

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

-----



**Hà Thị Hồng**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ  
NGÀNH HÓA HỌC**

**NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH HYDROCACBON ĐA VÒNG THƠM (PAHs)  
CHỨA TRONG BỤI KHÔNG KHÍ TRONG NHÀ TẠI HÀ NỘI**

**Hà Nội, tháng 10/2022**

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



**Hà Thị Hồng**

Lớp: CHE2020B, Khóa: 2020B

**LUẬN VĂN THẠC SĨ  
NGÀNH: HÓA HỌC**

**NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH HYDROCACBON ĐA VÒNG THƠM  
(PAHs) CHỨA TRONG BỤI KHÔNG KHÍ TRONG NHÀ TẠI HÀ NỘI**

Chuyên ngành: Hóa Phân Tích

Mã số: 8 44 01 18

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: TS. Trịnh Thu Hà

**Hà Nội, tháng 10/2022**

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan trước Học viện rằng đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi và TS. Trịnh Thu Hà, dựa trên những tài liệu, kết quả do chính chúng tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Vì vậy, các kết quả này đều đảm bảo tính trung thực và khách quan nhất.

Hà Nội, 10/2022

Tác giả

**Hà Thị Hồng**

## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hoàn thành tại Viện Hóa – Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, số 18 Hoàng Quốc Việt. Để hoàn thành luận văn tốt nghiệp này, bên cạnh sự chăm chỉ, cố gắng, nỗ lực của bản thân, tôi đã nhận được sự khích lệ, động viên và giúp đỡ rất lớn của rất nhiều cá nhân và tập thể.

Tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới TS. Trịnh Thu Hà, cô là người trực tiếp hướng dẫn, chỉ dạy và đóng góp ý kiến cho tôi, để tôi có đủ kiến thức, kỹ năng trong suốt quá trình nghiên cứu và hoàn thiện luận văn.

Tôi xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài “*Xây dựng bộ quy trình tiêu chuẩn nghiên cứu phân tích hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) chứa trong bụi trong nhà và đánh giá mức độ nguy hại đến sức khỏe con người*”, mã số: TĐPCCC.05/21-23”

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban lãnh đạo, Phòng đào tạo cùng các thầy cô giáo trong Học viện Khoa học và Công nghệ đã tạo điều kiện về cơ sở vật chất, trang thiết bị nghiên cứu trong suốt thời gian học tập tại trường.

Tôi trân trọng và biết ơn sâu sắc tới gia đình, bạn bè và đồng nghiệp đã động viên và giúp đỡ tôi vượt qua mọi khó khăn trong suốt thời gian qua để hoàn thành khóa học và hoàn thiện luận văn này.

Hà Nội, 10/2022

Tác giả

**Hà Thị Hồng**

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

<b>Chữ viết tắt</b>	<b>Tên tiếng Việt</b>	<b>Tên tiếng Anh hoặc tên khoa học</b>
GC/MS	Sắc ký khí – quang khối phổ	Gas chromatography – Mass spectrometry
IUPAC	Liên minh Quốc tế về Hóa học cơ bản và Hóa học ứng dụng	International Union of Pure and Applied Chemistry
PAHs	Hydrocacbon đa vòng thơm	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
EPA	Cơ quan Bảo vệ Môi trường	Environmental Protection Agency
DCM	Dichloromethan	Dichloromethane
B(a)P	Benzo(a)pyrene	Benzo(a)pyrene
LOD	Giới hạn phát hiện	Limit of Detection
LOQ	Giới hạn định lượng	Limit of Quantification
RSD	Độ lệch chuẩn tương đối	Relative Standard Deviation

**DANH MỤC HÌNH**

Hình 1.1: Quá trình di chuyển của bụi không khí trong nhà.....	5
Hình 1.2: Công thức hóa học của 16 PAHs .....	7
Hình 1.3: Sơ đồ cấu tạo của thiết bị GC/MS.....	14
Hình 3.1: Hiệu suất thu hồi của dung môi chiết tách.....	32
Hình 3.2: Sơ lược về PAHs trong bụi nhà (a), đóng góp của từng PAHs trong BaPeq dưới dạng TEQ (b).....	35
Hình 3.3: So sánh nồng độ trung bình (ng/g) của PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà của Hà Nội và những nước khác trên thế giới .....	36
Hình 3.4: Tỷ lệ BaA/(BaA+Chr) và Flu/(Flu+Pyr) tại khu vực nghiên cứu với ngưỡng nguồn gốc phát thải.....	38
Hình 3.5: Nồng độ BaPeq phân bố tại các vị trí lấy mẫu.....	46
Hình 3.6: Chỉ số nguy cơ ung thư vượt mức (ECR) phân bố tại các vị trí lấy mẫu ...	47

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1: Tính chất vật lý của một số hợp chất PAHs .....	6
Bảng 2.1: Thông tin về chất chuẩn PAHs .....	17
Bảng 2.2: Thông tin về chất nội chuẩn .....	18
Bảng 2.3: Thông số chi tiết của các từ viết tắt được sử dụng trong phương trình đánh giá rủi ro đối với sức khỏe con người .....	25
Bảng 3.1: Điều kiện đo trên GC-MS.....	26
Bảng 3.2: Cách pha các dung dịch chuẩn .....	27
Bảng 3.3: Đường chuẩn của 16 hợp chất PAHs .....	27
Bảng 3.4: LOD và LOQ của 16 hợp chất PAH.....	31
Bảng 3.5: Hàm lượng (ng/g) của PAHs trong bụi không khí trong nhà.....	34
Bảng 3.6: Hàm lượng (ng/g) của BaP <sub>eq</sub> -TEQ trong bụi không khí trong nhà...	41
Bảng 3.7: Đánh giá nguy cơ ung thư tiềm ẩn (ILRC) và không gây ung thư (HQ và HI) được tính toán cho người lớn và trẻ em.....	44
Bảng 3.8: Liều lượng tiêu thụ ước tính hàng ngày (EDI) của trẻ em và người lớn ở Hà Nội và một số nước khác.....	48

## MỤC LỤC

<b>LỜI CAM ĐOAN</b> .....	<b>i</b>
<b>LỜI CẢM ƠN</b> .....	<b>ii</b>
<b>DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT</b> .....	<b>iii</b>
<b>DANH MỤC HÌNH</b> .....	<b>iv</b>
<b>DANH MỤC BẢNG</b> .....	<b>v</b>
<b>MỤC LỤC</b> .....	<b>vi</b>
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	<b>1</b>
<b>CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1. Tổng quan về các hydrocacbon đa vòng thơm</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2. Tính chất hóa lý của PAHs</b> .....	<b>5</b>
1.2.1. Tính chất vật lý của PAHs .....	5
1.2.2. Thành phần hóa học của PAHs .....	7
<b>1.3. Mức nồng độ PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà trên thế giới và tại Việt Nam</b> .....	<b>8</b>
1.3.1. Mức nồng độ PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà trên thế giới....	8
1.3.2. Tình hình nghiên cứu ở Việt Nam .....	9
<b>1.4. Nguy cơ tác động đến sức khỏe con người của PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà</b> .....	<b>9</b>
<b>1.5. Tổng quan về các phương pháp chiết tách và phân tích PAHs trong các mẫu môi trường và mẫu bụi trong nhà</b> .....	<b>11</b>
1.5.1. Tổng quan về các phương pháp chiết tách hydrocacbon đa vòng thơm chứa trong bụi không khí trong nhà .....	11
1.5.2. Tổng quan về các phương pháp phân tích các hydrocacbon đa vòng thơm chứa trong bụi không khí trong nhà .....	12
<b>1.6. Tổng quan về các phương pháp đánh giá nguy cơ tác động đến sức khỏe con người của PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà</b> .....	<b>15</b>
<b>CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU</b> .....	<b>16</b>



<b>2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2. Dụng cụ và hóa chất.....</b>	<b>16</b>
<b>2.3. Phương pháp nghiên cứu.....</b>	<b>19</b>
2.3.1. Phương pháp thu thập số liệu.....	19
2.3.2. Phương pháp điều tra thực địa .....	19
2.3.3. Phương pháp chiết tách và phân tích PAHs trong mẫu bụi trên GC/MS .	19
2.3.3.1. Phương pháp phân tích PAH trên thiết bị GC/MS.....	19
2.3.3.2. Phương pháp chiết tách PAHs trong mẫu bụi trong nhà.....	20
2.3.3.3. Phương pháp xác định giá trị sử dụng của phương pháp.....	20
2.4. Phương pháp đánh giá rủi ro sức khỏe của PAHs đối với con người.....	23
<b>CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....</b>	<b>26</b>
<b>3.1. Phương pháp chiết tách và phân tích PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà bằng GC-MS .....</b>	<b>26</b>
3.1.1. Điều kiện phân tích PAHs bằng GC-MS .....	26
3.1.1.1. Xây dựng đường chuẩn .....	27
3.1.1.2. Giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) .....	30
3.1.2. Hiệu quả chiết xuất PAHs sử dụng các dung môi khác nhau .....	31
<b>3.2. PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà tại khu vực dân cư nội thành Hà Nội.....</b>	<b>33</b>
3.2.1. Nồng độ PAHs trong mẫu bụi trong nhà tại Hà Nội.....	33
3.2.3. Xác định nguồn gốc của PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà .....	37
3.3. Đánh giá nguy cơ rủi ro của PAHs đối với sức khỏe con người .....	40
<b>KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ .....</b>	<b>50</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>51</b>
<b>PHỤ LỤC .....</b>	<b>57</b>

## MỞ ĐẦU

Hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) là một loại hóa chất xuất hiện tự nhiên trong than đá, dầu thô và xăng. Chúng được tạo ra khi than, dầu, khí đốt, gỗ, rác và thuốc lá bị đốt cháy. PAH được tạo ra từ các nguồn này có thể liên kết hoặc tạo thành các hạt nhỏ trong không khí. Khi nấu ăn ở nhiệt độ cao sẽ tạo thành PAH trong thịt và trong các loại thực phẩm khác. Con người thường tiếp xúc với PAHs thông qua 3 đường chính (hít thở, ăn uống và tiếp xúc qua da): Hít thở không khí bị ô nhiễm từ phương tiện cơ giới, khói thải, khói thuốc lá, khói gỗ hoặc khói từ đường nhựa là những cách phổ biến con người tiếp xúc phải; Hấp thụ PAHs khi con người ăn thịt nướng hoặc thực phẩm mà trên đó có PAHs; Hấp phụ PAHs qua da do các hạt PAH đã lắng đọng trong không khí. Sau khi PAHs được nuốt, hít vào hoặc một số trường hợp đi qua da, cơ thể chuyển đổi PAHs thành các sản phẩm phân hủy được gọi là các chất chuyển hóa thải ra khỏi cơ thể qua nước tiểu và phân. Các PAH ảnh hưởng rất lớn tới sức khỏe con người khi nồng độ các chất vượt ngưỡng cho phép, như naphthalene có thể gây kích ứng mắt và đường hô hấp, một số khác có thể gây ung thư [1].

PAH được phát hiện rộng rãi trong đất, nước thải công nghiệp, trầm tích đáy biển, không khí, thịt và hải sản. Tuy nhiên, có rất ít nghiên cứu đã được thực hiện để đánh giá mức độ ô nhiễm PAHs trong bụi, đặc biệt là trong bụi trong nhà có thể dễ dàng trở thành vật mang các chất ô nhiễm, trực tiếp hoặc gián tiếp bằng cách con người hít thở hoặc nuốt phải và gây ra nhiều loại bệnh. Ngày càng có nhiều bằng chứng cho thấy bụi không khí trong nhà ảnh hưởng nghiêm trọng đối với con người khi tiếp xúc với PAHs [2]. Quá trình công nghiệp hóa và đô thị hóa nhanh chóng đã góp phần gây ra ô nhiễm PAHs nghiêm trọng đối với những thành phố đông dân cư. Các ban ngành đang không ngừng cống hiến cho công cuộc xây dựng kinh tế bằng cách phát triển ngành công nghiệp, nhưng thách thức về môi trường sau đó sẽ ngày càng rõ ràng. Sự phơi nhiễm qua đường tiêu hóa và hít phải

bụi trong nhà có thể tương đương với việc tiêu thụ thực phẩm tương ứng, đặc biệt là đối với trẻ em [3].

Xuất phát từ tính cấp thiết trên, đề tài “*Nghiên cứu quy trình phân tích hydrocacbon đa vòng thơm (PAHs) chứa trong bụi không khí trong nhà tại Hà Nội*” được đề xuất thực hiện để từ đó cung cấp dữ liệu quan trọng về mức nồng độ của PAHs trong bụi không khí trong nhà và đánh giá nguy cơ rủi ro sức khỏe của chúng đối với con người, cho các cơ quan quản lý nhà nước, tổ chức bảo vệ môi trường để có phương án, biện pháp giảm thiểu ô nhiễm không khí trong nhà. Đề tài được lựa chọn với những nội dung nghiên cứu chính như sau:

Nội dung 1: Nghiên cứu xác định quy trình chiết tách và phân tích PAHs chứa trong mẫu bụi không khí bằng GC-MS.

Nội dung 2: Thu thập mẫu bụi không khí trong nhà tại khu vực nội thành Hà Nội.

Nội dung 3: Chiết tách và phân tích PAHs chứa trong mẫu bụi trong nhà thu thập được.

Nội dung 4: Xác định nguồn gốc của PAHs và đánh giá nguy cơ tác động đến sức khỏe con người của PAHs xác định được chứa trong các mẫu bụi trong nhà.

## CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

### 1.1. Tổng quan về các hydrocacbon đa vòng thơm

Hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) là các hợp chất hữu cơ được cấu tạo từ hai hay nhiều nhân benzen nối trực tiếp với nhau, không chứa các dị tố hay mang theo nhóm thế gắn vào tạo thành các hợp chất hữu cơ bền, trong phân tử chứa nguyên tố cacbon và hydro.

Theo cấu tạo hydrocacbon thơm đa vòng thường được chia làm hai nhóm gồm:

- Nhóm có hai hoặc ba vòng cấu trúc (ví dụ: phenanthrene, anthracene, fluoranthene, fluorene, ...)
- Nhóm có bốn hoặc năm, sáu vòng trong cấu trúc (Chrysenes, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Pyrene, ...).

PAHs là những hợp chất hữu cơ ngày càng được quan tâm bởi các nhà khoa học và nhà quản lý vì những mối nguy cơ gây độc cho con người và hệ sinh thái. Phần lớn chúng được sinh ra do các hoạt động của con người, nên nếu không có nhận thức đúng đắn và giảm thiểu sự phát thải thì con người phải đối mặt với nguy cơ rủi ro ảnh hưởng tới sức khỏe ngày càng cao, đặc biệt là tại các đô thị lớn. Chúng rất phổ biến trong các thành phần môi trường, bền và có cấu trúc đa dạng. PAHs có khả năng tích lũy sinh học nên đi vào các chuỗi thức ăn, có thể xâm nhập vào cơ thể con người, và động vật qua đường ăn uống và hít thở.

PAHs bị hạn chế vì những lý do sau:

- Luật pháp ở các thị trường lớn trên khắp thế giới hạn chế sự hiện diện của các PAH trong thành phẩm.
- Một số PAH có thể rất độc đối với sinh vật thủy sinh, và khi ở cao hơn một mức phơi nhiễm nhất định có thể gây ra các tác dụng bất lợi lâu dài trong môi trường thủy sinh.

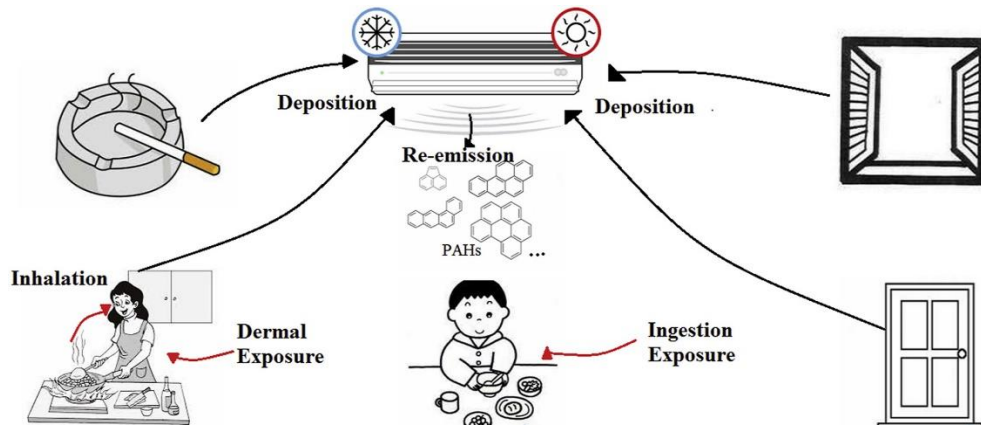
- PAHs khi cao hơn các mức nồng độ nhất định, phơi nhiễm lâu dài đối với một số PAH có thể dẫn đến phát triển các bệnh ung thư đối với con người.

- Một số PAH, khi ở cao hơn các mức phơi nhiễm nhất định, có thể làm suy giảm khả năng sinh sản của người hoặc gây ra tổn hại cho thai nhi.

- Hít phải PAH trong không khí có thể gây kích ứng mắt, đường hô hấp [4].

- PAH được phát hiện rộng rãi trong đất, nước thải công nghiệp, trầm tích đáy biển, không khí, thịt và hải sản. Tuy nhiên, có rất ít nghiên cứu đã được thực hiện để đánh giá mức độ ô nhiễm PAHs trong bụi, đặc biệt là trong bụi trong nhà có thể dễ dàng trở thành vật mang các chất ô nhiễm, trực tiếp hoặc gián tiếp bằng cách con người hít thở hoặc nuốt phải và gây ra nhiều loại bệnh. Ngày càng có nhiều bằng chứng cho thấy bụi không khí trong nhà ảnh hưởng nghiêm trọng đối với con người khi tiếp xúc với PAHs [2]. Quá trình công nghiệp hóa và đô thị hóa nhanh chóng đã góp phần gây ra ô nhiễm PAHs nghiêm trọng đối với những thành phố đông dân cư. Các ban ngành đang không ngừng công hiến cho công cuộc xây dựng kinh tế bằng cách phát triển ngành công nghiệp, nhưng thách thức về môi trường sau đó sẽ ngày càng rõ ràng. Sự phơi nhiễm qua đường tiêu hóa và hít phải bụi trong nhà có thể tương đương với việc tiêu thụ thực phẩm tương ứng, đặc biệt là đối với trẻ em [3].

Nồng độ PAH trọng lượng phân tử thấp (hai hoặc ba vòng) thường cao hơn trong nhà so với ngoài trời, trong khi PAH có trọng lượng phân tử cao (bốn vòng hoặc lớn hơn), nồng độ PAH ở ngoài trời cao hơn trong nhà. Điều này cho thấy nồng độ PAH bị chi phối bởi nhiều nguồn khác nhau. Tỷ lệ Indoor (I): Outdoor (O) của các PAH riêng lẻ thay đổi từ 0,3 đến 10,5; I: O của BaP (Benzo (a) pyrene) được sử dụng làm chất đánh dấu cho sự tiếp xúc toàn bộ PAHs gây ung thư dao động từ 0,09-3,34. Sự khác biệt về tỷ lệ này cho thấy sự dao động đáng kể, đặc biệt là những nơi có người hút thuốc, nấu ăn, sưởi ấm, điều kiện khí hậu và khả năng thông gió.



**Hình 1.1: Quá trình di chuyển của bụi không khí trong nhà**

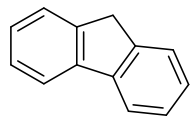
## 1.2. Tính chất hóa lý của PAHs

### 1.2.1. Tính chất vật lý của PAHs

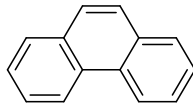
PAHs là các chất rắn không màu, màu trắng hoặc vàng nhạt ở nhiệt độ phòng. Chúng thường bám vào vật chất dạng hạt (ví dụ như bồ hóng, hạt bụi...). PAHs có mùi thơm, độ thơm và vị thơm cũng khác nhau đối với các PAH khác nhau, tùy thuộc vào từng đoạn mạch của vòng thơm, theo quy tắc Clar [5]. Tính chất thơm này chịu ảnh hưởng của số và vị trí các vòng thơm mà có cấu tạo giống vòng benzen. Ngoài ra, PAHs có áp suất hơi thấp, giảm dần theo khối lượng phân tử tăng, có nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy cao. Ngoại trừ naphthalen, các PAH rất ít tan trong nước, độ tan giảm dần khi khối lượng phân tử tăng dần, nhưng tan tốt trong các dung môi hữu cơ vì chúng có tính ưa mỡ/béo cao. Các PAH có khả năng hấp thụ rất lớn trong vùng tử ngoại ở nhiều dải hấp thụ khác nhau và mỗi vòng (benzen) 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 $\mu\text{m}$ . Một số tính chất vật lý của PAHs được chỉ ra trong bảng 1.1.

**Bảng 1.1: Tính chất vật lý của một số hợp chất PAHs**

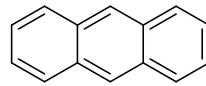
STT	PAH	Ký hiệu	CTPT, [KLPT] (g/mol)	Màu	Nhiệt độ sôi (°C)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)
1	Anthracene	Ant	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> [178]	Không màu	216,4	342
2	Benzo (a) anthracene	BaA	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> [228]	Không màu	160,7	400
3	Benzo (a) pyrene	BaP	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> [252]	Hơi vàng	178,1	496
4	Benzo (b) fluoranthene	BbF	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> [252]	Không màu	168,3	481
5	Benzo (g,h,i) perylene	BghiP	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> [276]	Vàng nhạt	278,3	545
6	Benzo (k) fluoranthene	BkF	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> [252]	Vàng nhạt	215,7	480
7	Chrysene	Chr	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> [228]	Không màu	253,8	448
8	Dibenzo (a, h) anthracene	DahA	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> [278]	Không màu	266,6	524
9	Fluoranthene	Flt	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> [202]	Vàng nhạt	108,8	375
10	Fluorene	Flu	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> [166]	Trắng	115	295
11	Indeno (1, 2,3-c,d) pyrene	IcdP	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> [276]	Vàng	163,3	536
12	Phenanthrene	Phe	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> [178]	Không màu	100,5	340
13	Pyrene	Pyr	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> [202]	Không màu	150,4	393
14	Naphthalene	Naph	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> [128]	Trắng	81	217,9
15	Acenaphthylene	Acy	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> [152]	Vàng	92	280
16	Acenaphthene	Ace	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> [154]	Trắng	95	279



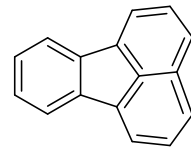
Fluorene (Flu)



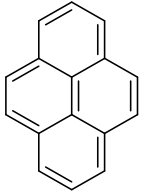
Phenanthrene (Phe)



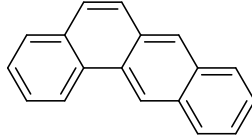
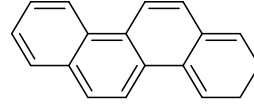
Anthracene (Ant)



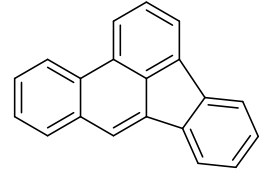
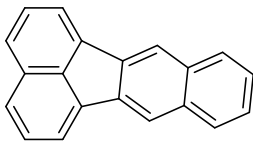
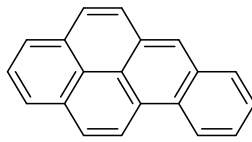
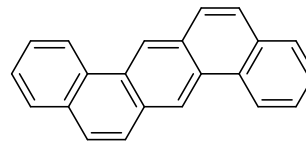
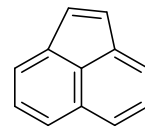
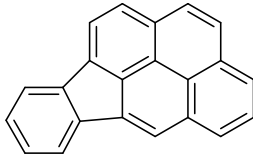
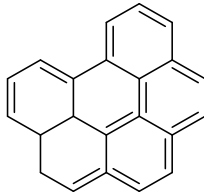
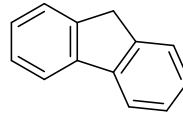
Fluoranthene (Flt)



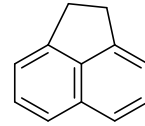
Pyrene (Pyr)

Benzo (a)  
anthracene (BaA)

Chrysene (Chr)

Benzo (b)  
fluoranthene (BbF)Benzo (k)  
fluoranthene (BkF)Benzo (a) pyrene  
(BaP)Dibenz (a,h) anthracene  
(DbahA)Acenaphthylene  
(Acy)Indeno (1,2,3-c,d)  
pyrene (IcdP)Benzo (g,h,i)  
perylene (BghiP)

Naphthalene (Naph)



Acenaphthene (Ace)

**Hình 1.2: Công thức hóa học của 16 PAHs**

### 1.2.2. Thành phần hóa học của PAHs

PAHs là một nhóm lớn các hợp chất hữu cơ có hai hoặc nhiều vòng thơm (benzen) hợp nhất. PAH trọng lượng phân tử thấp (hai hoặc ba vòng) xuất hiện trong khí quyển chủ yếu ở pha hơi, trong khi các PAH (năm vòng trở lên) phần lớn liên kết với các hạt. PAH trọng lượng phân tử trung gian (bốn vòng) được phân chia giữa pha hơi và hạt, phụ thuộc vào nhiệt độ.

Các PAHs tương đối trơ về mặt hóa học do được cấu tạo từ những vòng benzen 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 endopeoxit. Nhiều hợp chất quinon đã được tìm thấy trong bụi đô thị và được xem là sản phẩm của quá trình quang phân. PAHs có thể hình thành các dẫn xuất nito, sunfinic và axit sunfonic, phản ứng với ozon và gốc hydroxyl trong không khí. Việc tạo thành hợp chất nito-PAHs là rất nghiêm trọng vì các hợp chất này có thể có hoạt tính sinh học và gây đột biến gen. Một số PAHs được sử dụng để sản xuất thuốc nhuộm, polyme, thuốc bảo vệ thực vật, trong công nghiệp dược phẩm [6].

### **1.3. Mức nồng độ PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà trên thế giới và tại Việt Nam**

#### ***1.3.1. Mức nồng độ PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà trên thế giới***

Tại Ả Rập Xê Út, từ tháng 3 đến tháng 7 năm 2020, dưới sự bùng phát, lây lan của dịch bệnh do Covid-19 gây ra, mọi người bị giới hạn trong nhà, hầu hết các hoạt động hàng ngày của họ đều diễn ra ở trong nhà của mình, dẫn đến chất lượng môi trường thấp hơn. Các mẫu bụi được thu thập tại các hộ gia đình (n=40), xác định được nồng độ PAHs cao hơn gấp hai lần so với báo cáo trước đây. Trong đó, PAH có khối lượng phân tử thấp (hai hoặc bốn vòng thơm) và Phenanthrene (Phe) góp mặt đáng kể với nồng độ 1590 ng/g. Mặc dù PAH có khối lượng phân tử lớn (5-6 vòng thơm) được phát hiện với nồng độ thấp hơn nhưng cũng đóng góp hơn 90% trong các hợp chất PAHs gây ung thư [7].

Tại tỉnh Tây Nam, Trung Quốc, nồng độ các PAH dao động từ 2,18 $\mu$ g/g đến 14,20 $\mu$ g/g với giá trị trung bình là 6,78 $\mu$ g/g, nồng độ được tìm thấy nhiều trong các mỏ quặng, thành phố, thị trấn và làng mạc. Nồng độ trung bình của các PAH cao hơn 10% so với bụi chứa trong không khí ngoài trời. Nguy cơ gây ung thư gia tăng khi con người tiếp xúc với bụi PAHs trong nhà ở mỏ quặng, thành phố, thị trấn và làng mạc là 6,02.10<sup>-6</sup>; 6,14.10<sup>-6</sup>; 5,00.10<sup>-6</sup>; 3,08.10<sup>-6</sup> đối với trẻ em và 5,81.10<sup>-6</sup>; 5,92.10<sup>-6</sup>; 4,83.10<sup>-6</sup> và 2,97.10<sup>-6</sup> đối với người lớn [3].

Tại các vùng nông thôn Đông Bắc, Trung Quốc, do nhiệt độ mùa đông thấp, nhiên liệu đốt cháy được sử dụng rộng rãi để sưởi ấm và nấu ăn, dẫn đến nồng độ PAH tăng trong nhà tại các khu vực ở nông thôn trong thời gian sưởi ấm và đe dọa đến sức khỏe con người [3].

Hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) là sản phẩm phụ của quá trình đốt cháy. Chúng là những chất gây ô nhiễm phổ biến ở các nước sản xuất dầu vì quá trình xử lý nhiên liệu hóa thạch tạo ra PAH kết hợp với bụi. Các hạt bụi trong không khí có chứa PAH được vận chuyển vào nhà trong các cơn bão bụi, thường xảy ra ở các nước sản xuất dầu khô cần. Tại Kuwait, tổng nồng độ PAHs trung bình là  $1112 \pm 347$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  và nằm trong khoảng từ 450 đến 2242  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Các PAH có trọng lượng nặng (4-6 vòng benzen) chiếm 61% tổng nồng độ PAHs [8].

### ***1.3.2. Tình hình nghiên cứu ở Việt Nam***

Việt Nam là một quốc gia nằm trong nhóm nước có nền kinh tế đang phát triển, nên nhu cầu sinh hoạt của con người cũng tăng lên một cách đáng kể như xe cộ, ăn uống, thói quen sinh hoạt, ... Vì vậy, việc phát thải ra PAHs chứa trong bụi trong không khí từ các hoạt động này góp phần làm ô nhiễm không khí. Các nghiên cứu về PAHs trong các môi trường khác nhau như không khí, đất, thực phẩm đã được thực hiện [9]. Việc phát hiện và định lượng PAHs trong các môi trường thì vẫn còn rất hạn chế. Đặc biệt trong bụi không khí.

Phan Đình Quang và nhóm tác giả [10] đã thực hiện nghiên cứu: Khảo sát sự có mặt của các hợp chất Polycyclic Aromatic Hydrocacbon (PAHs) trong cá tại một số hồ thuộc khu vực Hà Nội.

### **1.4. Nguy cơ tác động đến sức khỏe con người của PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà**

Nồng độ PAHs chứa trong bụi trong nhà có liên quan đến tuổi nhà, diện tích nhà và thông gió tự nhiên. Chúng tăng lên khi có sự xuất hiện của các hoạt động như nấu ăn, hút thuốc lá, dọn phòng, nguồn sưởi ấm, keo dán trong sàn gỗ và sơn. Ở gần các con đường lớn và các cơ sở công nghiệp, PAHs đi vào hoặc đi

qua cửa hút gió của hệ thống thông gió và máy làm mát gia đình, hệ thống điều hòa không khí. Bụi được tích tụ trong nhà do các hạt trong không khí mất đi vận tốc và được lắng đọng trên các bề mặt, vì nó liên tục được hút lại bằng cách lưu thông không khí và các hoạt động của con người, khiến nó dễ tiếp xúc với chất bẩn dễ bay hơi trong môi trường trong nhà.

Những người tiếp xúc với bụi đã hấp thụ các chất độc hại PAHs, có thể có nguy cơ phát triển ung thư cao hơn [11]. Mọi người dành nhiều thời gian của họ trong môi trường trong nhà, đặc biệt là đợt bùng phát dịch Covid-19 ở nhà, nơi làm việc và trường học. Ước tính một nửa dân số toàn cầu phụ thuộc vào nhiên liệu rắn để nấu ăn và hệ thống sưởi, thường ở những không gian được thông gió không đầy đủ. Ví dụ như ở Hoa Kỳ, 21 giờ đối với người lớn, 17-19 giờ đối với trẻ em [12].

Phụ nữ và trẻ em là đối tượng đặc biệt dễ bị tổn thương vì thời gian ở nhà lâu hơn. Trẻ sơ sinh và trẻ nhỏ có nhiều khả năng ăn phải bụi hoặc dính vào da của chúng, vì chúng thường để nhiều vật dụng trong miệng, dành thời gian nhiều hơn để bò trên thảm và sàn nhà. Do đó, chúng ảnh hưởng tới sự phát triển của thai nhi và trẻ em, gây ra nội tiết và giảm chức năng tuyến giáp và thần kinh, tăng nguy cơ gây ung thư. Nồng độ các PAH chứa trong bụi không khí trong nhà dự kiến sẽ tồn tại tương đối ổn định theo thời gian, vì chúng được bảo vệ khỏi sự phân hủy (do quang hóa), rửa trôi và pha loãng so với nồng độ các PAHs trong môi trường ngoài trời.

Nguy cơ con người tiếp xúc với PAHs trong bụi trong nhà đã được đánh giá khả năng tiếp cận sinh học qua da. Ảnh hưởng của nhiệt độ, tỷ lệ mồ hôi, tỷ lệ rắn - lỏng và thời gian ủ trên khả năng tiếp cận sinh học qua da của PAHs đã được kiểm tra. Naphthalene, phenanthrene, pyrene và benzo [a] pyrene đã được chọn để kiểm tra trong một thử nghiệm hấp thụ với các tế bào keratinocyte. Kết quả cho thấy naphthalene có tỷ lệ giải phóng cao nhất, phù hợp với kết quả xét nghiệm khả năng tiếp cận sinh học. Ngoài ra, tỷ lệ hấp thụ naphthalene và phenanthrene cao hơn so với pyrene và benzo (a) pyrene. Những kết quả này chỉ ra rằng PAH

có trọng lượng phân tử thấp dễ dàng hấp thụ qua da hơn là PAH có trọng lượng phân tử cao. Khả năng sinh học tiếp xúc qua da của PAH chứa trong bụi không khí trong nhà được tính bằng cách nhân khả năng tiếp cận sinh học của PAH trong bụi trong nhà với tỷ lệ của sự hấp thụ qua da và nằm trong khoảng 0,12-51,0%, đánh giá mức độ rủi ro cao tới sức khỏe con người [13].

## **1.5. Tổng quan về các phương pháp chiết tách và phân tích PAHs trong các mẫu môi trường và mẫu bụi trong nhà**

### ***1.5.1. Tổng quan về các phương pháp chiết tách hydrocacbon đa vòng thơm chứa trong bụi không khí trong nhà***

#### *a) Phương pháp chiết lỏng – lỏng (LLE)*

Nguyên tắc chiết lỏng – lỏng là sự phân bố của chất phân tích vào hai pha lỏng (dung môi) không trộn lẫn vào nhau (trong hai dung môi này có một dung môi chứa chất phân tích) để trong một dụng cụ chiết như phễu chiết, bình chiết. Kỹ thuật này được ứng dụng cho các chất vô cơ, các ion kim loại nặng độc hại và các chất hữu cơ, như các hóa chất bảo vệ thực vật, các hợp chất PAHs, PBCs, ... trong các mẫu nước, môi trường, rau củ và thực phẩm. Có thể tiến hành tách chiết dung môi với các thiết bị hỗ trợ như chiết bằng hệ chiết Soxhlet, chiết siêu âm hoặc có thể kết hợp đồng thời các hệ thống chiết tách nêu trên.

Đối với PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà, sau khi được thu bằng đĩa PUF thì phổ biến nhất là bằng phương pháp chiết lỏng-lỏng cùng với hệ chiết soxhlet. , Dung môi khác nhau, tỷ lệ dung môi khác nhau tương ứng với hiệu suất thu hồi khác nhau. Ví dụ như độ thu hồi tốt nhất  $83\pm 9\%$  đã thu được khi sử dụng chiết xuất Soxhlet với dichloromethane: pentan (1/1, v/v) [14], cyclohexan: toluent (30:70) [15], ....

Bằng phương pháp tham khảo tài liệu và kế thừa từ các kết quả nghiên cứu trước của nhóm nghiên cứu. Trong nghiên cứu này, chiết lỏng-lỏng đã được áp

dụng và kết quả khảo sát dung môi tách chiết cũng như điều kiện làm sạch mẫu sẽ được trình bày chi tiết trong phần kết quả và thảo luận của luận văn này.

#### *b) Phương pháp chiết pha rắn (SPE)*

Nguyên tắc của quá trình chiết pha rắn là các mẫu ở dạng lỏng, còn các chất chiết ở dạng rắn, hạt nhỏ và xốp (có đường kính từ 5-10 $\mu$ m). Chất chiết được gọi là pha tĩnh và được nhồi vào một cột sắc ký nhỏ (kích thước 10 $\times$ 1cm hay dung lượng 5-10mL). Các hạt chất chiết có độ xốp lớn với diện tích bề mặt thường 50-100 m<sup>2</sup>/g. Khi xử lý mẫu dung dịch chứa chất mẫu đi qua lên pha rắn trong các cột sắc ký. Lúc này pha tĩnh sẽ tương tác với các chất mẫu và giữ lại một ít nhóm chất phân tích trên cột (pha tĩnh). Còn các nhóm khác sẽ đi ra khỏi cột cùng với dung môi hòa tan mẫu. Như thế ta sẽ thu được nhóm chất phân tích tồn tại trên pha tĩnh. Sau đó dùng dung môi thích hợp hòa tan tốt các chất phân tích để rửa giải chúng ra khỏi pha tĩnh và thu được dung dịch có chất phân tích để xác định nó.

### ***1.5.2. Tổng quan về các phương pháp phân tích các hydrocacbon đa vòng thơm chứa trong bụi không khí trong nhà***

#### *a) Sắc ký lớp mỏng (TLC)*

Trước đây, sắc ký lớp mỏng được xem là phương pháp phân tích bán định lượng PAH với nhược điểm độ phân giải kém. Sắc ký lớp mỏng sử dụng rộng rãi để xác định PAHs trong mẫu nước. Các loại vật liệu khác nhau (silicagel, alumina, Florisil, cellulose, acetylate cellulose, ...) dùng để tách khi sử dụng TLC trong hấp phụ hay phân tách (pha thường hoặc pha đảo), độ phân giải kém đối với phần lớn PAHs trong phạm vi khoảng làm việc 10cm, khi đó được khắc phục bằng kỹ thuật TLC hai chiều. PAHs có thể được xác định bằng phổ UV hoặc phổ huỳnh quang ở từng vị trí riêng biệt được tách hoặc theo sản phẩm tạo màu của chúng.

#### *b) Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)*

Sắc ký lỏng cao áp (còn gọi là sắc ký lỏng hiệu năng cao) với detector UV hoặc huỳnh quang là phương pháp thường được sử dụng để phân tích PAHs.

Nguyên lý chung là dựa vào ái lực khác nhau giữa các chất cần tách và xác định với pha tĩnh - pha động mà chúng được tách ra nhờ sự thay đổi độ phân cực của dung môi pha động thường là methanol hoặc acetonitril cùng với cột tách thích hợp. Định lượng của các cấu tử được tách nhờ vào phương pháp đường chuẩn. Những PAHs có khối lượng phân tử lớn được xác định trên HPLC có tính ưu việt hơn vì khả năng bay hơi kém. Ưu điểm của phương pháp:

- Có khả năng tách và định lượng đồng thời các chất có độ phân cực gần nhau, vì vậy tách được cả đồng phân lẫn đồng đẳng của các hợp chất PAHs.

- Các detector trong HPLC có độ nhạy cao, đặc biệt detector huỳnh quang có thể phát hiện các chất có hàm lượng vết ở nồng độ phần tỷ (ppb).

- Là phương pháp hữu hiệu để định lượng các chất có nhiệt phân hủy thấp và hợp chất có nhiệt độ bay hơi cao.

Nhược điểm của phương pháp:

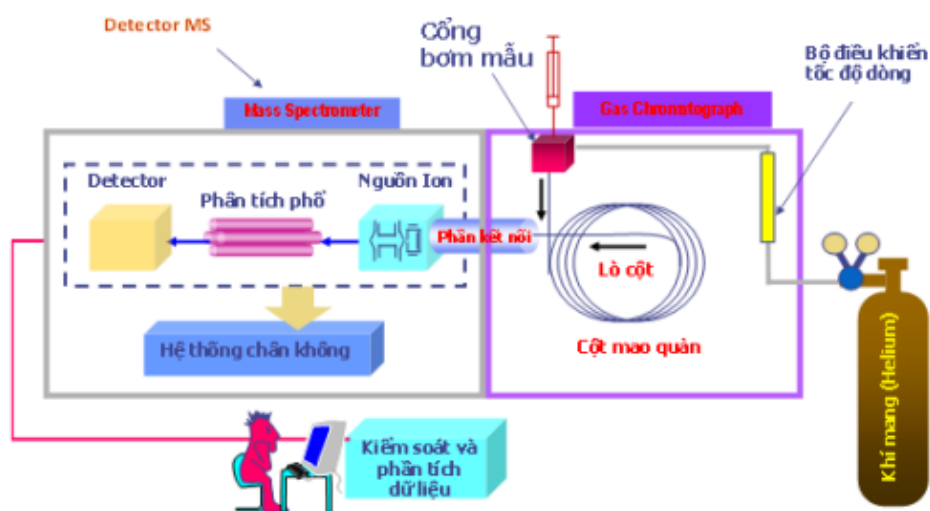
- Thực hiện các phép phân tích đòi hỏi nhiều thời gian do phải rửa cột sau mỗi lần chạy, chi phí chạy mẫu cao do tiêu tốn pha động là các dung môi tinh khiết có giá thành cao.

- Detector huỳnh quang phải khảo sát và thay đổi độ thu và phát xạ cho từng đơn chất.

### *c) Sắc ký khí - khối phổ (GC-MS)*

Phương pháp sắc ký khí - phổ khối (GC-MS) là phương pháp phân tích kết hợp các tính năng của sắc ký khí và phổ khối để xác định các chất khác nhau trong một mẫu thử. Vì các PAHs là những chất có khả năng bay hơi tương đối tốt và bền nhiệt, sắc ký khí đặc biệt là sắc ký khí kết hợp khối phổ là lựa chọn hàng đầu để phân tích nhóm đối tượng này ở hàm lượng vết trong nhiều loại nền mẫu khác nhau. Ngoài phân tích mẫu khí, thiết bị này còn cho phép cả phân tách định tính, định lượng và xác định các chất gây ô nhiễm môi trường trong các thành phần môi trường như mẫu nước thải, bùn hoặc mẫu đất, ... Cấu tạo hệ thống sắc ký khí

ghép khối phổ 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 [16].



**Hình 1.3: Sơ đồ cấu tạo của thiết bị GC/MS**

Nguyên lý hoạt động của GC/MS: 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) trong điều kiện chân không. 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. Cuối cùng các mảnh ion va chạm vào detector, chuyển thành tín hiệu điện. Mối liên hệ tuyến tính giữa nồng độ và tín hiệu điện giúp định lượng được các PAHs.

## 1.6. Tổng quan về các phương pháp đánh giá nguy cơ tác động đến sức khỏe con người của PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà

Dựa trên kết quả hàm lượng PAHs tại các vị trí lấy mẫu thu được thì đánh giá rủi ro sức khỏe đối với con người được tiến hành bằng một số phương pháp dưới đây:

Phương pháp 1: Nguy cơ ung thư qua đường hô hấp của PAHs được tính toán theo phương pháp tiếp cận được phát triển bởi Văn phòng Đánh giá Nguy cơ Sức khỏe Môi trường của Cơ quan Bảo vệ Môi Trường California (CalEPA). Độc tính của  $BaP_{eq}$  sử dụng để đánh giá chất nguy cơ gây ung thư được tính bằng cách nhân nồng độ PAHs với hệ số độc tương đương (TEF) của từng hợp chất PAHs bằng công thức sau:

$$ECR = \sum BaP_{eq} \times UR_{BaP} \quad (1.1)$$

Nguy cơ ung thư vượt mức (ECR) được tính bằng tích  $\sum BaP_{eq}$  và hệ số khả năng gây ung thư của BaP là ( $UR_{BaP}$ ). Các yếu tố đơn vị ngẫu nhiên, theo đơn vị nồng độ là ng/g được sử dụng để đánh giá nguy cơ ung thư. Hệ số  $UR_{BaP}$  là đơn vị tính rủi ro theo WHO trong suốt cuộc đời 70 năm được ước tính là  $8,7 \times 10^{-5}$  ng/g. Tổng nồng độ độc tính của BaP theo như công thức sau:

$$\sum BaP_{eq} = \sum (C_i \times TEF_i) \quad (1.2)$$

Với  $C_i$  là nồng độ và TEF là hệ số tiềm năng gây ung thư của từng hợp chất trong PAHs.

Phương pháp 2: Đánh giá liều lượng tiêu thụ trung bình hằng ngày qua 3 con đường: ăn vào, hít phải và tiếp xúc qua da và nguy cơ ung thư ILCR của PAHs.

Nguy cơ ung thư gia tăng suốt đời (Incremental lifetime cancer risk – ILCR) theo cơ quan bảo vệ Môi trường US EPA 2011, giá trị ILCR nguy cơ ung thư dưới mức  $1 \times 10^{-6}$  được cho là không gây ung thư, trong khi  $ILCR > 10^{-4}$  sẽ có khả năng ung thư cao [17].



## CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

*Đối tượng nghiên cứu:* 16 PAHs bao gồm: anthracene, benzo (a) anthracene, benzo (a) pyrene, benzo (g,h,i) perylene, benzo (k) fluoranthene, benzo (j&b) fluoranthene, chrysene, dibenzo (a, h) anthracene, fluoranthene, fluorene, indeno (1, 2,3-c,d) pyrene, phenanthrene, pyrene, naphthalene, acenaphthylene và acenaphthene.

*Phạm vi nghiên cứu:* Bụi không khí trong nhà tại khu vực dân cư tại Hà Nội và các PAHs.

*Thông tin vị trí lấy mẫu:* Một danh sách các câu hỏi đã được chuẩn bị với nhiều thông tin khác nhau như tình trạng kinh tế - xã hội, diện tích, số lượng và tuổi của những người ở chung nhà. Phương pháp nấu ăn, thói quen đi lại. Trong nghiên cứu này, gia đình phải có tối thiểu ba người, tốt nhất là có trẻ em. Bụi được lấy từ máy hút bụi của các hộ gia đình tương ứng, thu gom từ phần trên cùng của túi hút bụi để luôn nhận được một mẫu bụi mới. Để tránh lây nhiễm chéo, tất cả các vật liệu được sử dụng để thu thập mẫu phải được làm sạch hoàn toàn với dung môi là n-hexan. Các mẫu bụi được bọc trong giấy nhôm và bảo quản trong các túi lynn khóa kéo, được đánh dấu riêng theo ký hiệu. Mẫu được bảo quản trong tủ đông và được chuyển đến phòng thí nghiệm để phân tích trong thời gian không quá 3 tuần.

*Thời gian lấy mẫu:* tháng 6/2021

*Số lượng mẫu thu thập được:* 15 mẫu tại 15 hộ gia đình tại Hà Nội.

### 2.2. Dụng cụ và hóa chất

- 16 hóa chất PAHs chuẩn: anthracene, benzo (a) anthracene, benzo (a) pyrene, benzo (g, h, i) perylene, benzo (k) fluoranthene, benzo (j&b) fluoranthene, chrysene, Dibenzo (a, h) anthracene, fluoranthene, Fluorene, indeno (1, 2, 3-c, d)

pyrene, phenanthrene, pyrene, naphthalene, acenaphthylene và acenaphthene của hãng Sigma-Aldrich với độ tinh khiết 99%.

- Các chất chuẩn đồng hành (i) phenanthrene -D12 (Phe-, D12) và (ii) chrysene D12 (Chr-D12).

- Dung môi n-hexan, isooctan, dichlorometan (DCM), axeton (>98%).

- Dung dịch chuẩn làm việc có nồng độ 10µg/mL bằng cách dùng micropipet 100µL chuyển 100µL dung dịch chuẩn gốc vào vial và thêm 900 µL DCM. Đậy nắp và lắc vortex 1 phút. Ký hiệu và bảo quản trong vial nâu, bọc kín bằng giấy bạc và lưu trữ trong tủ lạnh (khoảng 4°C, hạn sử dụng trong 6 tháng).

**Bảng 2.1: Thông tin về chất chuẩn PAHs**

STT	Thành phần	Ký hiệu	Số CAS	Nồng độ
1	Fluorene	Flu	86-73-7	100µg/mL
2	Phenanthrene	Phe	85-01-8	100µg/mL
3	Anthracene	Ant	120-12-7	100µg/mL
4	Fluoranthene	Flt	206-44-0	100µg/mL
5	Pyrene	Pyr	129-00-0	100µg/mL
6	Benzo (a) anthracene	BaA	56-55-3	100µg/mL
7	Chrysene	Chr	218-01-9	100µg/mL
8	Benzo (b) fluoranthene	BbF	205-99-2	100µg/mL
9	Benzo (k) fluoranthene	BkF	207-08-9	100µg/mL
10	Benzo (a) pyrene	BaP	50-32-8	100µg/mL
11	Dibenzo (a, h) anthracene	DahA	53-70-3	100µg/mL
12	Indeno (1, 2,3-c,d) pyrene	IcdP	193-39-5	100µg/mL
13	Benzo (g,h,i) perylene	BghiP	191-24-2	100µg/mL
14	Naphthalene	Naph	91-20-3	100µg/mL
15	Acenaphthylene	Acy	208-96-8	100µg/mL
16	Acenaphthene	Ace	83-32-9	100µg/mL

Chất chuẩn đồng hành là chất có tính chất hóa học tương tự như chất cần phân tích nhưng không có mặt trong mẫu phân tích. Chuẩn đồng hành được sử dụng để

đánh giá ảnh hưởng từ nền và từ quá trình xử lý mẫu. Chuẩn đồng hành được thêm vào tất cả các mẫu, mẫu trắng, mẫu thêm chuẩn và mẫu nền (mẫu kiểm soát phòng thí nghiệm). Tên cụ thể của chất chuẩn đồng hành được chỉ ra trong bảng 2.2.

**Bảng 2.2: Thông tin về chất chuẩn đồng hành**

STT	Tên chất chuẩn đồng hành	Số CAS	Nồng độ
1	Phenanthrene -D12 (Phe-D12)	1517-22-2	4 µg/mL
2	Chrysene D12 (Chr-D12)	1719-03-5	4 µg/mL

- Các thiết bị lấy mẫu bụi: máy hút bụi
  - Các thiết bị phân tích tại phòng thí nghiệm:
    - Thiết bị phân tích GC/MS-QP2020 (Shimadzu).
    - Thiết bị cô cất quay chân không (Buchi Rotavapor® R-215)
    - Bể siêu âm (SUPER RK510)
    - Thiết bị ly tâm (Hettich Rotina 420R, Đức)
    - Cân phân tích ( $\pm 0.0001$  mg)
    - Tủ sấy ( $50^{\circ}\text{C}$  -  $300^{\circ}\text{C}$ ) (Sellab, Mỹ)
    - Tủ lạnh sâu (Sanyo Biomedical MDF-U333)
    - Thiết bị cất nước tinh khiết (Elix 3 UV Water Purification System (120V/60 Hz, Millipore)
    - Dụng cụ: Bình chiết 250mL, 500mL; Bình nón 250mL; Phễu chiết 250mL, 500mL, 1000mL; Ống đong, cốc thủy tinh có mỏ 50mL, 100mL; Phễu thủy tinh, pipet paster, vial 1,5mL.
    - Màng bọc parafilm, giấy nhôm, bông thủy tinh.
- Tất cả các dụng cụ thủy tinh đều phải được rửa sạch, tráng bằng nước cất, sau đó tráng bằng metanol và để khô, sấy ở  $70^{\circ}\text{C}$  trong 1 giờ. Trước khi sử dụng, tráng n-hexan và aceton 2-3 lần.

## **2.3. Phương pháp nghiên cứu**

### ***2.3.1. Phương pháp thu thập số liệu***

Phương pháp thu thập, kế thừa số liệu, dữ liệu từ các tài liệu trong nước và quốc tế liên quan đến hiện trạng PAHs trong không khí và bụi không khí. Tham khảo các phương pháp thu thập mẫu, chiết tách, phân tích mẫu, tổng hợp số liệu điều tra, khảo sát và phân tích kết quả. Các phương pháp đánh giá độc tính và truy tìm nguồn ô nhiễm.

### ***2.3.2. Phương pháp điều tra thực địa***

Mẫu bụi lắng trong nhà được lấy ở các vị trí: cánh quạt trần, quạt đứng, màng chắn bụi ở điều hòa, nóc tủ, bụi dưới gầm bàn, gầm sofa, gầm giường. Mẫu bụi được lấy bằng máy hút bụi. Các mẫu được loại bỏ các phần thô như tóc, rác, ni lông, ... Sau đó được rây qua rây 250  $\mu\text{m}$  và bảo quản bằng giấy nhôm, bọc ngoài bằng túi zip polyethylene. Mẫu được chuyển đến phòng thí nghiệm, bảo quản trong tủ đông và để phân tích trong vòng 2 tuần.

Để tránh lây nhiễm chéo, tất cả các vật liệu được sử dụng để thu thập mẫu phải được làm sạch hoàn toàn với dung môi là n-hexan.

### ***2.3.3. Phương pháp chiết tách và phân tích PAHs trong mẫu bụi trên GC/MS***

#### ***2.3.3.1. Phương pháp phân tích PAH trên thiết bị GC/MS***

Các hợp chất polycyclic aromatic hydrocarbon sẽ được phân tích trên thiết bị GC-MS. Do đó, khảo sát các điều kiện đo trên thiết bị này để xây dựng phương pháp xác định chúng trên hệ thống Shimadzu GCMS-QP2020. Dựa trên cơ sở tham khảo nghiên cứu về xác định PAHs chứa trong bụi trong không khí trong nhà trên thiết bị GC-MS [13, 18, 19] chọn ra điều kiện như sau:

- Chế độ SIM
- Cột mao quản, chương trình nhiệt độ, chương trình bơm mẫu
- Nhiệt độ công bơm.
- Khí mang Helium, có độ tinh khiết 99.95%, tốc độ dòng

- Đối với phân tích định lượng, các mảnh m/z 152, 162, 178, 188, 202, 228, 240, 252, 276 và 278 được sử dụng.

#### 2.3.3.2. Phương pháp chiết tách PAHs trong mẫu bụi trong nhà

Các chất PAH chứa trong mẫu bụi không khí trong nhà được chiết tách bằng phương pháp chiết siêu âm với dung môi. Mẫu được chiết siêu âm theo quy trình tham khảo từ các nghiên cứu trước đây [13, 18, 19]: Quy trình được dự kiến như sau:

\*) Phương pháp dự kiến: Cân chính xác 50 mg giấy lọc thạch anh cắt nhỏ trên cân phân tích vào ống ly tâm màu nâu 50 mL, thêm 50 $\mu$ L chất chuẩn đồng hành 4 $\mu$ g/mL và 20 mL dung môi chiết được thêm vào. Mẫu được khuấy siêu âm trong bể siêu âm trong 20 phút. Sau đó, mẫu được ly tâm trong 10 phút (2000 vòng/phút). Dung dịch chiết được thu vào bình cô đặc 50 mL. Quy trình chiết này được lặp lại hai lần với thể tích dung môi là 15 mL mỗi lần. Dung dịch chiết kết hợp được cô đặc đến khoảng 1 mL bằng thiết bị cô quay, và tiếp tục cô đặc đến 0,2 mL bằng cách sử dụng dòng nitơ nhẹ. Sau đó, thêm dung môi chiết đến 1 mL. 16 hợp chất PAHs trong mẫu được xác định và định lượng bằng thiết bị GC/MS.

#### \*) Lựa chọn dung môi để chiết xuất

Các dung môi khác nhau: dichloromethane; axeton: diclometan (1: 1); axeton: hexan (1: 1); methanol: dichloromethane (1: 1) được theo dõi để chọn hỗn hợp dung môi/dung môi để chiết xuất 16 PAH từ bụi trong nhà. Thực hiện giống quy trình chiết mẫu dự kiến.

#### 2.3.3.3. Phương pháp xác định giá trị sử dụng của phương pháp

##### a) Giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ)

- Giới hạn phát hiện (LOD):

Giới hạn phát hiện (LOD) được xem là nồng độ thấp nhất của chất phân tích mà hệ thống phân tích còn cho tín hiệu phân tích khác có nghĩa với tín hiệu của mẫu trắng hay tín hiệu nền.

Thực hiện thí nghiệm: để xác định giới hạn phát hiện, dùng mẫu chuẩn 10ng/mL của chuẩn 16PAHs rồi tiến hành pha loãng cho tới khi thu được chiều cao chất phân tích gấp 3 lần tín hiệu đường nền.

$$LOD = \frac{3.C_{\min}}{S/N} \quad (2.1)$$

Trong đó:  $C_{\min}$  là nồng độ nhỏ nhất thu được tín hiệu

S: chiều cao pic của chất phân tích

N: tín hiệu đường nền

- Giới hạn định lượng (LOQ)

Giới hạn định lượng LOQ được xem là nồng độ thấp nhất mà hệ thống phân tích định lượng được với tín hiệu phân tích khác có ý nghĩa định lượng với tín hiệu của mẫu trắng hay tín hiệu nền. Theo lý thuyết thống kê trong hóa phân tích thì:

$$LOQ = 3,33.LOQ \quad (2.2)$$

- Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL)

Giới hạn phát hiện phương pháp (MDL) được xác định bằng cách lấy 8 mẫu thêm chuẩn 16PAHs ở mức độ nồng độ thấp (10ng/mL). Các mẫu được đo trong điều kiện tái lập (đo trong 8 ngày khác nhau).

Thực hiện thí nghiệm: mẫu được thêm chuẩn 16PAHs với các mức nồng độ 10ng/mL, các mẫu này được tiến hành chiết tách và phân tích trên GC-MS theo quy trình phân tích đã xác định, trong 8 ngày khác nhau. Mỗi thí nghiệm lặp lại 3 lần lấy kết quả trung bình.

MDL được tính theo độ lệch chuẩn (SD) từ các kết quả xác định từ các kết quả thí nghiệm, theo công thức:

$$MDL = t^{(n-1, 1-\alpha=0,99)} \times SD$$

Trong đó:  $t^{(n-1,1-\alpha=0,99)}$  là chuẩn student với bậc tự do (n-1) với độ tin cậy 99%. (EPA 40 CFR Appendix B to Part 136, Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, revision 1.11)

*b) Khoảng tuyến tính của đường chuẩn*

Để xác định khoảng tuyến tính, thực hiện đo các dung dịch chuẩn có nồng độ thay đổi và khảo sát sự phụ thuộc của tín hiệu vào nồng độ. Xác định sự phụ thuộc giữa diện tích peak thu được vào nồng độ cho đến khi không còn tuyến tính.

Xây dựng đường chuẩn trên nền mẫu, nhằm mục đích loại trừ ảnh hưởng của nền mẫu đến kết quả phân tích. Các bước xây dựng đường chuẩn trên nền mẫu:

- Lựa chọn nền mẫu trắng phù hợp với đối tượng thử, trong nghiên cứu này các đường chuẩn trên nền mẫu DCM.

- Phân tích mẫu trắng để thu được dịch chiết các mẫu trắng.

- Pha dãy chuẩn gồm 6 điểm chuẩn có nồng độ lần lượt là: 0,1ppb; 1ppb; 10ppb; 50ppb; 100ppb và 500ppb từ dung dịch chuẩn làm việc 10 ppm trong DCM.

- Vẽ đường thẳng phụ thuộc giữa diện tích của từng PAHs theo nồng độ PAHs tương ứng.

- Các đường chuẩn được đánh giá dựa trên hai tiêu chí:

- + Hệ số tương quan tuyến tính;  $1 \geq R^2 \geq 0,99$ .

- + Độ chệch của từng điểm chuẩn so với đường chuẩn,  $\Delta_i \leq 15\%$ , ( $\Delta_i \leq 20\%$  tại LOQ). Độ chệch được tính theo công thức sau:

$$\Delta_i = \frac{C_{i(tt)} - C_{i(lt)}}{C_{i(lt)}} \times 100 \quad (2.3)$$

Trong đó:

- $C_{i(tt)}$ : nồng độ tính được theo đường chuẩn của điểm chuẩn thứ “i”, tính theo ng/g.

- $C_{i(t)}$ : nồng độ lý thuyết (nồng độ pha dung dịch chuẩn) của điểm chuẩn thứ “i”, tính theo ng/g

#### 2.4. Phương pháp đánh giá rủi ro sức khỏe của PAHs đối với con người

Đánh giá độc tính của PAHs thông qua chỉ số: Liều lượng phơi nhiễm hàng ngày (DI)  $\text{air-mg kg}^{-1} \text{ ngày}^{-1}$ , chỉ số nguy hại (HQ: Hazard Quotient), chỉ số nguy hiểm (HI) và nguy cơ ung thư gia tăng suốt đời (ILCR). Giá trị  $HQ > 1$  phản ánh mức độ rủi ro tiềm ẩn của các PAH đối với sức khỏe con người.

Các công thức tính toán các chỉ số để đánh giá rủi ro sức khỏe của PAHs đối với con người được thực hiện theo Mục 1.6.

Phương pháp xử lý số liệu: Từ các mẫu phân tích, số liệu được xử lý trên phần mềm excel, minitab, matlab, SPSS...

\*) Nghiên cứu đã sử dụng các công thức sau (2.4) - (2.6) [20] để tính toán mức độ không gây ung thư tiếp xúc với bụi do ăn vào, hít phải và tiếp xúc qua da. Để tính toán HQ của mỗi lộ trình phơi nhiễm Công thức (2.7) được sử dụng và tính toán HI được thực hiện bằng cách kết hợp HQ của các tuyến tiếp xúc khác nhau (Công thức (2.8) [20]).

$$CDI_{\text{ăn vào}} = C_n \frac{R_{ing} \times EF \times ED}{BW \times AT_{nca}} \times CF \quad (2.4)$$

$$CDI_{\text{hít phải}} = C_n \frac{R_{inh} \times EF \times ED \times ET}{PEF \times BW \times AT_{nca}} \quad (2.5)$$

$$CDI_{\text{tiếp xúc qua da}} = C_n \frac{SA \times SL \times ABSd \times EF \times ED}{BW \times AT_{nca}} \times CF \quad (2.6)$$

$$HQ = CDI_{nca} / RfD \quad (2.7)$$

$$HI = HQ_{\text{ăn vào}} + HQ_{\text{hít phải}} + HQ_{\text{tiếp xúc qua da}} + \sum HQ_s \quad (2.8)$$

Trong đó,  $C_n$  biểu thị nồng độ PAHs (ng/g) trong bụi trong nhà, và đối với những tính toán này, nghiên cứu đã sử dụng mức trung bình của các nồng độ. Bảng 2.3 giải thích tham số của công thức (2.4) - (2.6).



Nghiên cứu này cho rằng người lớn và trẻ em hít bụi cao, do điều kiện nhiều bụi ở Hà Nội quanh năm. Trong nhà, điều hòa không khí được sử dụng rộng rãi bởi người dân Hà Nội sử dụng cho mục đích làm mát trong suốt năm, dẫn đến lưu thông không khí đều đặn trong nhà và do đó dẫn đến tích tụ số lượng lớn các hạt bụi mịn trong nhà.

\*) Công thức (2.9) - (2.11) được sử dụng để ước tính nguy cơ tiếp xúc với chất gây ung thư thông qua các con đường xuất hiện khác nhau. Hơn nữa, tổng nguy cơ gây ung thư được ước tính bằng cách tính toán sự kết hợp của tất cả các tuyến phơi nhiễm và hệ số độ độc ung thư (SF) trong công thức (2.12) [21]

$$CDI_{\text{ăn vắn-ca}} = C_n \times \frac{IR \times EF}{AT_{ca}} \times CF \quad (2.9)$$

$$CDI_{\text{hít phai-ca}} = C_n \times \frac{ET \times ED \times EF}{PEF \times 24 \times AT_{ca}} \times 10^3 \quad (2.10)$$

$$CDI_{\text{tiếp xúc qua da-na}} = C_n \times \frac{ABSd \times DFS_{adj} \times EF}{AT_{ca}} \times CF \quad (2.11)$$

$$*) ILRC = (CDI_{\text{ăn vắn-ca}} \times SF_{\text{ăn vắn}}) + (CDI_{\text{hít phai}} \times SF_{\text{hít phai}}) + (CDI_{\text{tiếp xúc qua da}} \times SF_{\text{tiếp xúc qua da}}) \quad (2.12)$$

SF là hệ số độ độc gây ung thư ( $\text{mg kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ ) ( $SF_{\text{ăn vào}} = 7,3$ ;  $SF_{\text{hít phai}} = 25$ ;  $SF_{\text{tiếp xúc qua da}} = 3,85$  [22]).

RfD là hệ số tham chiếu tương ứng với từng PAH, RfD (Naph = 0,02; Acy = 0,06; Ace = 0,06; Flu = 0,04; Phe = 0,04; Ant = 0,03; Flt = 0,04; Pyr = 0,03 [23]).

Các giá trị trên được sử dụng để tính ILRC cho PAHs, BaP, và BaPE. Lượng tiêu thụ ước tính hàng ngày (EDI) được tính toán thông qua quá trình hít bụi và hít thở không khí bằng cách sử dụng phương trình sau:

$$*) \text{ Lượng tiêu thụ hàng ngày ước tính (ng/kg BW mỗi ngày)} \\ = (C_n \times IR / BW) \times Ftime \quad (2.13).$$

Vì hiện còn hạn chế hiểu biết về khả năng tiếp cận sinh học của các hóa chất này, nghiên cứu này giả định khả năng truy cập sinh học 100% cho EDI. Đối với những tính toán này: trọng lượng cơ thể là 70 kg cho người lớn và trẻ nhỏ 15 kg [13].

**Bảng 2.3: Thông số chi tiết của các từ viết tắt được sử dụng trong phương trình đánh giá rủi ro đối với sức khỏe con người**

Thông số	Trẻ em	Người lớn	Tham khảo
Tỷ lệ ăn vào ( $R_{ing}$ ) ( $\text{mg ngày}^{-1}$ )	200	100	[13]
Tỷ lệ hít phải ( $R_{inh}$ ) ( $\text{m}^3 \text{ ngày}^{-1}$ )	7,6	20	[13]
Tần số tiếp xúc (EF) ( $\text{ngày năm}^{-1}$ )	350		[24]
Thời gian tiếp xúc (ED) (năm)	2	30	[25]
Vùng da tiếp xúc (SA) ( $\text{cm}^2$ )	1600	6700	[25]
Nhân tố bám bụi vào da (SL) ( $\text{mg cm}^{-2}$ )	0.5		[25]
Nhân tố hấp thụ qua da (ABS <sub>d</sub> )	0,03	0.001	[15]
Nhân tố phát xạ hạt (PEF) ( $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ )	$1,36 \times 10^9$		[24]
Trọng lượng cơ thể (BW) (kg)	15	70	[13]
Thời gian sống (LT) (năm)	70		[13]
Hệ số chuyển đổi (CF)	$1 \times 10^{-6}$		[24]
Yếu tố tiếp xúc bụi qua đường điều chỉnh theo độ tuổi (DFS <sub>adj</sub> ) ( $\text{mg năm kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ )	362,4		[24]
Tốc độ ăn phải bụi đường điều chỉnh theo độ tuổi (IR) ( $\text{mg năm kg}^{-1} \text{ ngày}^{-1}$ )	113		[24]
Thời gian phơi sáng (ET) ( $\text{tiếng ngày}^{-1}$ )	17,8	20	[25]
Thời gian tiếp xúc trung bình với chất không gây ung thư (AT <sub>nca</sub> )	ED $\times$ 365		[20]
Thời gian tiếp xúc trung bình với chất gây ung thư (AT <sub>ca</sub> )	LT $\times$ 365		[18]

## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Phương pháp chiết tách và phân tích PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà bằng GC-MS

#### 3.1.1. Điều kiện phân tích PAHs bằng GC-MS

Các hợp chất polycyclic aromatic hydrocarbon sẽ được phân tích trên thiết bị Shimadzu GCMS-QP 2020. 1  $\mu$ l dịch chiết được tiêm vào GCMS, cột chiết DB5-MS được sử dụng để tách 16 PAH với chế độ giám sát ion chọn lọc (SIM/Scan). Khí Heli tinh khiết 99.95% được sử dụng làm khí mang ở tốc độ 1,5 mL/phút. Chương trình nhiệt độ được trình bày trong bảng 3.1.

**Bảng 3.1: Điều kiện đo trên GC-MS**

Thông số	Điều kiện/ các thông số cài đặt
Thiết bị	Shimadzu GCMS-QP 2010 Plus
Cột sắc ký mao quản	J&W DB-5 ms (5% phenyl-95% methylsilicone) fused silica, 30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 $\mu$ m)
Nhiệt độ cột	40 <sup>0</sup> C giữ 2 phút, tăng đến 310 <sup>0</sup> C (với tốc độ 8 <sup>0</sup> C/phút), giữ 5 phút trong 310 <sup>0</sup> C
Nhiệt độ cổng bơm mẫu	250 <sup>0</sup> C
Transfer line	300 <sup>0</sup> C
Nhiệt độ nguồn Ion	200 <sup>0</sup> C
Thể tích bơm mẫu	1 $\mu$ L
Phương pháp bơm mẫu	Splitless, 1 min for purge-off time
Khí mang	Helium, tốc độ không đổi 1,5 mL/phút
Linear velocity	40 cm/s, constant flow mode
Phương pháp ion hóa	EI
Tuning Mode	target tuning for US EPA method 625
Phương pháp đo	SIM/Scan
Khoảng Scan	45 amu to 600 amu
Tốc độ Scan	0.3 s/scan

Đối với phân tích định lượng, các mảnh m/z 152, 166, 178, 188, 202, 228, 240, 252, 276 và 278 đã được sử dụng để xác định và tính toán PAHs.

### 3.1.1.1. Xây dựng đường chuẩn

Đường chuẩn cho 16 PAH được thực hiện với các điểm nồng độ của mỗi hợp chất là: 500, 100, 50, 10, 1 và 0,1 ppb.

Dung dịch chuẩn làm việc 1 ppm bằng cách dùng micropipet 100 $\mu$ L, hút chính xác 100 $\mu$ L dung dịch chuẩn 16PAHs và 900 $\mu$ L dung môi DCM vào vial, lắc vortex 1 phút.

Dãy đường chuẩn được pha như bảng 3.2 dưới đây.

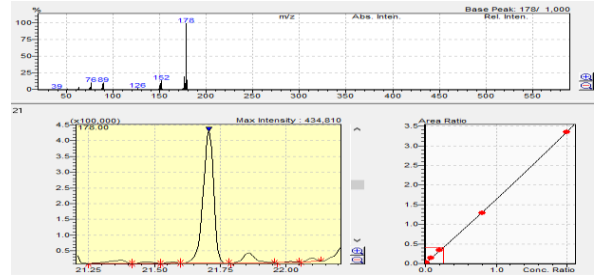
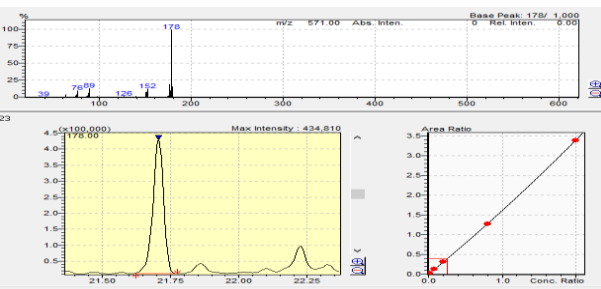
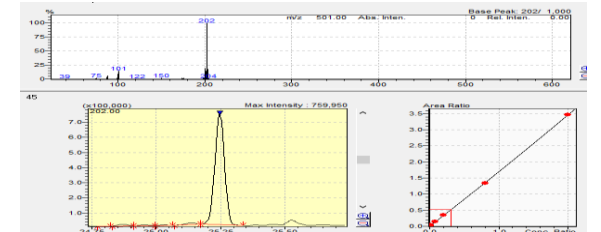
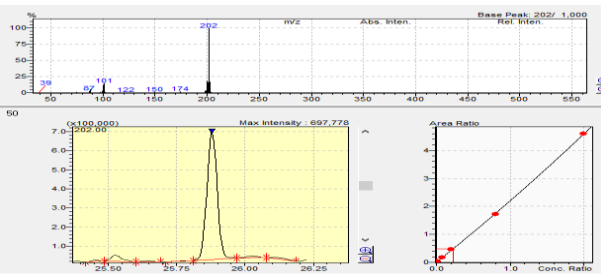
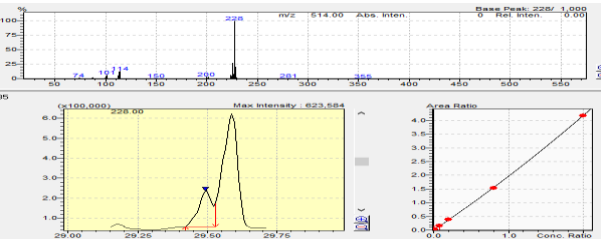
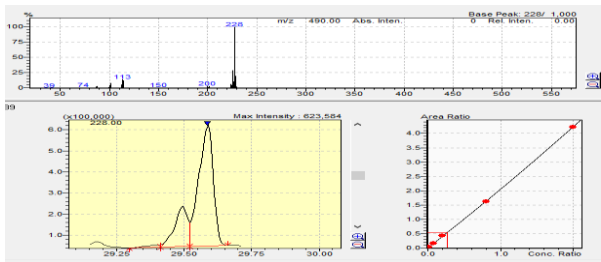
**Bảng 3.2: Cách pha các dung dịch chuẩn**

STT	Nồng độ (ppb)	V <sub>chuẩn</sub> ( $\mu$ L)	V <sub>DCM</sub> ( $\mu$ L)	Nồng độ chuẩn 16PAHs sử dụng
1	0,1	10	990	10ppb
2	1	100	900	10ppb
3	10	100	900	100ppb
4	50	100	900	500ppb
5	100	100	900	1ppm
6	500	500	500	1ppm

Tất cả các đường chuẩn của 16 PAH đều có độ tuyến tính tốt với hệ số tương quan giá trị trên 0,9999.

**Bảng 3.3: Đường chuẩn của 16 hợp chất PAHs**

TT	PAHs	Đường chuẩn	Hình đường chuẩn
1	Fluorene	$Y = (0.08154)X^2 + (1.93981)X + (0.00000)$ $R=0.99986$ $R^2=0.99999;$ $\%RSD=4.391545$	

2	Phenanthrene	$Y = (0.04680)X^2 + (1.58282)X + (0.00000)$ $R=0.99986$ $R^2= 0.99994; \%RSD= 3.20236$	
3	Anthracene	$Y = (0.08877)X^2 + (1.52090)X + (0.00000)$ $R=0.99967$ $R^2= 0.99998; \%RSD= 4.096342$	
4	Fluoranthene	$Y = (0.03641)X^2 + (1.65585)X + (0.00000)$ $R=0.99990$ $R^2= 0.99994; \%RSD= 15.55557$	
5	Pyrene	$Y = (0.09662)X^2 + (2.09749)X + (0.00000)$ $R=0.99971$ $R^2= 0.99990; \%RSD= 6.957032$	
6	Benzo(a)anthracene	$Y = (0.12963)X^2 + (1.83101)X + (0.00000)$ $R=0.99951$ $R^2= 0.99997; \%RSD= 22.43602$	
7	Chrysene & Triphenylene	$Y = (0.06899)X^2 + (1.97691)X + (0.00000)$ $R=0.99982$ $R^2= 0.99992; \%RSD= 3.0899629$	

8	Benzo(j&b)fluoranthene	$Y = (0.07202)X^2 + (1.92071)X + (0.00000)$ $R=0.99983$ $R^2= 0.99996$ ; %RSD= 3.905145	
9	Benzo(k)fluoranthene	$Y = (0.08276)X^2 + (2.05674)X + (0.00000)$ $R=0.99982$ $R^2= 0.99997$ ; %RSD= 10.29564	
10	Benzo(a)pyrene	$Y = (0.11178)X^2 + (1.71348)X + (0.00000)$ $R=0.99962$ $R^2= 0.99999$ ; %RSD= 7.630280	
11	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	$Y = (0.11105)X^2 + (1.67146)X + (0.00000)$ $R=0.99955$ $R^2= 0.99989$ ; %RSD= 12.74171	
12	Dibenzo(a,h)anthracene	$Y = (0.06307)X^2 + (1.73805)X + (0.00000)$ $R=0.99982$ $R^2= 0.99995$ ; %RSD= 6.585501	
13	Benzo(ghi)perylene	$Y = (0.03208)X^2 + (1.97528)X + (0.00000)$ $R=0.99995$ $R^2= 0.99997$ ; %RSD= 3.398179	

14	Naphthalene	$Y = (-0.05881)X^2 + (1.56963)X + (0.00000)$ $R=0.99982$ $R^2= 0.99997; \%RSD=3.398179$	
15	Acenaphthylene	$Y = (0.11812)X^2 + (2.75241)X + (0.00000)$ $R=0.99983$ $R^2= 0.99997; \%RSD=4.91869$	
16	Acenaphthene	$Y = (0.02610)X^2 + (1.77026)X + (0.00000)$ $R=0.99995$ $R^2= 0.99997; \%RSD=3.398179$	

### 3.1.1.2. Giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ)

Tiến hành phân tích mẫu chuẩn có hàm lượng PAHs thấp và tiến hành xác định tỷ lệ S/N. Giới hạn phát hiện (LOD) được xác định bằng cách pha loãng dần dung dịch chuẩn PAHs đến khi tỷ lệ tín hiệu thu được gấp khoảng 3 lần độ nhiễu nền (S/N).

LOD, LOQ được xác định tại tín hiệu mà không có tỷ lệ S/N hoặc nằm trong khoảng 3 và 10 tương ứng. LOQ không chỉ đáp ứng yêu cầu về mặt tín hiệu, mà còn phải đảm bảo độ chính xác của kết quả định lượng. Do đó, nếu thực hiện tính LOQ như trên, cần phải kiểm tra độ chính xác (gồm độ chụm và độ đúng) tại LOQ đã xác định được.

Trong nghiên cứu này, LOD và LOQ của 16 PAH nằm trong khoảng 6,18 - 12,58 ng/g và 20,60 - 41,93 ng/g trọng lượng khô.

**Bảng 3.4: LOD và LOQ của 16 hợp chất PAH**

STT	Chất phân tích	Kí hiệu	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)
1	anthracene	Ant	6,41	21,37
2	benzo (a) anthracene	BaA	6,18	20,60
3	benzo (a) pyrene	BaP	8,02	26,73
4	benzo (b) fluoranthene	BbF	7,53	25,10
5	benzo (g,h,i) perylene	BghiP	12,45	41,50
6	benzo (k) fluoranthene	BkF	12,58	41,93
7	chrysene	Chr	7,42	24,73
8	dibenzo (a, h) anthracene	DahA	10,39	34,63
9	fluoranthene	Flt	6,47	21,57
10	fluorene	Flu	12,49	41,63
11	indeno (1, 2,3-c,d) pyrene	IcdP	9,32	31,07
12	phenanthrene	Phe	8,05	26,83
13	pyrene	Pyr	10,69	35,63
14	naphthalene	Naph	6,28	20,91
15	acenaphthylene	Acy	8,12	27,03
16	acenaphthene	Ace	7,84	26,11

### 3.1.2. Hiệu quả chiết xuất PAHs sử dụng các dung môi khác nhau

Độ thu hồi 16 PAH sử dụng các dung môi chiết khác nhau được trình bày trong Hình 3.1.

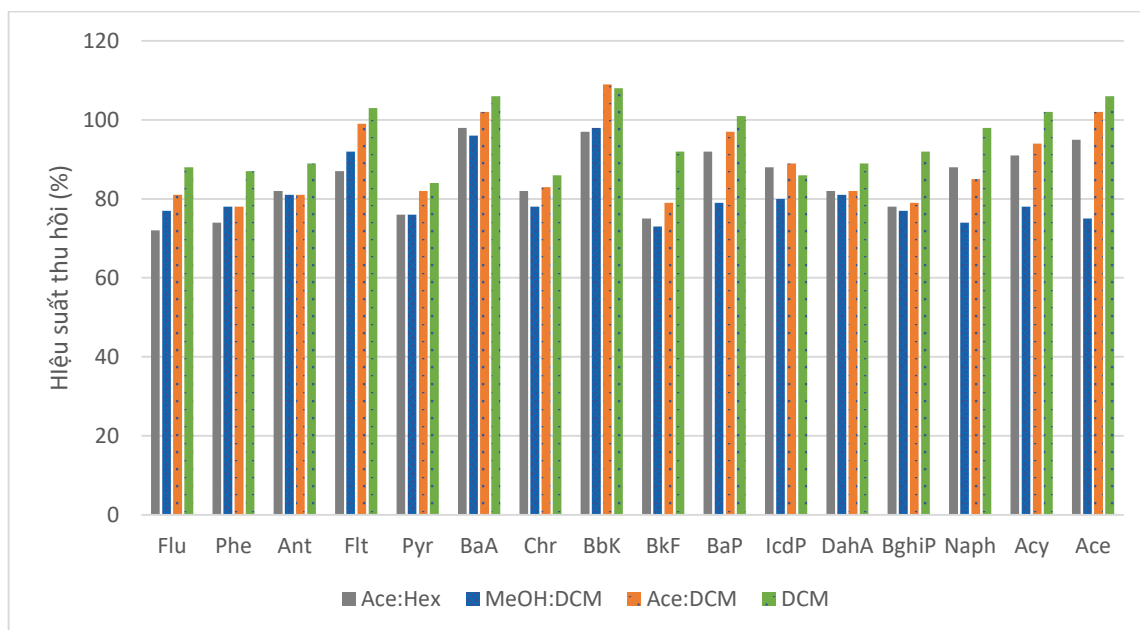
- Sử dụng hỗn hợp MeOH: DCM (1: 1) cho thấy tỷ lệ thu hồi cao (> 80%) được thấy đối với 6 PAH, trong khi 10 PAH còn lại trong khoảng 73-80%.

- Sử dụng Ace: DCM (1: 1) làm dung môi chiết, độ thu hồi khá cao trong khoảng 78-109 % đối với 16 PAH, trong đó có 3 PAH có độ thu hồi từ 78- 80%

- Sử dụng Ace: Hex (1: 1) để chiết xuất 11 PAH, có độ thu hồi trong khoảng 72-97 %, trong khi 5 PAH có giá trị trong khoảng < 80 %.



- Khi sử dụng DCM làm dung môi chiết, độ thu hồi tốt (84-108%) được quan sát thấy đối với 16 PAH.



**Hình 3.1: Hiệu suất thu hồi của dung môi chiết tách**

Tổng thể so sánh độ thu hồi của 16 PAH sử dụng các dung môi/hỗn hợp dung môi khác nhau (Hình 3.1) cho thấy rằng dichloromethane xuất hiện ở độ thu hồi tốt (81-107%) cho tất cả 16 PAH được nghiên cứu. Do đó dichloromethane là dung môi thích hợp để chiết xuất PAHs trong các mẫu bụi lắng trong nhà bằng phương pháp chiết siêu âm.

*\*) Phương pháp chiết PAHs trong mẫu bụi lắng trong nhà: Cân chính xác 50 mg bụi trên cân phân tích, 50 $\mu$ L chuẩn đồng hành 4 $\mu$ g/mL vào ống ly tâm màu nâu 50 mL. Hỗn hợp các hợp chất 16 PAH (1 ng/mL) được cho vào ống ly tâm có chứa giấy lọc thạch anh cắt nhỏ và 20 mL dung môi dichlometan được thêm vào. Mẫu được khuấy siêu âm trong bể siêu âm trong 20 phút. Sau đó, mẫu được ly tâm trong 10 phút (2000 vòng/phút). Dung dịch chiết được thu vào bình cô đặc 50 mL. Quy trình chiết này được lặp lại hai lần với thể tích dung môi dichlometan là 15 mL mỗi lần. Dung dịch chiết kết hợp được cô đặc đến khoảng 1 mL bằng thiết bị cô quay, và sau đó 5 mL hexan được thêm vào dịch chiết và tiếp tục cô đặc đến 1 mL bằng cách sử dụng dòng nitơ nhẹ. Chất cô đặc được đưa vào cột*

*Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> để loại bỏ nước, thêm 1mL dung môi DCM, lắc vortex 1 phút. 16 hợp chất PAHs trong mẫu được xác định và định lượng bằng thiết bị GC/MS.*

Như vậy, 16 hợp chất PAHs chứa trong bụi trong không khí đã được khảo sát các điều kiện phân tích trên thiết bị Shimadzu GCMS-QP 2020 với cột chiết DB5-MS và chế độ giám sát ion chọn lọc (SIM/Scan). Dung môi chiết có độ thu hồi từ 84% đến 108% chứng tỏ DCM là dung môi thích hợp để chiết xuất PAHs trong các mẫu bụi lắng trong nhà bằng phương pháp chiết siêu âm. Nghiên cứu đã xây dựng được dãy đường chuẩn từ 0; 1; 10; 50; 100; 500ppb, tất cả đường chuẩn của 16PAH đều có độ tuyến tính tốt và hệ số tương quan trên 0,9999. LOD và LOQ của 16PAHs nằm trong khoảng 6,18-12,58 ng/g và 20,60-41,93 ng/g trọng lượng khô. Từ đó, quy trình chiết mẫu bụi để phân tích định lượng 16PAHs trong mẫu bằng GC-MS đã được xây dựng.

## **3.2. PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà tại khu vực dân cư nội thành Hà Nội**

### **3.2.1. Nồng độ PAHs trong mẫu bụi trong nhà tại Hà Nội**

Trong nghiên cứu hiện tại, 16 PAHs đã được phân tích trong bụi trong nhà được thu thập từ các căn hộ chung cư ở Hà Nội. Mười sáu PAH được tìm thấy với khoảng dải tần suất phát hiện (DF) và khoảng nồng độ trung bình lần lượt là 80-100% và 22-1488 ng/g. Tổng nồng độ của 16 PAHs ( $\Sigma$ 16PAHs) là 1323-53535 ng/g với mức trung bình là 7458 ng/g. Mức nồng độ của các PAH riêng lẻ được trình bày trong Bảng 3.5.

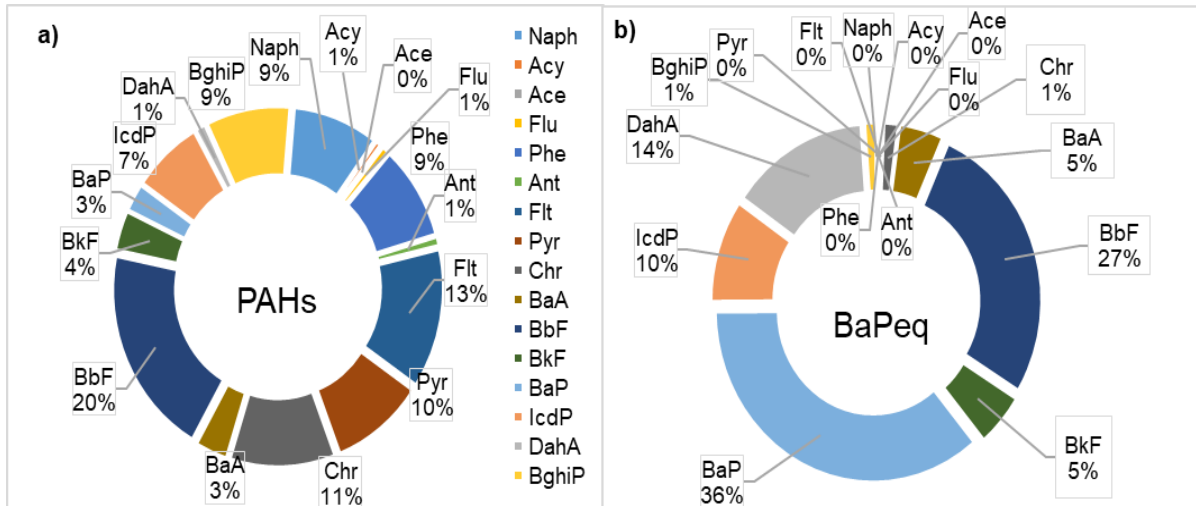
Giá trị lớn nhất trong 15 mẫu bụi được tìm thấy là BbF với 8920ng/g, tiếp theo là Flt (7890ng/g), Naph (7250ng/g), Chr (5680ng/g), Pyr (5470ng/g), Phe (5160ng/g). Trong khi Ace có giá trị lớn nhất là 181ng/g là thấp nhất trong 16PAHs. Mặc dù, BbF chỉ xuất hiện với tần suất 80% nhưng lại đóng góp đáng kể trong tổng số các PAH.

**Bảng 3.5: Hàm lượng (ng/g) của PAHs trong bụi không khí trong nhà**

STT	PAHs	Giá trị trung bình	Độ lệch chuẩn (SD)	Giá trị trung vị	Giá trị nhỏ nhất	Giá trị lớn nhất	Tần suất (%)
1	Naph	651	1837	113	53	7250	100
2	Acy	38	59	24	7	249	100
3	Ace	22	44	11	5	181	100
4	Flu	48	91	26	11	375	100
5	Phe	665	1248	362	158	5160	100
6	Ant	63	105	38	17	441	100
7	Flt	984	1923	526	179	7890	100
8	Pyr	714	1329	354	148	5470	100
9	BaA	247	432	105	36	1760	100
10	Chr	806	1385	426	121	5680	100
11	BbF	1488	2152	905	203	8920	100
12	BkF	279	417	167	0	1680	<b>80</b>
13	BaP	197	323	115	42	1350	100
14	IcdP	533	687	421	77	2900	100
15	DahA	78	114	52	16	479	100
16	BghiP	642	899	438	57	3740	100

Trong số 16 PAHs, BbF chiếm ưu thế với nồng độ trung bình là 1488 ng/g, (chiếm 20% tổng lượng PAHs trong bụi trong nhà), tiếp theo là Flt 984 ng/g (13%) và Chr là 806 ng/g (11%). Ace được phát hiện là có ít PAH nhất ở mức 22 ng/g (tương đương 0,3%) do tính biến động cao của nó, và điều này cũng dễ hiểu vì tính chất dễ bay hơi của Ace. Hồ sơ/profile của PAHs trong mẫu bụi bị chi phối bởi các PAH có trọng lượng phân tử thấp (PAHs LMW (3–4 vòng)), như thể hiện trong hình 3.2.a.

Dựa trên nồng độ trung bình của tổng PAHs, BbF đóng góp 20 % tổng tải lượng PAHs trong bụi, Flt (13%) và Chr (11%) là những chất đóng góp chính khác trong khi Flu đóng góp ít nhất (1%). Tổng thể PAH có trọng lượng phân tử thấp (PAHs-LMW 3–4 vòng) đã đóng góp 54 % trọng tải PAHs theo nồng độ trung bình, trong khi PAH có trọng lượng phân tử cao (PAHs-HMW, 5-6 vòng)



**Hình 3.2: Sơ lược về PAHs trong bụi nhà (a), đóng góp của từng PAHs trong BaPeq dưới dạng TEQ (b)**

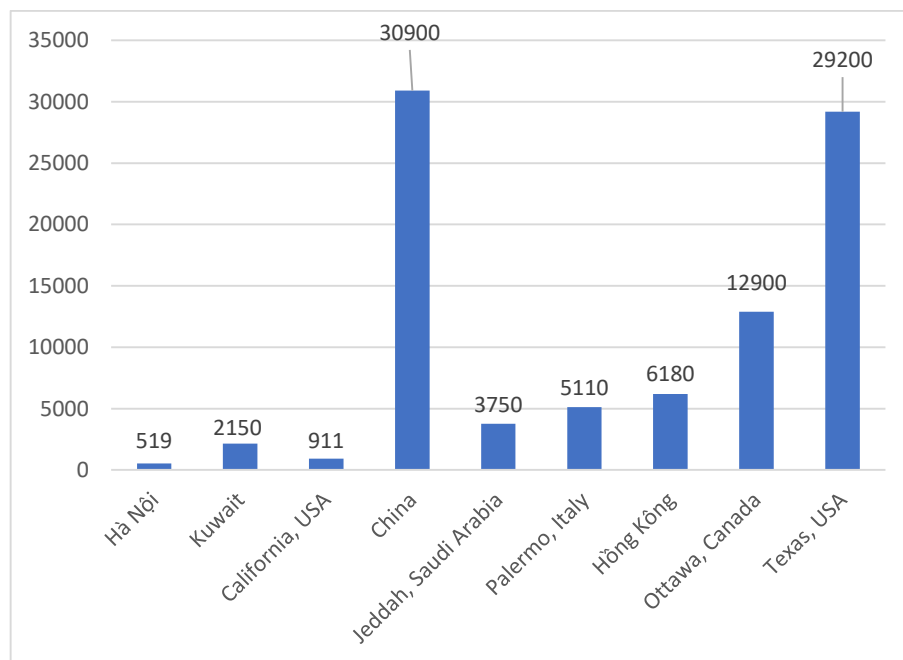
đóng góp 46 % còn lại. Sự đóng góp của PAHs – HMW, 5-6 vòng được phân bố đồng đều hơn với BghiP (9 %), tiếp theo là IcdP (7%), BaP (3%), và DahA (1%) (Hình 3.2.a). Điều này cho thấy PAHs- HMW đều hiện diện trong các mẫu bụi. Phát hiện của nghiên cứu này về PAHs chứa trong các mẫu bụi trong nhà này tương tự như những gì được báo cáo trong các nghiên cứu trước đây là PAH 3 - 4 vòng thơm là những PAH chính đóng góp trong bụi [13, 19, 26]. Thông thường, PAH - LMW, do tính biến động lớn hơn, được báo cáo ở nồng độ cao trong các mẫu không khí. Ngược lại, PAH - HMW được báo cáo là độc hại hơn, khó phân hủy hơn và chủ yếu được tìm thấy trong bụi lắng [13]. Do đó, vấn đề giải quyết bụi trong nhà là một vấn đề rất quan trọng của cả PAHs- HMW và PAHs-LMW thông qua việc ăn, hít phải bụi, và tiếp xúc qua da [13, 19, 26].

Bảng 3.5 tổng hợp giá trị trung bình của 16PAHs tại 15 vị trí lấy mẫu (đều thuộc các tuyến phố thông dụng trong thành phố Hà Nội như: Long Biên, phố Cầu Đất, Bạch Đằng, Đặng Thái Thân, Đội Cấn, Hoàng Hoa Thám, An Dương Vương, Hoàng Quốc Việt, Nguyễn Khánh Toàn và Đô thị Nam Cường). Do trước đây, các PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà tại Hà Nội không được nghiên cứu nên không đánh giá được về xu hướng biến đổi nồng độ PAH. Tuy nhiên, các PAH có khả năng gây ung thư và đột biến gen cao như Benzo (a) pyrene, Dibenzo

(a,h) anthracene, Benzo (k) fluoanthene và Indeno (1,2,3-c,d) pyrene có nồng độ cao. Đây là thực trạng rất đáng lo ngại cho sức khỏe của cộng đồng.

### 3.2.2. So sánh nồng độ PAHs trong bụi trong nhà với các nghiên cứu trên thế giới

Nhiều nghiên cứu đã báo cáo sự xuất hiện của PAHs chứa trong bụi trong nhà. Mức nồng độ trung bình PAHs trong nghiên cứu này (466 ng/g) thấp hơn rất nhiều lần so với mức được tìm thấy ở các nước khác như: thấp hơn 66 lần so với ở Trung Quốc [28], 50 lần Hoa Kỳ (Texas) [27], 22 lần so với ở Canada (Ottawa) [27], 12 lần so với ở Hồng Kông [4] và 10 lần ở Ý (Palermo) [28] (Hình 3.3). Sự khác biệt về mức PAH có thể là do sự khác biệt trong mật độ giao thông, việc sử dụng nhựa than đá trên các bề mặt đường và bãi đậu xe ô tô, vị trí địa lý, thông số đo lường môi trường xung quanh, nguồn sưởi ấm và các quy định liên quan đến hạn chế xã hội và hút thuốc trong nhà [29].



**Hình 3.3: So sánh nồng độ trung bình (ng/g) của PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà của Hà Nội và những nước khác trên thế giới**

### 3.2.3. Xác định nguồn gốc của PAHs chứa trong bụi không khí trong nhà

Do độc tính gây ung thư, đột biến gen và các bệnh nguy hiểm khác của PAHs đối với con người nên cần phải có biện pháp quản lý nồng độ PAHs trong môi trường. Đối với môi trường trong bụi không khí trong nhà, bên cạnh việc xây dựng tiêu chuẩn chất lượng không khí và ban hành những hướng dẫn để hạn chế sự phơi nhiễm PAHs thì việc xác định nguồn phát thải PAHs để có biện pháp kiểm soát giảm thiểu, loại bỏ ngay tại nguồn cần được quan tâm hàng đầu. Vì vậy, dự đoán nguồn phát thải PAHs vào môi trường này rất quan trọng.

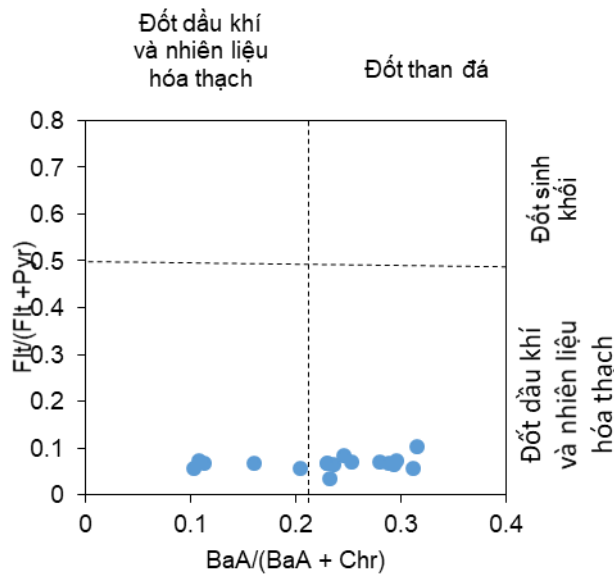
Như đã đề cập ở phần tổng quan, có nhiều phương pháp đánh giá nguồn phát thải của PAHs. Trong nghiên cứu này dựa vào 2 phương pháp là tỷ lệ đồng phân của các PAHs có cùng số nhân vòng thơm trong môi trường và phân tích thống kê thành phần chính. Một số nhóm chất có mối tương quan cao đã được đưa ra bao gồm: (Flu, Pyr), (Phe, Ant), (BaA, Chr), (BghiP, BaP) và (IcdP, BghiP). Điểm cơ bản của sự phân nhóm này dựa trên sự tương đồng về số vòng thơm và phân tử khối. Các chất có phân tử khối tương đương nhau sẽ có tính chất hóa lý (như nhiệt độ bay hơi, các hằng số cân bằng pha) gần giống nhau, do đó xu hướng tích lũy và phương thức tồn tại, vận chuyển trong môi trường sẽ có nhiều điểm tương đồng. Hơn nữa, sự phân nhóm này cũng có thể được giải thích bởi nguồn phát thải của chúng.

#### *\*) Dựa vào tỷ lệ của các PAH*

Thông thường, PAHs phân tử thấp (PAHs 2-3 vòng) là các sản phẩm sinh ra từ quá trình sản xuất dầu mỏ, trong khi PAHs phân tử cao (4-6 vòng) là sản phẩm sinh nhiệt từ quá trình đốt cháy than đá, nhiên liệu hóa thạch, khí đốt tự nhiên, đốt cháy dầu diesel và xăng [30, 31].

Tuy nhiên, nhiều yếu tố đóng một vai trò và làm thay đổi các tỷ lệ chẩn đoán này, chẳng hạn như sự hấp phụ PAHs thành bụi, vận chuyển PAHs trong pha khí và sự phân hủy của các hợp chất PAH này [11]. Các tỷ lệ chẩn đoán này vẫn chỉ ra các điểm giải phóng PAH có nhiều khả năng nhất. Tỷ lệ chẩn đoán giữa

Phe/Ant dao động trong khoảng 6,72-12,3, với giá trị trung bình là 9,82 và tỷ lệ Ant/(Ant+Phe) dao động trong khoảng 0,08-0,13 với giá trị trung bình là 0,09. Các giá trị này của tỷ lệ Phe/Ant > 9 cho thấy sự phát thải dầu mỏ, trong khi giá trị <9 gợi ý xe đốt củi, chạy dầu diesel và xăng [32]. Tương tự, tỷ lệ chẩn đoán Ant/(Ant+Phe) <0,1, cho thấy dầu mỏ và >0,1 phản ánh quá trình đốt cháy như các nguồn chính [33, 34] (Hình 3.4)



**Hình 3.4: Tỷ lệ BaA/(BaA+Chr) và Flu/(Flu+Pyr) tại khu vực nghiên cứu với ngưỡng nguồn gốc phát thải**

PAHs- HMW không được phát hiện một cách nhất quán trong các mẫu bụi này; do đó, trong nghiên cứu này đã bỏ qua việc sử dụng các tỷ lệ chẩn đoán để biết các nguồn phát thải. Các tỷ lệ của BaA/(BaA+Chr) thay đổi từ 0,10 đến 0,32 với giá trị trung bình là 0,23. Nhiều nghiên cứu khác nhau đã báo cáo rằng tỷ lệ của BaA/(BaA+Chr) <0,20 cho thấy sự phát thải PAH từ dầu mỏ [32], trong khi >0,20 cho thấy sự phát thải PAH từ nguồn đường dầu diesel và gas, do đó chứng tỏ cả 2 nguồn này cho thấy sự hiện diện của các hợp chất này trong các mẫu bụi được phân tích [32].

Tỷ lệ của Flu/(Flu+Pyr) dao động trong khoảng 0,03 - 0,10 với giá trị trung bình là 0,07. Khi tỷ lệ Flu/(Flu+Pyr) < 0,5 cho thấy sự phát thải PAH từ các nguồn

như đốt cháy xăng, dầu diesel và dầu nhiên liệu,  $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr}) > 0,5$  báo hiệu các nguồn như củi, than và đốt gỗ. Điều này cho thấy, các sản phẩm dầu mỏ như dầu diesel và các nguồn phát thải sinh nhiệt chẳng hạn như hút thuốc, ... là các nguồn phát thải chính.

Tỷ lệ của  $\text{IcdP}/(\text{IcdP}+\text{BghiP})$  và  $\text{BghiP}/\text{BaP}$  lần lượt là 0,39-0,77 (trung bình 0,47) và 0,98-5,23 (trung bình 3,33), tương ứng. Những số liệu này chỉ ra rằng, các PAH này có cả nguồn phát thải sinh dầu và sinh nhiệt [35]. Các kết quả thu được phù hợp với những phát hiện được báo cáo trong tài liệu từ các nước khác [32]. Hà Nội có mật độ dân cư đông đúc, các hoạt động diễn ra trong nhà sử dụng bếp gas để nấu ăn, hút thuốc và thắp hương trong nhà, ... góp phần phát thải PAHs. Ngoài ra, các thông tin cần thiết khác bao gồm các đặc điểm của ngôi nhà như năm xây dựng, vị trí của hộ gia đình (gần đường, nhà hàng, ...), căn hộ hoặc biệt thự, hệ thống thông gió, số lượng cửa sổ và thời gian chúng được mở trong ngày, lối sống, thói quen hút thuốc và nấu ăn,...

Kết quả ở hình 3.4 cho thấy các tỷ lệ chẩn đoán PAH của 3-4 vòng này chỉ ra phát thải carbon từ các nguồn sinh nhiệt và sinh dầu. Mặc dù nghiên cứu này đã thu thập thông tin trên bảng câu hỏi như hút thuốc trong nhà, cách nấu ăn, thông gió với hoạt động ngoài trời,... để hiểu các nguồn PAH trong nghiên cứu hiện tại. Tuy nhiên, không câu trả lời rõ ràng đã được làm sáng tỏ từ thông tin thu thập được vì hầu hết các mẫu các kiểu nấu ăn trong gia đình tương tự nhau (2-3 lần, chiên, luộc, nướng, v.v.). Ngoài ra, ngoại trừ đối với một vài hộ gia đình, những hộ khác không cho biết thói quen hút thuốc trong nhà. Những sơ bộ này kết quả dựa trên một tập hợp nhỏ các mẫu. Các yếu tố khác có thể đã ảnh hưởng đến những tỷ lệ không được nghiên cứu trong nghiên cứu này. Không thể tương quan với sự phát xạ nguồn trong nghiên cứu này với thông tin sẵn có từ các hộ gia đình. Vì vậy, nhiều nguồn phát thải như đốt hương, quá trình đun nấu, sự di chuyển của bụi trong quá trình thông gió chéo, ... tất cả đều đóng góp đáng kể để tăng sự hiện diện của PAHs trong nhà.



### 3.3. Đánh giá nguy cơ rủi ro của PAHs đối với sức khỏe con người

Con người tiếp xúc với PAHs có thể xảy ra thông qua con đường ăn uống, hít thở và tiếp xúc qua da. Nhạy cảm nhất là đối tượng trẻ em do hoạt động tay-miệng của chúng, do đó bụi ô nhiễm có thể được dễ dàng ăn vào. Nhiều nguồn tạo ra PAH trong môi trường xung quanh; do đó, con người tiếp xúc với các hợp chất này do tính phổ biến của chúng. Con người đang tiếp xúc với PAH qua bụi, thực phẩm và không khí bị ô nhiễm. Tiếp xúc lâu dài với PAHs có liên quan đến một số vấn đề sức khỏe. Đáng chú ý, các nghiên cứu khác nhau đã tìm thấy mối tương quan tích cực đáng kể giữa ung thư phổi và phơi nhiễm PAH. Sau đó, các cơ quan quản lý khác nhau như Cơ quan Quản lý An toàn và Sức khỏe Nghề nghiệp Quốc gia (OSHA), Hoa Kỳ Cơ quan Đăng ký Dịch bệnh và Chất độc hại (ATSDR), Cơ quan Nghiên cứu Quốc tế về Ung thư (IARC), USEPA và Bộ Y tế và Dịch vụ Nhân sinh (DHHS) đã xếp chúng vào các loại hợp chất gây ung thư khác nhau. Khả năng gây ung thư tương đương của benzo (a) pyrene (BaPE) là một cách hiệu về khả năng gây ung thư của PAH bằng cách sử dụng PAH độc chính trong phương trình được đề xuất bởi Cecinato [36]:

$$\text{BaPE} = 0,06 \times \text{BaA} + 0,07 \times \text{B (b + k) F} + \text{BaP} + 0,6 \times \text{DahA} + 0,08 \times \text{IcdP} \quad (3.1)$$

BaP là chất chỉ thị gây ung thư mạnh và gây đột biến của PAHs và Tổ chức y tế thế giới (WHO) đã ghi nhận nó như một chỉ số cho khả năng gây ung thư PAHs. Họ đã chỉ ra rằng nồng độ BaP có mối tương quan thuận đáng kể với tổng PAHs ở cả thể khí và pha rắn [37, 38]. Tuy nhiên, BaP cũng có thể nhanh chóng bị phân hủy bởi ánh sáng và khi tiếp xúc với chất oxy hóa trong môi trường xung quanh. Khả năng gây ung thư của PAHs chỉ dựa trên BaP có thể bị tính toán sai, đặc biệt là khi môi trường xung quanh khác điều kiện không được xác định rõ ràng [37, 38].

Do đó, để hiệu mức độ của khả năng gây ung thư rủi ro của tổng PAHs, BaPE được tính theo phương trình trên. Biết được đóng góp các PAHs quan trọng khác trong khả năng gây ung thư thông qua tính toán tỷ lệ của BaPE/BaP. Kết quả

tỷ lệ của BaPE/BaP dao động trong khoảng 1,78 - 2,77. Giá trị này cho thấy sự đóng góp đáng kể của các PAH quan trọng khác trong chỉ số PAHs gây ung thư.

Để có thêm thông tin về sự đóng góp của các PAH cụ thể trong chất gây ung thư chỉ số, BaPeq-TEQ được tính bằng công thức sau:

$$\text{BaPeq-TEQ} = \sum C_n \times \text{Hệ số Tương đương Độc tố (TEF)} \quad (3.2)$$

Trong đó:

$C_n$  đại diện cho nồng độ (ng/g) của PAH cụ thể trong mẫu bụi được phân tích, TEF (ng/g) là hệ số tương đương độc tính của các PAH riêng lẻ [37].

**Bảng 3.6: Hàm lượng (ng/g) của BaPeq-TEQ trong bụi không khí trong nhà**

STT	PAHs	TEF [22]	Giá trị trung bình	Giá trị trung vị	Giá trị nhỏ nhất	Giá trị lớn nhất
1	Naph	0,001	1	0,11	0,05	7,3
2	Acy	0,001	0	0,02	0,01	0,2
3	Ace	0,001	0	0,01	0,01	0,2
4	Flu	0,001	0	0,03	0,01	0,4
5	Phe	0,001	1	0,36	0,16	5,2
6	Ant	0,01	1	0,38	0,17	4,4
7	Flt	0,001	1	0,53	0,18	7,9
8	Pyr	0,001	1	0,35	0,15	5,5
9	BaA	0,100	25	11	3,6	176
10	Chr	0,010	8	4,3	1,2	57
11	BbF	0,100	149	91	20	892
12	BkF	0,100	28	17	0	168
13	BaP	1,000	197	115	42	1350
14	IcdP	0,100	53	42	8	290
15	DahA	1,000	78	52	16	479
16	BghiP	0,010	6	4.4	0.57	37

Phương trình (3.2) này giúp hiểu được rủi ro tiềm ẩn do PAHs. Bảng 3.5 và hình 3.2 b, trình bày các giá trị và đóng góp trong hồ sơ của BaPeq dưới dạng TEQ cho các PAH riêng lẻ.

Đóng góp của mỗi PAH trong hồ sơ BaPeq TEQ được mô tả trong hình 3.2b, trong đó BaP chiếm ưu thế với mức đóng góp 36%, tiếp theo là BbF (27%) và DahA (14%). Mặc dù BaP và DahA chỉ chiếm lần lượt 3% và 1% trong hồ sơ của các PAH (hình 3.2a), hai loại này đã đóng góp 50% vào BaPeq dưới dạng TEQ (hình 3.2b). HMW-PAHs cho thấy tác động cao của chúng với 98% trong hồ sơ của BaPeq là TEQ (Hình 3.2).

Các thông số phơi nhiễm được tính toán cho các tuyến phơi nhiễm khác nhau và sử dụng các thông số khác phương trình (2.3) - (2.13) như đã báo cáo ở trên trong phần phương pháp luận để điều tra sức khỏe rủi ro liên quan đến việc tiếp xúc lâu dài và hàng ngày với PAHs qua bụi. Như đã thảo luận ở trên, nhiều hóa chất được nghiên cứu được thông báo là có thể gây ung thư; do đó, quan tâm chính đến việc tính toán ILCR là để xem xét nguy cơ ung thư dài hạn tiềm ẩn đối với người trẻ và người lớn Hà Nội khi tiếp xúc với bụi trong nhà.

Đồng thời, để tính toán nguy cơ không gây ung thư, HQ và HI được tính bằng cách sử dụng Phương trình (2.7) - (2.9). Giá trị  $> 1$  đối với HI cho thấy nguy cơ gây ung thư đối với con người. Tuy nhiên, HI cho PAH với các giá trị liều tham chiếu (RfD) đã biết là  $< 1$ , điều này cho thấy nguy cơ không gây ung thư thấp đối với con người bị phơi nhiễm từ các PAH cụ thể này.

ILCR được tính bằng Công thức (2.10) - (2.13). Đánh giá ILCR là cao nhất qua đường ăn uống có bụi, sau đó là qua đường hô hấp và qua đường tiếp xúc qua da (Bảng 3.6). USEPA khuyến nghị rằng giá trị ILCR là  $10^{-6}$  đại diện cho một mức chấp nhận được, một giá trị ILCR từ  $10^{-6}$  đến  $10^{-4}$  chỉ ra khả năng gây ung thư ở người rủi ro và giá trị ILCR cao hơn  $10^{-4}$  cho biết nguy cơ gây ung thư nghiêm trọng [13]. Tuy nhiên, đối với tổng số PAH, ILCR ước tính cao hơn khuyến nghị của USEPA cho cả người lớn và trẻ nhỏ, điều này cho thấy nguy cơ

đối với dân số Hà Nội tiếp xúc với PAHs thông qua tiếp xúc với bụi từ trong nhà trong các tình huống hiện tại. Kết quả chỉ ra rằng mức độ rủi ro sức khỏe là khác nhau giữa các tuyến tiếp xúc khác nhau. Hoạt động tiếp xúc qua da và nuốt phải phơi nhiễm ung thư nhiều hơn hít phải. Chẳng hạn như ở người trưởng thành:  $CDI_{\text{hít phải}}=1.51 \times 10^{-3}$ , trong khi  $CDI_{\text{ăn vào}}=1.57 \times 10^{-1}$ ,  $CDI_{\text{tiếp xúc qua da}}=1.51 \times 10^{-2}$ . Tuy nhiên, chúng ta cần thận trọng ở đây vì ILCR được tính cho mức độ tiếp xúc lâu dài [13, 24]. Tuy nhiên, những tính toán này vẫn có ý nghĩa nguồn PAH chính thức là các hoạt động công nghiệp và giao thông đường bộ ở mức thấp. Vì vậy, giám sát thời gian quy mô lớn của các hóa chất này trong môi trường xung quanh trong nhà và ngoài trời của nghiên cứu này, môi trường được đảm bảo để hiểu được nguy cơ sức khỏe của PAHs.

**Bảng 3.7: Đánh giá nguy cơ ung thư tiềm ẩn (ILRC) và không gây ung thư (HQ và HI) được tính toán cho người lớn và trẻ em**

	<b>PAHs</b>	<b>Ace</b>	<b>Flu</b>	<b>Phe</b>	<b>Ant</b>	<b>Flt</b>	<b>Pyr</b>	<b>BaP</b>	<b><math>\Sigma_7</math>PAHs</b>
	RfD <sup>[27]</sup>	0,06	0,04	0,04	0,3	0,04	0,03	0,00014	
<b>Người lớn</b>	HQ <sub>ăn vào</sub>	$5,1 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-2}$	1,9	
	HQ <sub>hít thở</sub>	$7,5 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-2}$	
	HQ <sub>tx qua da</sub>	$1,0 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-6}$	$4,5 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^{-6}$	
	HI	$5,2 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-2}$	2,0	
<b>Trẻ em</b>	HQ <sub>ăn vào</sub>	$4,8 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-1}$	$2,7 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{+1}$	
	HQ <sub>hít thở</sub>	$6,2 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-1}$	
	HQ <sub>tx qua da</sub>	$3,4 \times 10^{-5}$	$7,4 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$9,7 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-4}$	
	HI	$4,9 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-1}$	$2,7 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-1}$	$3,1 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{+1}$	
<b>Người lớn</b>	CDI <sub>ăn vào</sub>	$3,5 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$9,7 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-3}$
	CDI <sub>hít thở</sub>	$5,6 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-4}$
	CDI <sub>tx qua da</sub>	$1,1 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-7}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-7}$	$4,9 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-6}$	$9,8 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-5}$
	ILRC	$3,9 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-2}$
<b>Trẻ em</b>	CDI <sub>ăn vào</sub>	$3,5 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$9,7 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-3}$
	CDI <sub>hít thở</sub>	$3,3 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-7}$	$9,9 \times 10^{-6}$	$9,4 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-5}$
	CDI <sub>tx qua da</sub>	$3,3 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-6}$	$9,9 \times 10^{-5}$	$9,4 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-4}$
	ILRC	$2,7 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-4}$	$8,1 \times 10^{-3}$	$7,7 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$8,7 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-2}$

Nguy cơ ung thư qua đường hô hấp của PAHs được tính toán theo phương pháp tiếp cận được phát triển bởi Văn phòng Đánh giá Nguy cơ Sức khỏe Môi trường của Cơ quan Bảo vệ Môi Trường California (CalEPA). Độc tính của  $BaP_{eq}$  sử dụng để đánh giá chất nguy cơ gây ung thư được tính bằng cách nhân nồng độ PAHs với hệ số độc tương đương (TEF) của từng hợp chất PAHs bằng công thức sau:

$$ECR = \sum BaP_{eq} \times UR_{BaP}$$

Nguy cơ ung thư vượt mức (ECR) được tính bằng tích  $\sum BaP_{eq}$  và hệ số khả năng gây ung thư của BaP là ( $UR_{BaP}$ ). Các yếu tố đơn vị ngẫu nhiên, theo đơn vị nồng độ nghịch đảo là ng/g được sử dụng để đánh giá nguy cơ ung thư. Hệ số  $UR_{BaP}$  là đơn vị tính rủi ro theo WHO trong suốt cuộc đời 70 năm được ước tính là  $8,7 \times 10^{-5}$  ng/g. Tổng nồng độ độc tính của BaP theo như công thức sau:

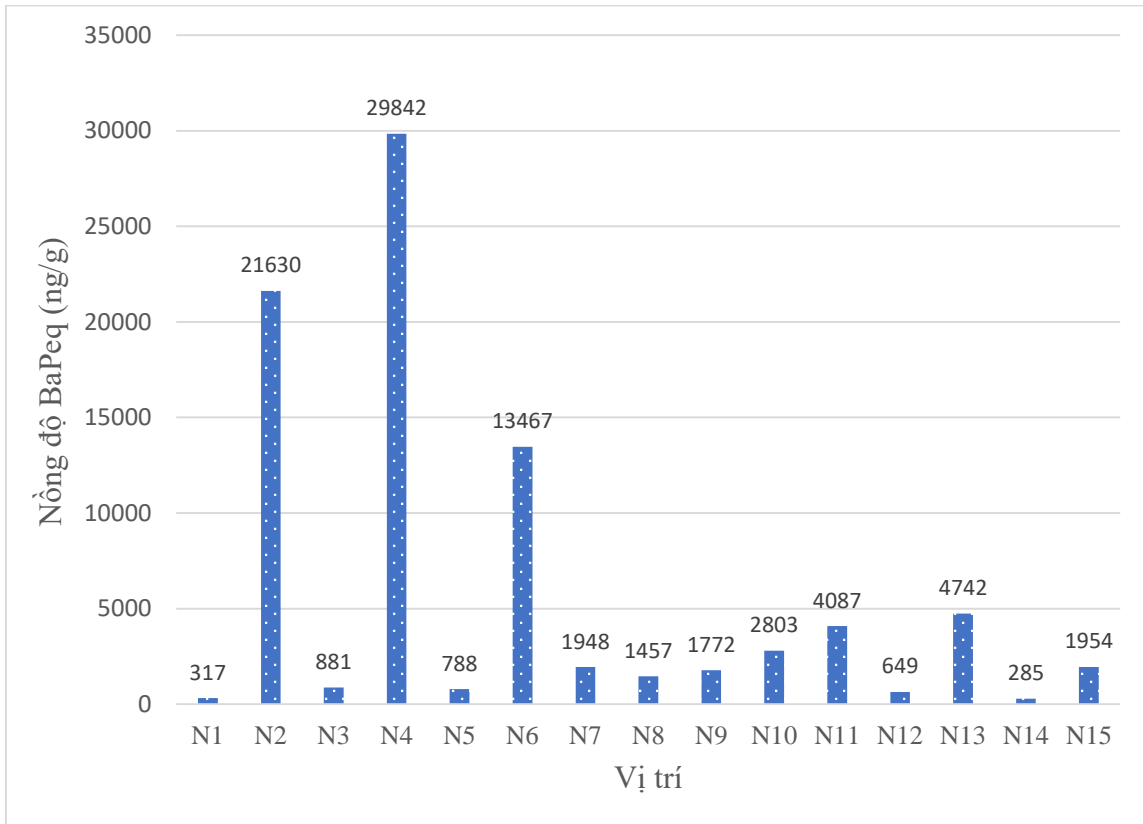
$$\sum BaP_{eq} = \sum (C_i \times TEF_i)$$

Với  $C_i$  là nồng độ (ng/g) và TEF là hệ số tiềm năng gây ung thư của từng hợp chất trong PAHs.

Đánh giá rủi ro của PAHs được ước tính bằng cách sử dụng BaP là chất tham chiếu vì độc tính đặc trưng của nó. Do đó, nguy cơ gây ung thư được tính bằng cách sử dụng các yếu tố độc tương đương (TEF) cho mỗi PAHs so với BaP. Xét trên quan điểm độc học, độc tính của hỗn hợp PAHs đáng chú ý nhất là khả năng gây ung thư của chúng. Vì thế, việc xác định nồng độ PAH là một thông số quan trọng để đánh giá rủi ro sức khỏe con người khi tiếp xúc với chúng trong không khí.

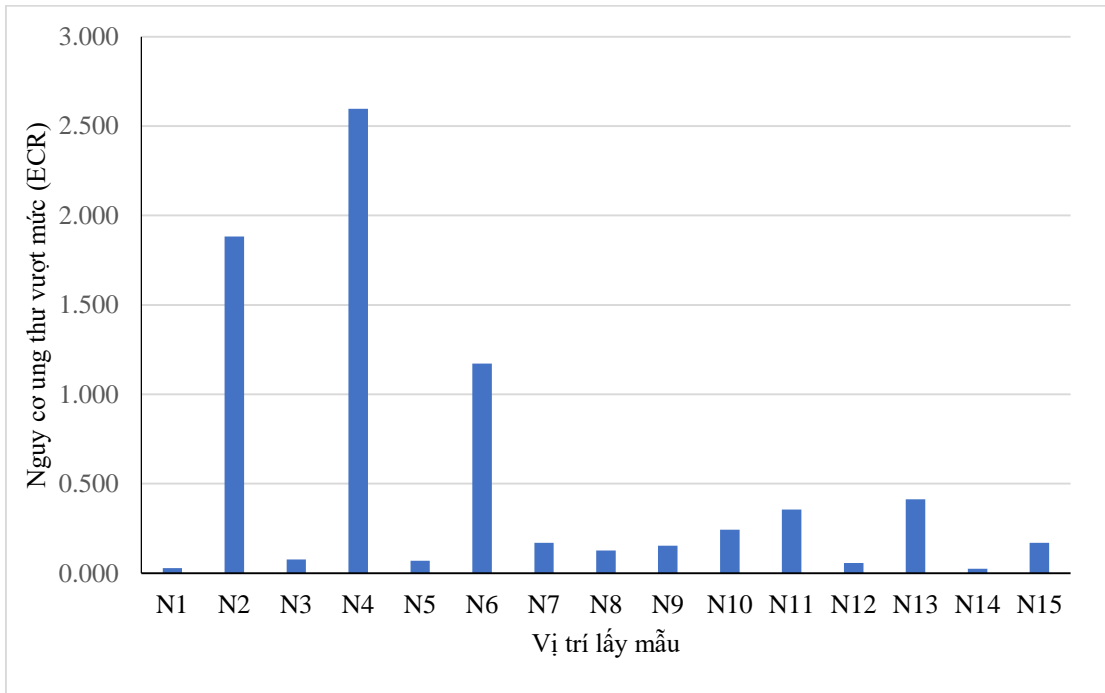
Giá trị trung bình của tổng  $BaP_{eq}$  của các PAH dao động từ 285 đến 29842 ng/g (hình 3.5), với nồng độ trung bình 15 vị trí lấy mẫu là 5775 ng/g. Trong đó hệ số độc tương đương TEF của Flu, Phe, Flt, Pyr là 0,001; TEF của (Ant, Chr, và BghiP) là 0,01; TEF của (BaA, BbF, BkF, IcdP) là 0,1; TEF của (BaP và DahA) là 1 [14]. Nhóm chất có hệ số TEF = 0,1 và 1 có đóng góp lớn vào nồng độ của

BaPeq chiếm 96.8%. Sự đóng góp của PAHs 5 và 6 vòng vào nồng độ của BaPeq là 93%, trong đó BaP chiếm tỷ lệ cao nhất với 36%.



**Hình 3.5: Nồng độ BaPeq phân bố tại các vị trí lấy mẫu**

Nguy cơ ung thư vượt mức ECR của 16 PAHs trong khu vực nghiên cứu dao động từ 0,025 đến 2,596. Với N14, ECR đạt giá trị nhỏ nhất và N4 đạt giá trị lớn nhất (hình 3.6). Giá trị này cao hơn ngưỡng rủi ro có thể chấp nhận được. Vì ECR tỷ lệ thuận với nồng độ BaPeq nên khi nồng độ của BaPeq cao hơn thì đồng nghĩa ECR cũng cao hơn.



**Hình 3.6: Chỉ số nguy cơ ung thư vượt mức (ECR) phân bố tại các vị trí lấy mẫu**

Như vậy, chỉ số ECR tại các vị trí lấy mẫu từ N1 đến N15 đều cao hơn so với ngưỡng cho phép. Mặc dù có nhiều phương pháp tiếp cận đánh giá mức độ rủi ro và có những sai số nhất định. Tuy nhiên, chỉ số ở mức độ vượt ngưỡng chấp nhận cũng cần có những cảnh báo về tình hình ô nhiễm các chất hydrocacbon đa vòng thơm ở khu vực nghiên cứu của Hà Nội.

\*) Liều lượng tiêu thụ ước tính hàng ngày (EDI) (ng/kg BW mỗi ngày)  

$$= (C_n \times IR / BW) \times F \text{time} \quad (2.13)$$

Trong đó: -  $C_n$  cho biết nồng độ hóa chất trong bụi (ng/g)

- IR là bụi tỷ lệ ăn vào (mg / ngày).

- F là phần thời gian mọi người dành cho các hộ gia đình (24 giờ cho cả hai trẻ em và người lớn).

- BW là trọng lượng cơ thể (70kg đối với người lớn và 15kg đối với trẻ em)

Do thời gian hoạt động ở ngoài trời không đáng kể nên coi như mọi người dành toàn bộ thời gian ở trong nhà ( $F = 24 \text{ giờ} = 1 \text{ ngày}$ ).



**Bảng 3.8: Liều lượng tiêu thụ ước tính hàng ngày (EDI) của trẻ em và người lớn ở Hà Nội và một số nước khác**

STT	PAH	Hà Nội		Saudi		Kuwait	
		Người lớn	Trẻ em	Người lớn	Trẻ em	Người lớn	Trẻ em
1	Flu	0.08	0.36	0.30	7.05	0.16	3.68
2	Phe	1.07	5.01	0.30	7.00	0.35	8.23
3	Ant	0.10	0.47	0.07	1.73	0.02	0.53
4	Flt	1.59	7.41	0.21	4.99	0.12	2.74
5	Pyr	1.15	5.38	0.28	6.43	0.03	0.60
6	BaA	0.40	1.86	0.06	1.46	0.06	1.50
7	Chr	1.30	6.08	0.07	1.60	0.04	0.92
8	BbF	2.40	11.21	0.49	11.4	0.17	4.01
9	BkF	0.45	2.10	0.08	1.83	0.05	1.16
10	BaP	0.32	1.49	0.38	8.92	0.10	2.28
11	IcdP	0.86	4.01	0.01	0.27	0.04	0.90
12	BghiP	1.04	4.84	0.07	1.10	0.06	1.11

Rõ ràng, trẻ em ở Hà Nội có xu hướng nuốt phải bụi cao hơn so với trẻ ở Saudi và Kuwait. Nguy cơ phơi nhiễm ở người lớn thấp hơn trẻ em. Trẻ em có nguy cơ cao do trọng lượng cơ thể thấp hơn và một phần do lượng bụi ăn vào nhiều hơn.

Bằng chứng cho thấy việc tiếp xúc với PAHs thông qua chế độ ăn uống góp phần vào tổng gánh nặng cơ thể và là mối quan tâm đặc biệt đối với trẻ sơ sinh do lượng bụi của chúng cao hơn thông qua các hoạt động tay-miệng thường xuyên.

Chỉ số nguy cơ ước tính (HQ), chỉ số nguy cơ (HI) và nguy cơ ung thư gia tăng trong đời (ILCR) được tính toán cho 7 PAH (Ace, Flu, Phe, Ant, Flt, Pyr và BaP) và được mô tả như trong bảng 3.6. Ngoại trừ BaP, có giá trị HI lần lượt là 2 và 18 đối với người lớn và trẻ em, 6 PAH còn lại có giá trị HI nhỏ hơn 1, điều này cho thấy nguy cơ gây ung thư thấp khi tiếp xúc với 6 PAH này và nguy cơ gây ung thư cao khi tiếp xúc với BaP cho người lớn và trẻ em [3, 28].

Lượng ăn vào hàng ngày (CDI) mãn tính qua tiêu hóa là cao nhất, tiếp theo là qua da và qua đường hô hấp, điều này cho thấy rằng việc tiếp xúc qua đường miệng với 7 PAH là con đường chủ yếu gây ra nguy cơ ung thư cho cả người lớn và trẻ em (bảng 4). ILCR ước tính cho người lớn và trẻ em lần lượt là  $4,4 \times 10^{-2}$  và  $3,1 \times 10^{-2}$ . Những kết quả này cao hơn nhiều so với giới hạn an toàn được EPA khuyến nghị là  $1,00 \times 10^{-4}$ , điều này cho thấy PAHs trong nhà có ảnh hưởng lâu dài đáng kể đối với người lớn và trẻ nhỏ.

Mức độ về khả năng gây ung thư rủi ro của PAH được đánh giá thông qua nhiều yếu tố:

- + Chỉ số gây ung thư BaPeq-TEQ với mức đóng góp của các PAH riêng lẻ. Các PAHs-HMW đóng góp lớn (61%) trong tổng hồ sơ của PAH.

- + Nguy cơ ung thư dài hạn ILCR cao hơn khuyến nghị của USEPA ở cả người lớn và trẻ em ( $< 1,00 \times 10^{-4}$ )

- + Liều lượng tiêu thụ ước tính hàng ngày (EDI) ở trẻ em cao hơn nhiều lần (4 lần) so với người lớn tại các hộ dân cư ở Hà Nội

Tất cả các chỉ số trên đều cho thấy nguy cơ gây ung thư cao đối với người dân sống tại Hà Nội, ảnh hưởng xấu tới sức khỏe của họ khi tiếp xúc với chúng qua các con đường khác nhau. Tuy nhiên, do nghiên cứu này được thực hiện trong thời gian ngắn, nên kết quả này chưa thể đại diện để có thể đưa ra kết luận cuối cùng. Vì vậy, chúng ta cần phải thực hiện nghiên cứu này ở quy mô lớn hơn (trên toàn thành phố), giám sát thời gian về thói quen sinh hoạt của các hộ gia đình, phương tiện giao thông, ... với khoảng thời gian dài hơn không chỉ trong nhà, mà còn môi trường xung quanh nhà và ngoài trời. Khi đó, cơ sở dữ liệu có được sẽ là bằng chứng, chứng minh mức độ nguy hại của PAHs chứa trong bụi trong nhà đối với sức khỏe con người.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### KẾT LUẬN

- Đã xác định được phương pháp chiết tách và phân tích đồng thời 16 PAH trong bụi không khí trong nhà bằng GC-MS. 16 đường chuẩn của 16 PAH đã được xây dựng với  $R > 0,999$ , LOD và LOQ của 16 PAH nằm trong khoảng 6,18 - 12,58 ng/g và 20,60 - 41,93 ng/g, độ thu hồi 16 PAH của phương pháp 81- 107 %.

- 16 PAH được tìm thấy trong bụi nhà được thu thập từ các căn hộ khác nhau ở nội thành Hà Nội. Tổng nồng độ của 16 PAH là 1323-53535 ng/g với giá trị trung bình là 7458 ng/g. Trong đó, BbF có tỷ lệ đóng góp cao nhất với nồng độ trung bình là 1488 ng/g (chiếm 20% trong tổng nồng độ của 16 PAHs), tiếp theo là Flt và Chr với nồng độ lần lượt là 984 ng/g (13%) và 806 (11%), và Ace là PAHs ít nhất ở mức 22 ng/g (tương đương 0,3%).

- Dựa trên phân tích chẩn đoán, cho thấy rằng LMW-PAH có nguồn gốc từ cả hóa thạch và chất đốt sinh khối, ngoại trừ Flu và Pyr được phát hiện là có nguồn gốc từ xăng và dầu mỏ.

- Các hợp chất PAH khối lượng phân tử lớn (HMW-PAHs) tác động cao của đối với độc tính với sự đóng góp 98% trong hồ sơ BaPeq dưới dạng TEQ. ILCR ước tính cho cả người lớn và trẻ em đều cao hơn mức an toàn được khuyến nghị, điều này khẳng định nguy cơ ung thư lâu dài khi tiếp xúc với các hóa chất này. Tiêu hóa là con đường tiếp xúc chiếm ưu thế đối với cả người lớn và trẻ em.

### KIẾN NGHỊ

Nghiên cứu này cần mở rộng ra nhiều điểm, nhiều khu vực và thời gian lấy mẫu khác nhau để có thể đánh giá được sự biến đổi theo mùa và lập bản đồ phân bố ô nhiễm PAHs cho Hà Nội.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Y. Yang, Y. Wang, F. Tan, Z. Zhang, T. F. M. Rodgers, and J. Chen, “Pet hair as a potential sentinel of human exposure: Investigating partitioning and exposures from OPEs and PAHs in indoor dust, air, and pet hair from China,” *Sci. Total Environ.*, vol. 745, p. 140934, 2020
2. F. Mercier, P. Glorennec, O. Thomas, and B. Le Bot, “Organic contamination of settled house dust, a review for exposure assessment purposes,” *Environmental Science and Technology*, vol. 45, no. 16. pp. 6716–6727, 2011
3. Q. Yang, H. Chen, and B. Li, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dusts of guizhou, southwest of china: Status, sources and potential human health risk,” *PLoS ONE*, vol. 10, no. 2. 2015
4. Y. Kang, K. C. Cheung, and M. H. Wong, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different indoor dusts and their potential cytotoxicity based on two human cell lines,” *Environ. Int.*, vol. 36, no. 6, pp. 542–547, 2010.
5. R. Ayub, O. El Bakouri, K. Jorner, M. Solà, and H. Ottosson, “Can Baird’s and Clar’s Rules Combined Explain Triplet State Energies of Polycyclic Conjugated Hydrocarbons with Fused  $4n\pi$ - and  $(4n + 2)\pi$ -Rings?,” *J. Org. Chem.*, vol. 82, no. 12, pp. 6327–6340, 2017
6. J. Sánchez-Piñero, S. L. Bowerbank, J. Moreda-Piñeiro, P. López-Mahía, and J. R. Dean, “The occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons, bisphenol A and organophosphate flame retardants in indoor dust and soils from public open spaces: Implications for human exposure,” *Environ. Pollut.*, vol. 266, 2020
7. S. H. Alamri *et al.*, “Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor dust collected during the covid-19 pandemic lockdown in saudi arabia: Status,

- sources and human health risks,” *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 18, no. 5. pp. 1–13, 2021
8. M. Wang, S. Jia, S. H. Lee, A. Chow, and M. Fang, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor environments are still imposing carcinogenic risk,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 409. 2021
  9. P. C. Thuy and L. H. Tuyen, “Distribution and Toxic Equivalent Assesment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in Particulate Matter Emmited from Rice Straw Open Field Burning in Hanoi,” *VNU J. Sci. Nat. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 2, pp. 97–106, 2021
  10. P. Đ. Quang, P. T. Vĩ, T. T. Mai, and N. T. Ngọc, “Khả o sá t sự có mặt các hợp chất Polycyclic Aromatic Hydrocarbon ( PAHs ) trong cá tại một số hò thuộc khu vực Hà Nội Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs ),” vol. 22, no. 11, pp. 19–23, 2017.
  11. M. W. Kadi, N. Ali, and H. M. S. A. Albar, “Phthalates and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the indoor settled carpet dust of mosques, health risk assessment for public,” *Sci. Total Environ.*, vol. 627, pp. 134–140, 2018.
  12. Y. Kang *et al.*, “Comparison of sorption kinetics of PAHs by sorptive sinks and caco-2 cell and the correlation between bioaccessibility and bioavailability of PAHs in indoor dust,” *Sci. Total Environ.*, vol. 645, pp. 170–178, 2018.
  13. N. Ali, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor air and dust samples of different Saudi microenvironments; health and carcinogenic risk assessment for the general population,” *Science of the Total Environment*, vol. 696. 2019.
  14. M. R. Mannino and S. Orecchio, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust matter of Palermo (Italy) area: Extraction, GC-

- MS analysis, distribution and sources,” *Atmos. Environ.*, vol. 42, no. 8, pp. 1801–1817, 2008.
15. I. Jakovljević, M. Dvorščak, K. Jagić, and D. Klinčić, “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Indoor Dust in Croatia: Levels, Sources, and Human Health Risks,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 19, no. 19, p. 11848, 2022.
  16. L. Arfaeina, T. Tabatabaie, M. Miri, and H. Arfaeina, “Bioaccessibility-based monitoring and risk assessment of indoor dust-bound PAHs collected from housing and public buildings: Effect of influencing factors,” *Environ. Res.*, vol. 204, no. PB, p. 112039, 2022.
  17. Z. Cao *et al.*, “Spatial, seasonal and particle size dependent variations of PAH contamination in indoor dust and the corresponding human health risk,” *Sci. Total Environ.*, vol. 653, pp. 423–430, 2019.
  18. N. Ali *et al.*, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the settled dust of automobile workshops, health and carcinogenic risk evaluation,” *Sci. Total Environ.*, vol. 601–602, pp. 478–484, 2017.
  19. N. Ali *et al.*, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust samples from Cities of Jeddah and Kuwait: Levels, sources and non-dietary human exposure,” *Sci. Total Environ.*, vol. 573, pp. 1607–1614, 2016.
  20. I. N. Y. Doyi, C. F. Isley, N. S. Soltani, and M. P. Taylor, “Human exposure and risk associated with trace element concentrations in indoor dust from Australian homes,” *Environ. Int.*, vol. 133, no. June, 2019.
  21. O. E. Akinrinade, W. Stubbings, M. Abou-Elwafa Abdallah, O. Ayejuyo, R. Alani, and S. Harrad, “Status of brominated flame retardants, polychlorinated biphenyls, and polycyclic aromatic hydrocarbons in air and indoor dust in AFRICA: A review,” *Emerg. Contam.*, vol. 6, no. June 1998, pp. 405–420, 2020.

22. I. C. T. Nisbet and P. K. LaGoy, "Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)," *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 16, no. 3, pp. 290–300, 1992.
23. A. S. Bulder, L. A. P. Hoogenboom, C. A. Kan, L. W. D. Van Raamsdonk, and W. A. Traag, "Risk assessment of Nickel , Mineral Oils , Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Volatile Organic Compounds in animal feed materials," *Control*, no. November, 2008.
24. USEPA, "Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) Volume III - Part A: Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment, Appendix B," *Off. Emerg. Remedial Response U.S. Environ. Prot. Agency*, vol. III, no. December, pp. 1–385, 2001.
25. D. Delistraty, "Toxic equivalency factor approach for risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons," *Toxicol. Environ. Chem.*, vol. 64, no. 1–4, pp. 81–108, 1997.
26. A. Maragkidou *et al.*, "Occupational health risk assessment and exposure to floor dust PAHs inside an educational building," *Sci. Total Environ.*, vol. 579, pp. 1050–1056, 2017.
27. R. M. Maertens, X. Yang, J. Zhu, R. W. Gagne, G. R. Douglas, and P. A. White, "Mutagenic and carcinogenic hazards of settled house dust I: Polycyclic aromatic hydrocarbon content and excess lifetime cancer risk from preschool exposure," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 5, pp. 1747–1753, 2008.
28. P. Gao *et al.*, "Ingestion bioaccessibility of indoor dust-bound PAHs: Inclusion of a sorption sink to simulate passive transfer across the small intestine," *Sci. Total Environ.*, vol. 659, pp. 1546–1554, 2019.
29. T. P. Whitehead, C. Metayer, M. Petreas, M. Does, P. A. Buffler, and S. M. Rappaport, "Polycyclic aromatic hydrocarbons in residential dust: Sources of variability," *Environ. Health Perspect.*, vol. 121, no. 5, pp.

- 543–550, 2013.
30. H. Budzinski, I. Jones, J. Bellocq, C. Piérard, and P. Garrigues, “Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary,” *Mar. Chem.*, vol. 58, no. 1–2, pp. 85–97, 1997.
  31. P. Baumard, H. Budzinski, P. Garrigues, H. Dizer, and P. D. Hansen, “Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: Occurrence, bioavailability and seasonal variations,” *Mar. Environ. Res.*, vol. 47, no. 1, pp. 17–47, 1999.
  32. M. B. Yunker, R. W. Macdonald, R. Vingarzan, H. Mitchell, D. Goyette, and S. Sylvestre, “<Yunker-2002-PAHs in the Fraser R.pdf>,” *Org. Geochem.*, vol. 33, pp. 489–515, 2002.
  33. C. K. Li and R. M. Kamens, “The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling,” *Atmos. Environ. Part A, Gen. Top.*, vol. 27, no. 4, pp. 523–532, 1993.
  34. M. A. Sicre, J. C. Marty, A. Saliot, X. Aparicio, J. Grimalt, and J. Albaiges, “Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin,” *Atmos. Environ.*, vol. 21, no. 10, pp. 2247–2259, 1987.
  35. A. Sonnette, M. Millet, R. Ocampo, L. Alleman, and P. Coddeville, “Tenax-TA Spiking Approach of Thermal Desorption Coupled to GC–MSMS for the Quantification of PAHs in Indoor Air and Dust,” *Polycycl. Aromat. Compd.*, vol. 37, no. 2–3, pp. 170–177, 2017.
  36. M. M. Kotb, B. Alföldy, O. Yigiterhan, A. E. Elnaiem, H. M. Hassan, and J. P. Obbard, “Polycyclic aromatic hydrocarbons in dust from the indoor environment of Qatar,” vol. 2016, p. 5339, 2017.



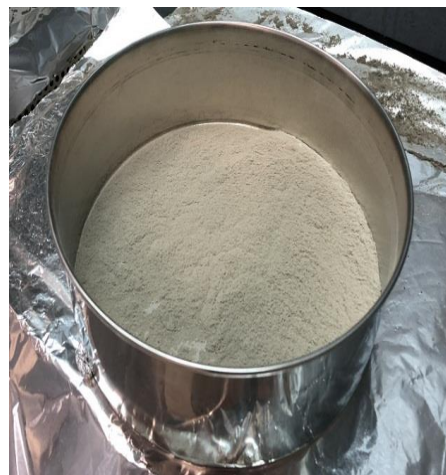
37. H. I. Hsu *et al.*, “An integrated approach to assess exposure and health-risk from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a fastener manufacturing industry,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 11, no. 9, pp. 9578–9594, 2014.
38. M. G. Perrone *et al.*, “Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes,” *Atmos. Environ.*, vol. 82, pp. 391–400, 2014.

## PHỤ LỤC

### 1. MỘT SỐ HÌNH ẢNH TRONG QUÁ TRÌNH XỬ LÝ MẪU



*Mẫu bụi trước khi xử lý sơ bộ*



*Mẫu bụi sau khi xử lý*

**Hình P1.1: Mẫu bụi trong nhà để phân tích**

### 2. MỘT SỐ THÔNG TIN VỀ MẪU

**Bảng P2.1: Mô tả vị trí lấy mẫu**

STT	Ký hiệu	Loại nhà	Vị trí	Quận/phường
1	N1	Nhà riêng	Long Biên	Hoàn Kiếm
2	N2	Nhà riêng	Long Biên	Hoàn Kiếm
3	N3	Nhà riêng	Long Biên	Hoàn Kiếm
4	N4	Nhà riêng	Phố Cầu Đất	Hoàn Kiếm
5	N5	Nhà riêng	Phố Cầu Đất	Hoàn Kiếm
6	N6	Nhà riêng	Bạch Đằng	Hoàn Kiếm
7	N7	Căn hộ	Đặng Thái Thân	Hoàn Kiếm
8	N8	Nhà riêng	Đội Cấn	Ba Đình
9	N9	Chung cư/Căn hộ mini	Hoàng Hoa Thám	Ba Đình
10	N10	Căn hộ	An Dương Vương	Hồ Tây
11	N11	Nhà riêng	Hoàng Quốc Việt	Nghĩa Đô, Cầu Giấy
12	N12	Chung cư/Căn hộ mini	Nguyễn Khánh Toàn	Cầu Giấy

13	N13	Căn hộ	Đô thị Nam Cường	Phạm Văn Đồng
14	N14	Căn hộ	Tân Xuân. Xuân Đỉnh	Xuân Đỉnh
15	N15	Căn hộ	Tân Xuân. Xuân Đỉnh	Xuân Đỉnh