
n.d.: Không phát hiện																	

Bảng PL 10.2: Nồng độ PBDEs trong các mẫu không khí xung quanh Hà Nội

KHM	Nồng độ PBDEs trong không khí xung quanh Hà Nội (pg/m ³)							ΣPBDEs
	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 104	BDE 153	BDE 154	BDE 183	
T1.1	32	78	31.2	n.d	n.d	31	n.d	172
T1.2	37	94	n.d	n.d	n.d	16	n.d	147
T1.3	93	104	54	n.d	n.d	36	n.d	287
T1.4	99	120	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	219
T2.1	26	65	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	91
T2.2	45	72	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	117
T2.3	31	124	123	n.d	n.d	n.d	n.d	278
T2.4	47	133	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	180
T3.1	26	40	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	66
T3.2	29	44	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	73
T3.3	35	66	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	101
T3.4	39	73	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	112
R1.1	n.d	45	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	45
R1.2	16	32	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	48
R1.3	n.d	40	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	40
R1.4	n.d	46	n.d	n.d	n.d.	n.d.	n.d.	46

KHM	Nồng độ PBDEs trong không khí xung quanh Hà Nội (pg/m ³)							ΣPBDEs
	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 104	BDE 153	BDE 154	BDE 183	
R2.1	n.d.	38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	38
R2.2	n.d.	41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	41
R2.3	n.d.	52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	52
R2.4	n.d.	63	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	63
R3.1	n.d.	51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	51
R3.2	n.d.	55	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	55
R3.3	n.d.	46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	46
R3.4	n.d.	73	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	73
R4.1	n.d.	23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	23
R4.2	n.d.	25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25
R4.3	n.d.	28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	28
R4.4	n.d.	31	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	31
R5.1	n.d.	25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25
R5.2	n.d.	28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	28
R5.3	n.d.	36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	36
R5.4	n.d.	39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	39
R6	n.d.	48	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	48

KHM	Nồng độ PBDEs trong không khí xung quanh Hà Nội (pg/m ³)							ΣPBDEs
	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 104	BDE 153	BDE 154	BDE 183	
R7	n.d.	44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	44
F8.1	14	36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	50
F8.2	20	44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	64
F8.3	21	54	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	75
F8.4	24	60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	84
F15.1	n.d	16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16
F15.2	n.d	44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	44
F15.3	n.d	27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	27
F15.4	n.d	46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	46
F27.1	n.d	27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	27
F27.2	n.d	38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	38
F27.3	n.d	45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	45
F27.4	n.d	52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	52
F37.1	n.d	21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	21
F37.2	n.d	29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	29
F37.3	n.d	25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25
n.d.: Không phát hiện								

Bảng PL 10.3: Nồng độ phthalate trong các mẫu không khí xung quanh Hà Nội

KHM	Nồng độ phthalate trong không khí xung quanh Hà Nội (ng/m³)										
	DMP	DEP	DPP	DiBP	DBP	DnHP	BzBP	DCHP	DEHP	DnOP	Σ10PAEs
F8.3	11,3	8,7	9,9	10,3	n.d.	8,0	7,5	8,2	45,4	5,9	115,3
F8.4	0,1	125,0	25,6	5,7	32,5	0,2	0,1	15,5	56,5	6,5	267,6
F27.3	7,4	7,3	6,7	7,1	0,4	6,6	n.d.	6,4	38,7	5,8	86,3
F27.4	6,9	10,9	21,5	21,5	61,5	10,2	0,1	6,9	46,5	3,9	189,8
F37.3	7,6	6,9	6,5	6,9	1,5	5,4	5,0	5,3	3n.d.	4,7	79,6
F37.4	58,4	38,5	32,5	12,5	18,5	0,2	0,1	8,8	26,5	10,8	206,8
T1.3	4,9	4,5	39,9	4,0	1,3	2,5	2,5	2,9	70,6	n.d.	133,1
T1.4	89,5	61,5	n.d.	68,5	0,1	2,3	21,5	21,5	222,0	0,1	486,9
T2.3	1n.d.	9,1	8,1	7,4	1,0	5,4	5,3	6,5	34,0	4,9	91,6
T2.4	32,5	n.d.	24,5	48,5	112,0	16,6	27,9	49,8	45,8	109,0	466,6
T3.3	8,7	7,9	0,7	7,4	1,8	5,5	5,2	5,8	42,6	5,4	91,1
T3.4	0,1	111,0	n.d.	12,5	0,1	14,2	0,1	38,8	205,0	11,2	393,0
R1.3	17,0	1,6	n.d.	1,4	1,7	n.d.	n.d.	n.d.	2n.d.	1,8	43,5
R1.4	0,1	46,5	38,8	21,0	0,1	26,5	0,1	0,1	39,5	5,6	178,2
R2.3	4,1	3,9	34,8	3,6	4,1	n.d.	2,3	2,5	15,1	2,1	72,5
R2.4	0,1	29,8	n.d.	78,8	27,8	28,5	8,9	0,1	28,7	10,2	212,8

KHM	Nồng độ phthalate trong không khí xung quanh Hà Nội (ng/m³)										
	DMP	DEP	DPP	DiBP	DBP	DnHP	BzBP	DCHP	DEHP	DnOP	Σ10PAEs
R3.3	4,0	3,7	3,2	3,3	3,7	2,3	2,4	2,3	22,4	2,1	49,4
R3.4	27,5	n.d.	n.d.	25,6	111,0	2,6	4,5	34,5	124,0	25,9	355,6
R4.3	6,0	5,7	5,2	4,8	5,2	3,5	3,2	3,9	15,7	3,1	56,2
R4.4	62,1	108,0	28,7	n.d.	52,4	0,2	10,2	1,8	68,2	0,1	331,6
R5.3	1,5	13,3	n.d.	n.d.	1,6	n.d.	n.d.	n.d.	19,6	n.d.	36,0
R5.4	21,5	n.d.	21,5	12,4	21,5	38,5	0,1	0,1	68,5	8,9	193,0
R7	1,7	21,3	1,3	n.d.	1,1	0,9	n.d.	n.d.	21,2	n.d.	47,5
n.d.: Không phát hiện											

Phụ lục 11: Thông tin các nhóm chất nghiên cứu

Bảng PL 11.1: Một số tính chất vật lý của PAHs

Tên gọi	Viết tắt	CTPT, KLPT (g/mol)	Màu	Nhiệt độ sôi (°C)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Độ tan trong nước ở 25 °C (µg/L)
Naphthalene	Nap	C ₁₀ H ₈ 128	Trắng	81	217,9	3,17.10 ⁴
Acenaphthylene	Acy	C ₁₂ H ₈ 152	Vàng	92-93	280	Không tan
Acenaphthene	Ace	C ₁₂ H ₁₀ 154	Trắng	95	279	3,93.10 ³
Fluorene	Flu	C ₁₃ H ₁₀ 166	Trắng	115	295	1,98.10 ³
Phenanthrene	Phe	C ₁₄ H ₁₀ 178	Không màu	100,5	340	1,29.10 ³
Anthracene	Ant	C ₁₄ H ₁₀ 178	Không màu	216,4	342	73
Fluoranthene	Flu	C ₁₆ H ₁₀ 202	Vàng nhạt	108,8	375	260
Pyrene	Pyr	C ₁₆ H ₁₀ 202	Không màu	150,4	393	135
Benzo (a)anthracene	BaA	C ₁₈ H ₁₂ 228	Không màu	160,7	400	14
Chrysene	Chr	C ₁₈ H ₁₂ 228	Không màu	253,8	448	2,0
Benzo(b)fluoranthene	BbF	C ₂₀ H ₁₂ 252	Không màu	168,3	481	1,2
Benzo(k)fluoranthene	BkF	C ₂₀ H ₁₂ 252	Vàng nhạt	215,7	480	0,76
Benzo(a)pyrene	BaP	C ₂₀ H ₁₂ 252	Hơi vàng	178,1	496	3,8
Dibenzo(a,h)anthracene	DahA	C ₂₂ H ₁₄ 278	Không màu	266,6	524	0,5 (27°C)
Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂ 276	Vàng nhạt	278,3	545	0,26
Indeno(1,2,3c,d)pyrene	IcdP	C ₂₂ H ₁₂ 276	Vàng	163,6	536	62

Bảng PL 11.2: Phân loại PBDEs theo số nguyên tử brom trong phân tử

Số nguyên tử brom	Tên nhóm	Công thức phân tử	Số chất
1	MonoBDEs	$C_{12}H_9BrO$	3
2	DiBDEs	$C_{12}H_8Br_2O$	12
3	TriBDEs	$C_{12}H_7Br_3O$	24
4	TetraBDEs	$C_{12}H_6Br_4O$	42
5	PentaBDEs	$C_{12}H_5Br_5O$	46
6	HexaBDEs	$C_{12}H_4Br_6O$	42
7	HeptaBDEs	$C_{12}H_3Br_7O$	24
8	OctaBDEs	$C_{12}H_2Br_8O$	12
9	NonaBDEs	$C_{12}HBr_9O$	3
10	DecaBDEs	$C_{12}Br_{10}O$	1

Bảng PL 11.3: Công thức, tên gọi và kí hiệu của một số hợp chất PBDEs

TT	Công thức cấu tạo	Tên/ Công thức phân tử	Kí hiệu
1		2,4,4'-TriBDE; $C_{12}H_7Br_3O$	BDE 28
2		2,2',4,4'-TetraBDE $C_{12}H_6Br_4O$	BDE 47
3		2,2',4,4',5-PentaBDE $C_{12}H_5Br_5O$	BDE 99
4		2,2',4,4',6-PentaBDE $C_{12}H_5Br_5O$	BDE 100
5		2,2',4,4',5,5'-HexaBDE $C_{12}H_4Br_6O$	BDE 153
6		2,2',4,4',5,6'-HexaBDE $C_{12}H_4Br_6O$	BDE 154
7		2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE $C_{12}H_3Br_7O$	BDE 183
8		DecaBDE $C_{12}Br_{10}O$	BDE 209

Bảng PL 11.4: Tính chất vật lý của một số hợp chất PBDEs

TT	Tên chất	Áp suất bay hơi (mmHg)	Hằng số định luật Henry (atm.m ³ /mol)	Độ tan trong nước (µg/L)	LogKow
1	BDE 28	$1,64.10^{-5}$	$5,03.10^{-5}$	70	5,94
2	BDE 47	$1,40.10^{-6}$	$1,48.10^{-5}$	15	6,81
3	BDE 99	$1,32.10^{-7}$	$2,27.10^{-6}$	9	7,32
4	BDE 100	$2,15.10^{-7}$	$6,81.10^{-7}$	40	7,24
5	BDE 153	$1,57.10^{-8}$	$6,61.10^{-7}$	1	7,90
6	BDE 154	$2,85.10^{-8}$	$2,37.10^{-6}$	1	7,82
7	BDE 183	$3,51.10^{-9}$	$7,30.10^{-8}$	2	8,27
8	BDE 209	$3,47.10^{-8}$	$1,93.10^{-8}$	< 0,1	8,70

Bảng PL 11.5: Tính chất vật lý của một số PBDEs thương mại

TT	Tính chất	PentaBDEs thương mại	OctaBDEs thương mại	DecaBDEs thương mại
1	Trạng thái	Chất lỏng, nhớt	Chất rắn, bột	Chất rắn, bột
2	Màu	Vàng nhạt đến hồ phách	Trắng nhò	Trắng nhò
3	Mùi	-	Mùi khó chịu	Không mùi
4	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	-7 đến -3	85 đến 89	290 đến 306
5	Nhiệt độ sôi (°C)	> 300, bắt đầu phân hủy ở 200	Phân hủy > 330	Phân hủy > 320
6	Tỉ khối ở 25°C (g/mL)	2,28	2,76	3,0
7	Độ tan trong nước (µg/L)	13,3	< 1,0	< 0,1
8	Độ tan trong một số dung môi hữu cơ	10 g/kg methanol	2 g/L methanol; 20 g/L acetone; 200 g/L benzene.	0,05% acetone; 0,48% benzene; 0,87% xylene.
9	Log K _{ow}	6,57	6,29	6,27
10	Áp suất bay hơi (mmHg)	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$
11	Hằng số định luật Henry (atm.m ³ /mol)	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$

Bảng PL 11.6: Tính chất lý, hoá học của các phthalate

TT	Phthalate	Nhiệt hóa hơi (°C)	logKow	Độ tan trong nước	Áp suất hóa hơi (mmHg)
1	DMP	284	1,5-2,1	4 mg/L (25°C)	$3,08 \cdot 10^{-3}$ (25°C)
2	DEP	295	2,5	1080 mg/L (25°C)	$1,65 \cdot 10^{-3}$ (25°C)
3	DBP	340	4,6	1,047 mg/L (20°C)	< 0,001 (20°C)
4	DiBP	320	-	6,2 mg/L (24°C)	$4,76 \cdot 10^{-5}$ (25°C)
5	BzBP	370	4,8	2,69 mg/L (25°C)	$8,25 \cdot 10^{-6}$ (25°C)
6	DnHP	186	-	0,05 mg/L (25°C)	$1,4 \cdot 10^{-5}$ (25°C)
7	DEHP	285	7,5	0,983 mg/L (20°C)	<0,001 (20°C)
8	DnOP	385	5,22	0,2 mg/L (25°C)	$1,44 \cdot 10^{-4}$ (25°C)
9	DCHP	222	6,2	4,0 mg/L (24°C)	$8,69 \cdot 10^{-7}$ (25°C)
10	DPP	318	-	-	-

Bảng PL 11.7: Một số ứng dụng của các hợp chất phthalate

Tên	Viết tắt	Ứng dụng
Diethyl phthalate	DEP	Sử dụng trong đồ đựng mỹ phẩm và nước hoa, các chất làm dẻo, các chất tẩy rửa, trị ghẻ,...
Dioctyl phthalate	DOP	Sử dụng như một tác nhân làm mềm, tăng độ đàn hồi, trong chế biến nhựa polyvinyl chloride và ethylcellulose để sản xuất màng nhựa, giả da, dây điện, dây cáp, tấm, hành tinh, các sản phẩm nhựa khuôn và được sử dụng trong sơn nitrocellulose. Ngoài ra, còn ứng dụng trong ngành công nghiệp ô tô, vật liệu xây dựng, ván sàn, thiết bị y tế.
Di(2-ethyl)hexyl phthalate	DEHP	Ứng dụng cho nhiều sản phẩm vật liệu xây dựng như sàn, cáp, hồ sơ và mái nhà, thiết bị y tế,...
Di- <i>n</i> -butyl phthalate	DBP	Nó là một chất thường được sử dụng trong các chất hóa dẻo, chất kết dính để làm nhũ tương nhựa polyvinyl acetate (PVA) và dung môi cho thuốc nhuộm hòa tan trong dầu, thuốc trừ sâu, peroxide và các hợp chất hữu cơ khác. Nó được sử dụng như một chất chống tạo bọt, chất bôi trơn chất xơ trong dệt may.
Butyl benzyl phthalate	BBP	Một trong những lợi ích sản xuất cho phép máy biến áp PVC hoạt động với năng lượng đầu vào ít hơn so với nhiều chất dẻo tương tự. Nó được sử dụng rộng rãi trong sản xuất ván sàn vì BBP giúp giảm thiểu bảo trì và tăng tuổi thọ sản phẩm. Hơn 90% BBP được sử dụng để làm nhựa PVC hoặc các polymer khác.
Diisononyl phthalate	DINP	Khoảng 95% DINP được sử dụng làm tăng tính dẻo của PVC (dây và cáp, phim và tấm, ván sàn, giày dép, đồ chơi, nhựa tiếp xúc thực phẩm,...), tăng khả năng chịu nhiệt, tính ổn định của sản phẩm.
Diisodecyl phthalate	DIDP	Được sử dụng chủ yếu để làm mềm polyvinyl chloride (PVC) và chiếm từ 25 đến 50% (w/w) trong PVC. Nhờ tính ổn định nhiệt và cách điện nên DIDP thường được sử dụng như một chất làm dẻo cho dây điện chịu nhiệt, da cho nội thất xe hơi và sàn PVC.
Di- <i>n</i> -octyl phthalate	DNOP	DNOP là chất làm dẻo trong sản xuất nhựa PVC và các polyme khác như este cellulose, nhựa polystyrene, và là chất trung gian trong sản xuất chất kết dính, plastisols và lớp phủ sơn mài nitrocellulose. DNOP có thể chiếm từ 5 - 60% tổng trọng lượng nhựa (ATSDR, 2005)
Diisobutyl phthalate	DIBP	Diisobutyl Phthalate (DIBP) là một làm dẻo cho nitrocellulose, cellulose ether, và polyacrylate và polyacetate dispersions. Các chất này có thuộc tính rất giống với DBP, do đó, có thể được sử dụng để thay thế cho DBP trong hầu hết các ứng dụng của nó.

Bảng PL 11.8: Quy định về độ thu hồi của hội đồng châu Âu

TT	Hàm lượng chất	Đơn vị	Độ thu hồi (%)
1	$\leq 1 \mu\text{g/kg}$	$\leq 1 \text{ ppb}$	50%-120%
2	$> 1 \mu\text{g/kg}$ đến $< 10 \mu\text{g/kg}$	1 - 10 ppb	70%-110%
3	$\geq 10 \mu\text{g/kg}$	$\geq 10 \text{ppb}$	80%-110%

**Bảng PL 11.9: Độ thu hồi chấp nhận ở các nồng độ khác nhau
(theo AOAC)**

TT	Hàm lượng (%)	Tỷ lệ chất	Đơn vị	Độ thu hồi (%)
1	100	1	100%	98-102
2	≥ 10	10^{-1}	10%	98-102
3	≥ 1	10^{-2}	1%	97-103
4	$\geq 0,1$	10^{-3}	0,1 %	95-105
5	0,01	10^{-4}	100 ppm	90-107
6	0,001	10^{-5}	10 ppm	80-110
7	0,0001	10^{-6}	1 ppm	80-110
8	0,00001	10^{-7}	100 ppb	80-110
9	0,000001	10^{-8}	10 ppb	60-115
10	0,0000001	10^{-9}	1 ppb	40-120

**Bảng PL 11.10: Độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau
(theo AOAC)**

TT	Hàm lượng (%)	Tỷ lệ chất	Đơn vị	RSD (%)
1	100	1	100%	1,3
2	10	10^{-1}	10%	1,8
3	1	10^{-2}	1%	2,7
4	0,1	10^{-3}	0,1 %	3,7
5	0,01	10^{-4}	100 ppm	5,3
6	0,001	10^{-5}	10 ppm	7,3
7	0,0001	10^{-6}	1 ppm	11
8	0,00001	10^{-7}	100 ppb	15
9	0,000001	10^{-8}	10 ppb	21
10	0,0000001	10^{-9}	1 ppb	30