

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

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội – 2025

Công trình được hoàn thành tại:

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. TRẦN MẠNH TRÍ

2. PGS.TS. TỪ BÌNH MINH

Phản biện 1: Nguyễn Thị Kiều Anh

.....

Phản biện 2: Nghiêm Trung Dũng

.....

Phản biện 3: Lê Thị Phương Quỳnh

.....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án
tiến sĩ họp tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN
vào hồi giờ ngày tháng năm 2025.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam;

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

MỞ ĐẦU

1. 1. Lý do lựa chọn đề tài

Hiện nay, mức độ ô nhiễm các nhóm hợp chất hữu cơ chẳng hạn như PAHs, PBDEs, phthalate hiện nay tại Việt Nam đang rất đáng báo động, đặc biệt trong môi trường không khí. Sử dụng máy GC-MS với phần mềm quét AIQS 942 chất đã phát hiện 167 hợp chất hữu cơ có trong không khí khu vực phía bắc Việt Nam, nồng độ cao nhất được tìm thấy trong không khí Hà Nội. Năng lực phân tích tại các phòng thí nghiệm về hóa học tại Việt Nam hiện nay vẫn còn yếu và thiếu. Những hiểu biết về các nhóm hợp chất hữu cơ phân bố trong môi trường không khí tại Việt Nam trong đó có thủ đô Hà Nội vẫn còn hạn chế. Vì vậy, nghiên cứu sinh đã lựa chọn đề tài nghiên cứu “*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 góp phần giải quyết bài toán nan giải hiện nay, không chỉ ở Việt Nam mà còn trên phạm vi toàn cầu đó là ô nhiễm không khí.

2. Mục đích của luận án

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.

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.

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

3. Đối tượng và phạm vi 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

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.

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.

6. Bố cục của luận án

Luận án gồm 163 trang với 18 bảng biểu, 31 hình, 101 tài liệu tham khảo. Luận án được cấu tạo gồm: mở đầu 2 trang, tổng quan tài liệu 49 trang, thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu 21 trang, kết quả nghiên cứu và thảo luận 34 trang, kết luận 2 trang, kiến nghị 1 trang.

Chương 1: Tổng quan

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

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.

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 GCMS.

Chương 2 : Phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm

2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu (phần trên)

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Luận án sử dụng các phương pháp tổng quan tài liệu, phương pháp thực nghiệm, phương pháp tính toán và xử lý số liệu, phương pháp chuyên gia

2.3. Thực nghiệm

2.3.1. Hoá chất, dụng cụ và thiết bị

Hóa chất được sử dụng từ các hãng Merck KGaA (Darmstadt, Germany); Sanchun Chemical Co., Gyeonggi-Do, Korea; Sigma-Aldrich, Mỹ; Accustandard; CPA chem;..

Dụng cụ và thiết bị sử dụng của Duran, Eppendorf, Agilent Technologies,....

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

2.3.2.1. Phương pháp lấy mẫu PAHs và PBDEs

PAHs và PBDEs trong không khí được lấy theo phương pháp hấp phụ thụ động (PAS) trên đĩa xốp polyurethane (PUF)

2.3.2.2. Phương pháp lấy mẫu 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).

2.3.3. Phương pháp xử lý mẫu PAHs, PBDEs và phthalate

2.3.3.1. Xử lý mẫu PAHs và PBDEs

Mẫu PAHs và PBDEs trong đĩa PUF được thêm 10 gam Na_2SO_4 , 10 μL dung dịch chuẩn đồng hành (bao gồm acenaphthene-*d*10, phenanthrene-*d*10, chrysene-*d*12 và perylene-*d*12) với nồng độ 25 $\mu\text{g/mL}$ vào mẫu và chiết Soxhlet. 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. Dịch chiết được cô đặc đến ~5 mL ở nhiệt độ 40 °C. Làm sạch bằng cột nhồi

10 gam silica gel và than hoạt tính (9/1; w/w). 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. Thêm 100 ng chất nội chuẩn (10 µL dung dịch 10 µg/mL) *p*-terphenyl-*d*14 và decane được thêm vào dung dịch và sau đó cô đặc thành 1 mL (PAHs) và 0,1 mL (PBDEs) và đo trên thiết bị GC-MS.

2.3.3.2. Xử lý mẫu *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. 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. Dịch chiết được chuyển sang ống nghiệm nhỏ 15 mL và sau đó được làm bay hơi 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 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, làm bay hơi dung môi bằng khí nitrogen đến thể tích chính xác 1 mL và đo trên thiết bị GC-MS.

2.3.4. Nghiên cứu đánh giá quy trình phân tích

2.3.4.1. Các điều kiện phân tích PAHs và PBDEs

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 (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 với một số sửa đổi nhỏ. Tóm lại, nhiệt độ của cổng 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). 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 heli 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 phân chia.

2.3.4.2. Các điều kiện phân tích phthalate

Do các hợp chất nhóm phthalate có nhiệt độ sôi khá cao nên trong phần khảo sát chương trình nhiệt độ đã để 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: 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.

2.3.5. Tính toán nồng độ và xử lý số liệu

2.3.6. Phân tích xác định PAHs, PBDEs và phthalate

2.3.7. Nghiên cứu đánh giá mối tương quan và xác định nguồn phát thải

2.3.8. Đánh giá rủi ro phơi nhiễm PAHs, PBDEs và phthalate

Chương 3 : Kết quả và thảo luận

3.1. Xác nhận các giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PAHs, PBDEs và Phthalate trên máy GC-MS

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

Kết quả có thể thấy tất cả các phương trình đường chuẩn của các PAHs, PBDEs và Phthalate đều có hệ số hồi quy tuyến tính (R^2) lớn hơn 0,999.

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

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 LOQ 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.

3.1.4. Xác định độ lặp lại và thu hồi

Kết quả xác định độ lặp lại và thu hồi cho thấy, PAHs, PBDEs và phthalate cho hiệu suất thu hồi dao động từ 80,6% đến 114%. Và độ lặp lại RSD dao động từ 3,5% đến 14,4%.

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

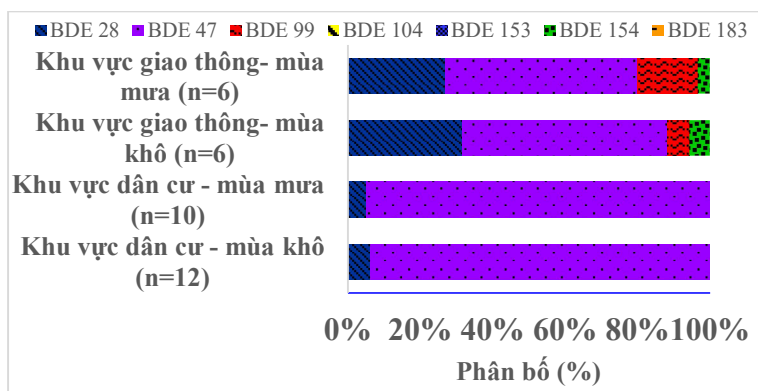
3.2.1. Phân bố của PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh theo mùa

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

Sự biến đổi theo mùa của PAH được thể hiện trong Hình 3.3. Nồng độ PAH tại các khu dân cư trong mùa khô cao hơn mùa mưa khoảng 26%. 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

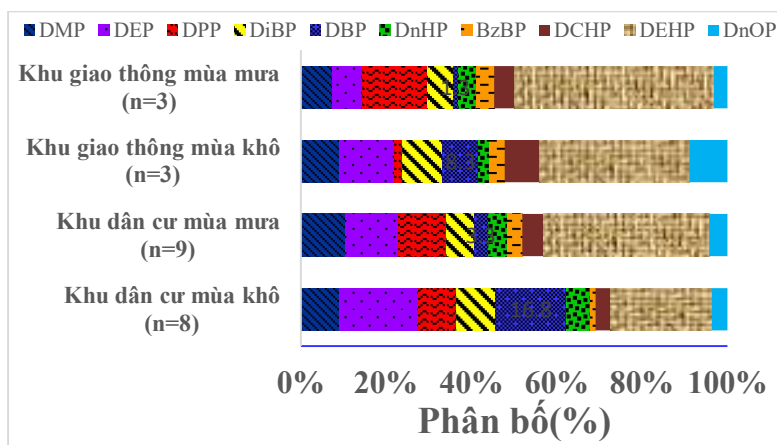
Tổng nồng độ PBDEs trong không khí trong mùa khô (trung bình/trung vị: 47/45 và dao động trong khoảng: $25\text{--}84 \text{ pg/m}^3$) cao hơn đáng kể so với mùa mưa (trung bình/trung vị: 37/37 và dao động trong khoảng: $16\text{--}75 \text{ pg/m}^3$). Ngược lại, khu vực giao thông mức PBDEs trong mùa khô (trung bình / trung vị: 153/132 và dao động trong khoảng: $73\text{--}287 \text{ pg/m}^3$) tương tự như trong mùa mưa (trung bình / trung vị: 155/137 và dao động trong khoảng: $66\text{--}278 \text{ pg/m}^3$).



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

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

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. 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.

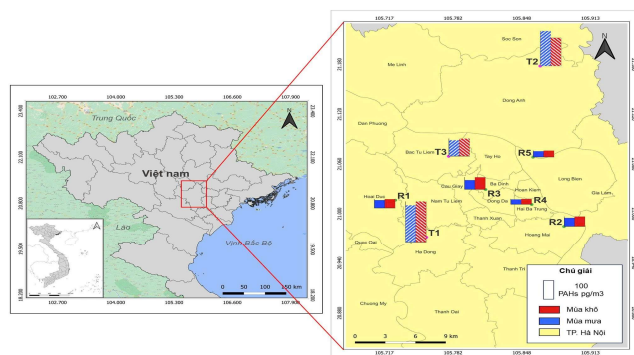


Hình 3.2. Phân bố phthalate theo mùa trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội

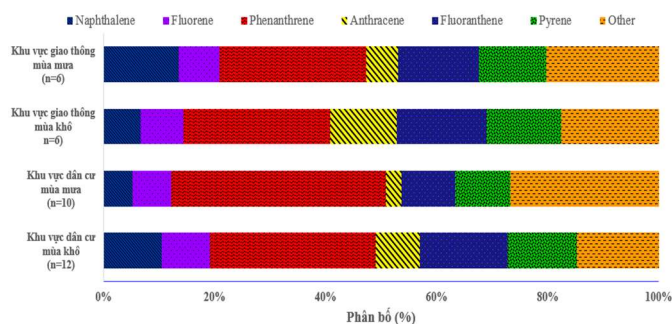
3.2.2. Phân bố của PAHs và PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh Hà Nội theo khu vực địa lý

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

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). 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

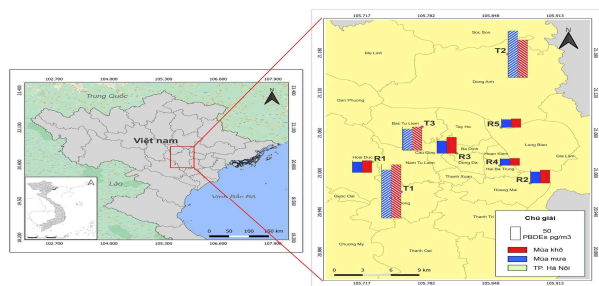


Hình 3.4. Phân bố PAHs theo mùa trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội

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%.

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

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.

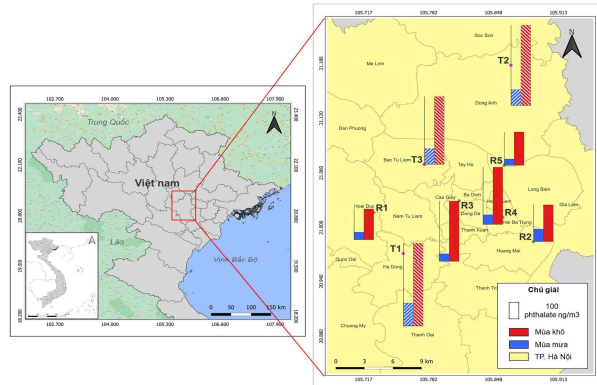


Hình 3.5. Mức PBDEs trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội

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.

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

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.



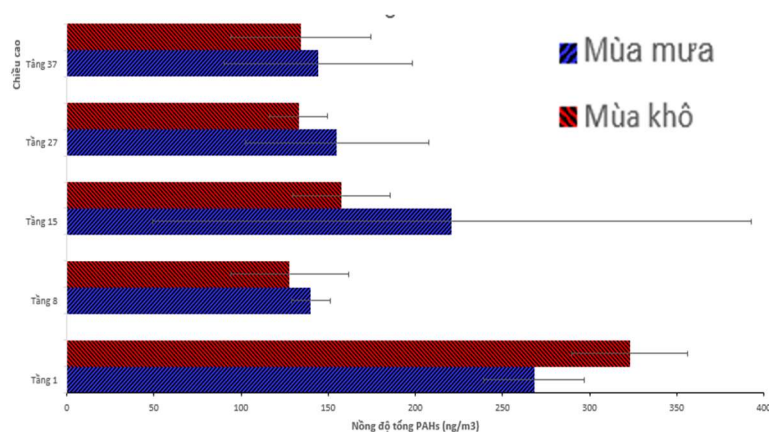
Hình 3.6. Mức phthalate trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội

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

Đây là báo cáo đầu tiên về sự phân bố PAHs trong không khí theo phương thẳng đứng 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). Không khí Hà Nội có nhiệt độ, lượng mưa vào mùa khô và mùa mưa rất khác biệt (nhiệt độ trung bình mùa khô thấp hơn ~11°C vào mùa mưa, số ngày mưa chiếm lần lượt là 87 và 24 % vào mùa mưa và mùa khô). Kết quả hình 3.7 cho thấy, tổng

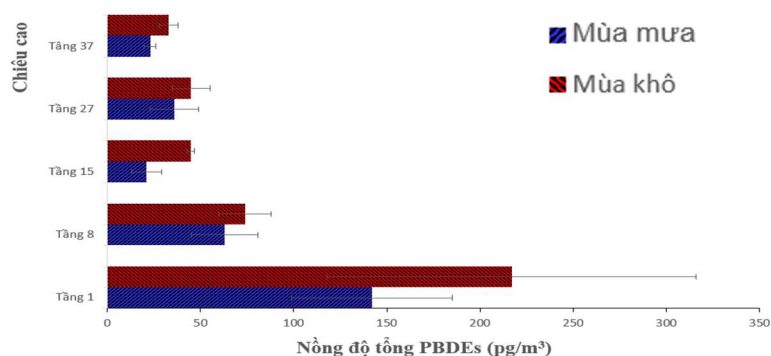
số nồng độ 16 PAHs trên mặt đất cao hơn 1,9 lần trong các mẫu ở độ cao từ 24 đến 111 m. Các kết quả này tương tự như một số nghiên cứu, nồng độ PAHs giảm theo độ cao, điều này do phát thải trên mặt đất và điều kiện phân tán không thuận lợi vào mùa đông (Tao và cs, 2007) hoặc nồng độ PAHs 4-7 vòng là cao nhất là 82,3 ng/m³ tại điểm thấp nhất (cách mặt đất 3 m) và nồng độ thấp nhất là 40,8 ng/m³, được tìm thấy tại điểm cao nhất (Li và cs, 2005). Sự khác biệt theo chiều cao từ 24 m đến 111 m là không đáng kể (Hình 3), nhưng nồng độ PAH trong mùa mưa ở độ cao từ 24-111 m cao hơn so với mùa khô (ngược lại với điều này có thể do nhiệt độ mùa mưa cao hơn nhiệt độ mùa khô khoảng 11°C. Dữ liệu về nhiệt độ môi trường và ngày mưa được lấy từ Cục Khí quyển và Đại dương Quốc gia (NOAA, Hoa Kỳ, tại Sân bay Quốc tế Nội Bài (ID trạm: 488200–99999, 105,81 °E, 21,22 °N) (Dữ liệu thời tiết lịch sử tại Ngã tư Trực quan Nội Bài). Kết quả ở độ cao 45 m nồng độ PAHs cao nhất ở cả mùa khô và mùa mưa (Hình 3.3.). Nguyên nhân có thể do nhiệt độ cao hơn và gió mạnh hơn mang theo PAH từ các nhà máy xung quanh và các lò đốt rác thải đến vị trí quan trắc, ở độ cao 45 m cũng phù hợp với chiều cao của ống khói. Một nghiên cứu trước đây cũng cho thấy ở độ cao 40 m, nồng độ PAH cao nhất có liên quan đến các ống khói xung quanh khu vực nghiên cứu (Tao và cs, 2007). Việc giảm PAH theo chiều thẳng đứng có thể là do sự tồn tại của trạng thái gần như cân bằng ở độ cao này, nơi đã diễn ra quá trình pha loãng và biến đổi của luồng khí thải phương tiện giao thông.



Hình 3.7. Nồng độ PAHs theo chiều dọc trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ khu vực đô thị Hà Nội

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 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).

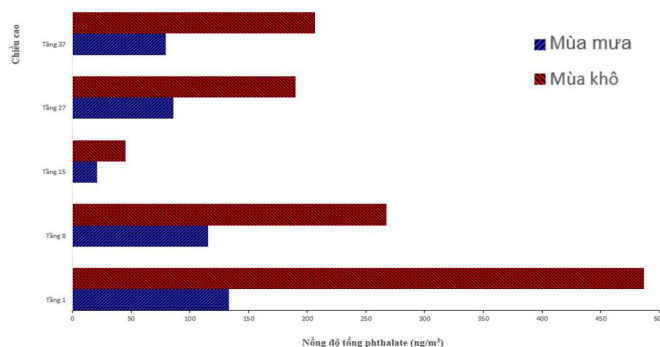


Hình 3.8. Nồng độ PBDEs theo chiều dọc trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ các khu vực đô thị Hà Nội

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 ~11 °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 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.



Hình 3.9. Nồng độ phthalate theo chiều dọc trong các mẫu không khí xung quanh được thu thập từ khu vực đô thị Hà Nội

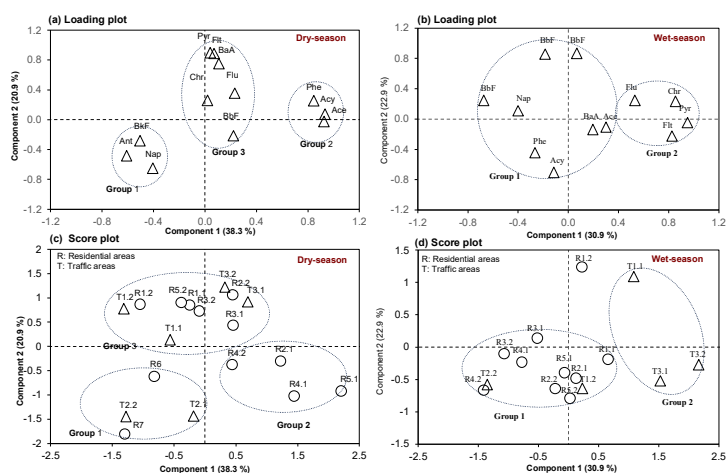
3.3. Đánh giá mối tương quan của PAHs trong không khí xung quanh và xác định nguồn phát thải

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 phần 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.



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

Kết quả tính toán 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.

3.4.2. Rủi ro không gây ung thư của PAHs, PBDEs và phthalate trong không khí xung quanh qua da

Kết quả nghiên cứu 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} 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 lần lượt 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)). 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. 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 phân tử lượng 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 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, Hai 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.