

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Thanh Hằng

**NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH CÁC CHẤT Ô NHIỄM BISPHENOL-A
VÀ 4-NITROPHENOL TRONG BỤI PM_{2.5}
TẠI KHU VỰC ĐÔ THỊ HÀ NỘI**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 8440118

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :
1. TS. Dương Thị Hạnh

Hà Nội - 2025

Lời cam đoan

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn “**Nghiên cứu phân tích các chất ô nhiễm bisphenol-A và 4-nitrophenol trong bụi PM_{2.5} tại khu vực đô thị Hà Nội**” là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu với sự hướng dẫn của TS. Dương Thị Hạnh. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

Hà Nội, ngày 04 tháng 07 năm 2025

Người hướng dẫn khoa học

TS. Dương Thị Hạnh

Học viên

Nguyễn Thị Thanh Hằng

Lời cảm ơn

Tôi xin chân thành cảm ơn tới TS. Dương Thị Hạnh – Viện Khoa học Công nghệ Năng lượng và Môi trường – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong thời gian qua đã tận tình hướng dẫn và định hướng cho tôi những hướng nghiên cứu quan trọng trong suốt quá trình thực hiện luận văn này.

Tôi xin cảm ơn gia đình và bạn bè, đồng nghiệp đã giúp đỡ, tạo mọi điều kiện để tôi hoàn thành tốt mọi công việc trong nghiên cứu và học tập.

*Tôi xin gửi lời cảm ơn tới Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia – Bộ KH-CN đã tài trợ kinh phí từ năm 2024 với đề tài : **“Nghiên cứu hiện trạng ô nhiễm, xác định nguồn thải và tác động đến sức khỏe con người của các chất ô nhiễm mới nổi trong bụi PM_{2.5} tại khu vực đô thị của Việt Nam”** với mã số đề tài 104.01 – 2023.05 để tôi thực hiện luận văn này.*

Tôi cũng xin được gửi lời cảm ơn các thầy cô giáo trong Khoa Hóa - Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, đã giảng dạy, truyền đạt kiến thức, tạo điều kiện về cơ sở vật chất và hướng dẫn tôi hoàn thành chương trình học tập và thực hiện luận văn.

Cuối cùng tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc ban Lãnh đạo, phòng Đào tạo, các phòng chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã cho phép và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi được hoàn thành tốt luận văn này.

Học viên



Nguyễn Thị Thanh Hằng

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	vii
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	ix
MỞ ĐẦU.....	1
1. Lý do chọn đề tài.....	1
2. Mục đích nghiên cứu.....	3
3. Nội dung nghiên cứu.....	3
4. Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài.....	3
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU.....	4
1.1. Tổng quan về bụi PM _{2.5}	4
1.1.1. Khái niệm và đặc điểm.....	4
1.1.2. Bụi PM _{2.5} phát sinh từ những nguồn khác nhau.....	5
1.1.3. Tình hình nghiên cứu các chất ô nhiễm BPA và 4-NP trong bụi không khí và bụi PM _{2.5} tại Việt Nam và trên thế giới:.....	9
1.2. Giới thiệu về bisphenol-A và 4-nitrophenol :.....	13
1.2.1. Tổng quan về bisphenol-A.....	14
1.2.2. Tổng quan về 4-nitrophenol.....	15
1.2.3. Tổng quan về phương pháp GC/MS.....	16
1.3. Tác động của BPA và 4-NP trong bụi PM _{2.5} đến sức khỏe con người.....	17
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	19
2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu.....	19
2.2. Hóa chất, dụng cụ.....	20
2.2.1. Các thiết bị tại hiện trường.....	20
2.2.2. Các thiết bị phân tích tại phòng thí nghiệm.....	20
2.2.3. Cơ sở vật chất, thiết bị phụ trợ, hóa chất, dung môi, chất chuẩn phục vụ cho phân tích.....	21
2.3. Phương pháp nghiên cứu.....	21
2.3.1. Phương pháp thu thập số liệu.....	21
2.3.2. Phương pháp thống kê, điều tra thực địa.....	21
2.3.3. Phương pháp lấy mẫu bụi PM _{2.5}	22
2.3.4. Phương pháp phân tích.....	22
2.3.5. Phương pháp xử lý số liệu.....	24
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	26

3.1. Kết quả phân tích BPA và 4-NP trong bụi $PM_{2.5}$	26
3.1.1. BPA và 4-NP trong bụi $PM_{2.5}$ tại 2 khu vực nghiên cứu	26
3.1.2. Sự phân bố của bisphenol A và 4-nitrophenol trong bụi $PM_{2.5}$	28
3.1.3. Đánh giá rủi ro của bisphenol A và 4-nitrophenol trong $PM_{2.5}$ đối với sức khỏe con người	30
3.2. Kết quả phân tích BPA và 4-NP trong bụi tổng SPM	34
3.2.1. BPA và 4-NP trong bụi SPM tại 2 khu vực nghiên cứu	34
3.2.2. Đánh giá rủi ro của bisphenol A và 4-nitrophenol trong bụi tổng đối với sức khỏe con người	37
3.3. Mối tương quan giữa nồng độ BPA và 4-NP trong bụi $PM_{2.5}$ và bụi tổng SPM.....	38
3.3.1. BPA và 4-NP trong bụi $PM_{2.5}$ và bụi tổng SPM tại 2 khu vực nghiên cứu	38
3.3.2. Sự biến thiên của BPA và 4-NP trong bụi $PM_{2.5}$ và bụi tổng SPM theo mùa tại 2 khu vực nghiên cứu	40
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	45
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	46
PHỤ LỤC	1

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tên tiếng Việt	Tên tiếng Anh hoặc tên khoa học
PM2.5	Hạt bụi có đường kính dưới 2.5 μm	Particulate Matter 2.5
QCVN	Quy chuẩn Việt Nam	
BTNMT	Bộ tài nguyên môi trường	
SVOC	Hợp chất hữu cơ bán bay hơi	
BPA	Bisphenol A	Bisphenol A
4-NP	4-nitrophenol	4-nitrophenol
TSP	Tổng bụi lơ lửng	
GC/MS	Sắc ký khí ghép nối khối phổ	Gas chromatography – Mass spectrometry
KTTĐ	Kinh tế trọng điểm	
PAHs	Hydrocarbon thơm đa vòng	
FDA	Cục quản lý Thực phẩm và Dược phẩm Hoa Kỳ	Food And Drug Administration
RSD	Độ lệch chuẩn tương đối	Relative Standard Deviation
LOD	Giới hạn phát hiện	Limit of detection
MDL	Giới hạn phát hiện phương pháp	Method Detection Limit
LOQ	giới hạn định lượng	Limit of Quantitation
WHO	Tổ chức Y tế Thế giới	World Health Organization
IDL	Giới hạn phát hiện của thiết bị	instrument detection limit
Dl _{air}	Lượng tiêu thụ hàng ngày thông qua con đường hít thở	

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Thái lượng các chất ô nhiễm không khí từ các KCN thuộc các tỉnh của 4 vùng KTTĐ năm 2019.....	7
Bảng 2.1. Điều kiện đo GC-MS.....	23
Bảng 3.1. Chỉ số nguy hại (HQ) và chỉ số rủi ro (HI) đối với sức khỏe con người của BPA và 4-NP trong bụi PM _{2.5}	32
Bảng 3.2. Chỉ số nguy hại (HQ) và chỉ số rủi ro (HI) đối với sức khỏe con người của BPA và 4-NP trong bụi tổng SPM.....	37

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Kích thước của các hạt PM so với tóc người và hạt cát.....	4
Hình 1.2. Lưu thông xe cộ dẫn đến tình trạng bụi PM _{2.5} trong không khí tăng lên đáng kể	6
Hình 1.3. Công thức hóa học của bisphenol-A	14
Hình 1.4. Các sản phẩm chứa BPA.....	14
Hình 1.5. Cấu tạo chung của 4-nitrophenol	15
Hình 1.6. Sơ đồ cấu tạo của thiết bị GC/MS.....	16
Hình 1.7. BPA có thể gây ra nhiều mối nguy hiểm cho sức khỏe các bộ phận	18
Hình 2.1. Khu vực nghiên cứu.....	19
Hình 2.2. Thiết bị lấy mẫu thể tích lớn (121H KIMOTO)	22
Hình 3.1. Nồng độ (trung vị) của 2 chất tại hai vị trí S1 và S2.....	26
Hình 3.2. Tổng nồng độ (trung vị) của 2 chất vào ban ngày và ban đêm tại vị trí S1 và S2	27
Hình 3.3. Nồng độ (trung vị) của 2 chất vào ban ngày và ban đêm	28
Hình 3.4. Nồng độ (trung vị) cao nhất của 2 chất tại S1 và S2	29
Hình 3.5. Nồng độ (trung vị) cao nhất của 2 chất vào ban ngày và ban đêm.	29
Hình 3.6. Nồng độ (trung vị) của bisphenol A và 4-NP	34
Hình 3.7. Tổng nồng độ (trung vị) của bisphenol A và 4-NP vào ban ngày và ban đêm tại vị trí S1 và S2	35
Hình 3.8. Nồng độ (trung vị) cao nhất của BPA và 4-NP tại S1 và S2	36
Hình 3.9. Nồng độ cao nhất của BPA và 4-NP tại S1 và S2	36
Hình 3.10. Nồng độ trung vị của BPA và 4-NP trong PM _{2.5} và SPM	39
Hình 3.11. Tổng nồng độ (trung vị) của BPA và 4-NP trong PM _{2.5} và SPM	40
Hình 3.12. Nồng độ (trung vị) của BPA và 4-NP trong PM _{2.5} và SPM vào ban ngày và ban đêm.....	40

Hình 3.13. Nồng độ (trung vị) của BPA và 4-NP trong PM _{2.5} và SPM vào ban ngày tại hai vị trí	41
Hình 3.14. Nồng độ (trung vị) của BPA và 4-NP trong PM _{2.5} và SPM vào ban đêm tại hai vị trí	42
Hình 3.15. Nồng độ (trung vị) của BPA và 4-NP trong SPM vào ban ngày và ban đêm tại 2 vị trí	43
Hình 3.16. Nồng độ (trung vị) của BPA và 4-NP trong PM _{2.5} vào ban ngày và ban đêm tại hai vị trí.....	43

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Đã có nhiều nghiên cứu được thực hiện trên thế giới cho thấy sự tác động của bụi có liên quan đến tỷ lệ tử vong chung, tử vong tim mạch và tử vong ở trẻ sơ sinh tăng cao. Đối với bệnh tật, các triệu chứng về hô hấp, sự phát triển của phổi và chức năng của hệ thống miễn dịch bị ảnh hưởng. Các bệnh lý do tiếp xúc với bụi trong không khí gồm suyễn, tắc nghẽn động mạch mãn tính, viêm phổi, các chứng bệnh liên quan đến hô hấp. Ngoài ra các bệnh liên quan đến tim mạch và tiểu đường cũng bị ảnh hưởng [1]. Vì vậy ô nhiễm không khí là một trong những mối quan tâm lớn của con người, không những ở Việt Nam mà trên toàn thế giới. Tốc độ kinh tế phát triển nhanh chóng trong những năm gần đây, bên cạnh các tác động tích cực đối với nền kinh tế, xã hội và chất lượng cuộc sống của người dân thì quá trình này đồng thời tác động tiêu cực tới môi trường, đặc biệt là môi trường không khí. Môi trường không khí ô nhiễm do các hoạt động của con người như trong sản xuất công nghiệp, nông nghiệp và sinh hoạt. Khí thải từ các nhà máy, các khu công nghiệp, phương tiện giao thông được cho là nguồn gây ô nhiễm không khí chính tại các đô thị lớn tại Việt Nam. Theo số liệu quang trắc môi trường không khí ghi nhận, nồng độ các chất ô nhiễm không khí tại các địa phương như thành phố Hà Nội và thành phố Hồ Chí Minh luôn ở mức cao của thế giới, đồng nghĩa với chất lượng không khí ở mức thấp. Trong các nghiên cứu khoa học và báo cáo chất lượng không khí thì nồng độ bụi $PM_{2.5}$ (hạt bụi có đường kính dưới $2.5 \mu m$) trong không khí luôn được quan tâm nhất. Theo thống kê quốc gia giai đoạn 2018 - 2020, giá trị trung bình năm của $PM_{2.5}$ đều ở mức cao, có nơi vượt ngưỡng tiêu chuẩn quốc gia hiện hành (QCVN 05:2013/BTNMT) đến 2,2 lần [2].

Nghiên cứu gần đây [2-4] đã chỉ ra rằng: các hạt vật chất trong khí quyển có thể hấp phụ và vận chuyển các hợp chất hữu cơ bán bay hơi (SVOC), bao gồm n-alkan, n-alkanal, n-alkanone, benzen và các dẫn xuất của nó, axit dicarboxylic, và axit cis-pinonic, và nhiều hợp chất hữu cơ khó phân hủy (ví dụ: hydrocarbon thơm đa vòng, biphenyl poly-clo hóa, hợp chất giống dioxin) và thuốc trừ sâu (ví dụ: thuốc trừ sâu clo hữu cơ, thuốc bảo vệ thực

vật). Tiếp xúc với các hợp chất hữu cơ này có thể gây kích ứng mắt và đường hô hấp; đau đầu; chóng mặt; rối loạn thị lực; phá vỡ các tế bào máu, gan gan và thận, viêm da, và tổn thương hệ thần kinh trung ương [5, 6]. Các chất trong các nghiên cứu trên thuộc nhóm chất ô nhiễm mới nổi (các hóa chất tổng hợp hoặc tự nhiên thường không được giám sát trong môi trường, nhưng có khả năng xâm nhập vào môi trường và gây ra các tác động có hại cho sức khỏe con người và hệ sinh thái) ,mặc dù các chất ô nhiễm này có nguy cơ gây ảnh hưởng xấu con người và cả hệ sinh thái môi trường, tuy nhiên theo hiểu biết của tác giả đánh giá về hiện trạng ô nhiễm của các chất ô nhiễm trong bụi $PM_{2.5}$ ở Việt Nam nói riêng và trên thế giới nói chung vẫn còn hạn chế. Trong đó, bisphenol-A và 4-nitrophenol là nhóm chất được giới khoa học quan tâm nghiên cứu trong những thập niên gần đây do tính chất gây rối loạn nội tiết và sự xuất hiện phong phú của chúng trong các thành phần môi trường, đặc biệt là môi trường nước. Bisphenol-A và 4-nitrophenol có khả năng phá vỡ chức năng hormone sinh dục, có thể gây vô sinh ở động vật và con người [9]. Bisphenol-A (BPA) có thể tạo estrogen ngay cả ở nồng độ thấp. 4-nitrophenol (4-NP) đã được chứng minh là có thể hấp thụ qua da của con người, gây đau đầu, buồn nôn, và gây đau họng nếu hít phải, đồng thời có thể gây kích ứng mắt [10].

Trong năm 2019, Duong Thi Hanh và cộng sự đã tiến hành nghiên cứu các chất hữu cơ bán bay hơi hấp phụ trên bụi lơ lửng (TSP) tại Việt Nam, sử dụng hệ thống AIQS-GC [10]. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng 2 nhóm chất gây rối loạn nội tiết bisphenol-A và 4-nitrophenol được phát hiện trong hơn 90% mẫu bụi thu thập. Trong đó 4-NP phát hiện với tỷ lệ cao nhất (>50%) trong tổng nồng độ của ba hợp chất trong 31 trong số 48 mẫu.

Với mức độ tồn tại và những nguy cơ tiềm ẩn mà BPA và 4-NP gây ra đối với sức khỏe con người và động vật, việc nghiên cứu và đánh giá sự hiện diện, mức độ ô nhiễm trong môi trường và tác động của chúng đối với sức khỏe con người là cấp thiết. Thêm vào đó, theo hiểu biết của tác giả hiện chưa có nghiên cứu nào được thực hiện tại Việt Nam liên quan đến các hợp chất này trong bụi không khí (đặc biệt là $PM_{2.5}$). Chính vì vậy, mục tiêu của đề tài này là **“Nghiên cứu phân tích các chất ô nhiễm bisphenol-A và 4-nitrophenol trong bụi $PM_{2.5}$ tại khu vực đô thị Hà Nội ”**. Địa điểm nghiên

cứ được lựa chọn là khu vực được đánh giá có mức độ ô nhiễm bụi mịn $PM_{2.5}$ đặc biệt cao với mật độ dân cư đông và chịu tác động tổng hợp bởi nhiều nguồn ô nhiễm. Nghiên cứu này kỳ vọng sẽ cung cấp thông tin cơ bản và bộ số liệu về sự hiện diện của hai nhóm chất BPA và 4-NP trong bụi PM tại khu vực nghiên cứu. Đồng thời, kết quả thu được từ đề tài này sẽ là nguồn tài liệu tham khảo hữu ích các nhà khoa học nhằm thực hiện các nghiên cứu chuyên sâu trong tương lai về các nhóm chất ô nhiễm mới nổi trong bụi không khí.

2. Mục đích nghiên cứu

Nghiên cứu phương pháp chiết tách và phân tích BPA, 4-NP trong mẫu bụi $PM_{2.5}$ thu thập được tại khu vực nghiên cứu sử dụng thiết bị GC/MS. Từ đó đánh giá được hiện trạng ô nhiễm của bisphenol-A và 4-nitrophenol trong bụi $PM_{2.5}$ thu thập tại một số khu vực đô thị Hà Nội.

3. Nội dung nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là các mẫu bụi $PM_{2.5}$ được thu thập tại một số khu vực đô thị Hà Nội. Các chất BPA, 4-NP trong bụi $PM_{2.5}$ được chiết tách sử dụng phương pháp chiết siêu âm với dung môi/hỗn hợp dung môi phù hợp và phân tích trên thiết bị GC/MS.

4. Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài

- Cơ sở khoa học : Đề tài nghiên cứu sẽ mang lại bộ số liệu có giá trị về việc xuất hiện, sự ô nhiễm và rủi ro đối với sức khỏe con người của hai nhóm chất bisphenol-A và 4-nitrophenol trong bụi $PM_{2.5}$ tại khu vực nghiên cứu.

- Tính thực tiễn: Từ quy trình phân tích xây dựng được sẽ ứng dụng vào việc phân tích xác định các các chất ô nhiễm BPA và 4-NP trong bụi $PM_{2.5}$. Từ các kết quả phân tích được sẽ đánh giá độc tính và ảnh hưởng sức khỏe của 2 chất đối với con người. Từ đó góp phần cảnh báo cho các cơ quan chức năng về tình trạng ô nhiễm không khí để đưa ra các biện pháp hạn chế và giảm thiểu nồng độ ô nhiễm.

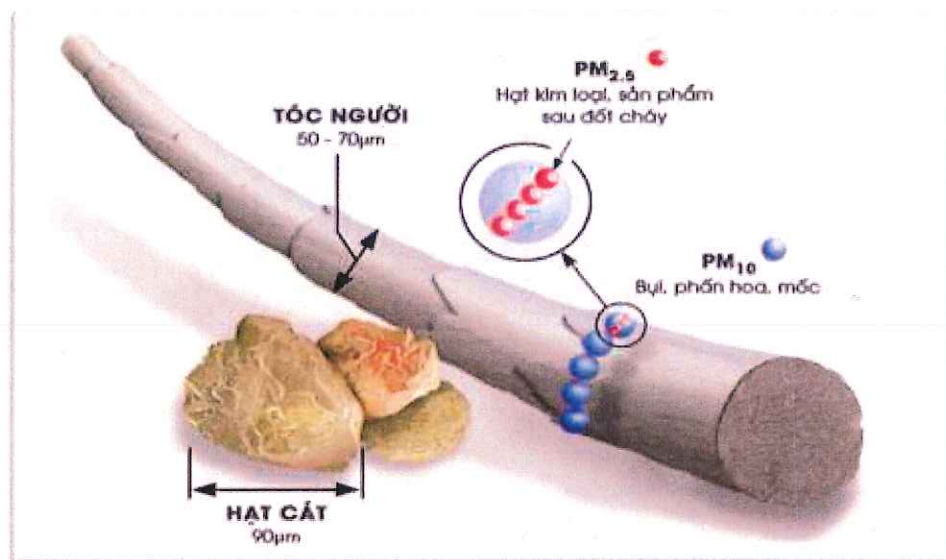
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về bụi $PM_{2.5}$

1.1.1. Khái niệm và đặc điểm

Theo Tổ chức Y tế thế giới (WHO) và Liên minh Châu Âu EU: Bụi $PM_{2.5}$ là những hạt bụi có đường kính nhỏ hơn $2.5\ \mu m$, bụi $PM_{2.5}$ còn được gọi với tên khác là bụi mịn.

Trong Báo cáo chất lượng môi trường không khí tại khu vực châu Âu năm 2012 mô tả về hạt bụi $PM_{2.5}$: Kích thước một sợi tóc có đường kính trung bình cỡ $50\ \mu m - 70\ \mu m$. Như vậy, một sợi tóc sẽ có đường kính lớn hơn gấp 5 - 7 lần đường kính của một hạt bụi PM_{10} , lớn hơn gấp 20 - 30 lần đường kính của một hạt bụi $PM_{2.5}$ và lớn hơn gấp 50 - 70 lần đường kính của hạt bụi PM_{10} .



Hình 1.1. Kích thước của các hạt PM so với tóc người và hạt cát

(Nguồn: US EPA, Environmental protection department Greentpeace)

Bụi $PM_{2.5}$ được hình thành từ các chất như SO_2 , NO , NH_3 , C , N và các hợp chất kim loại lơ lửng trong không khí, ... Một nghiên cứu trước đây của Sulong và cộng sự, 2017 tại Malaysia [7] cho thấy nồng độ SIA (các sol khí vô cơ thứ cấp), SO_4^{2-} , NO_3^- và NH_4^+ góp phần tạo ra khoảng 12% - 16% trên tổng lượng bụi $PM_{2.5}$. Một nghiên cứu khác của Amil và cộng sự, 2016 [8] cho thấy SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ và NO_3^- chiếm ưu thế trong nồng độ vật liệu vô cơ hòa tan trong nước được đo tại Malaysia với lần lượt là 39%, 29%, 9%,

7%, 6% ion hòa tan trong nước trong $PM_{2.5}$. Các tiền chất có thể có của SO_4^{2-} và NO_3^- trong môi trường đô thị như ở Klang, Malaysia lần lượt là SO_2 và NO_2 dạng khí. Bụi $PM_{2.5}$ còn bao gồm các hợp chất kim loại lơ lửng trong không khí. Kim loại vết đóng góp vào nồng độ khối lượng trong PM ít hơn so với các thành phần ion khác [9]. Nghiên cứu của Amil và cộng sự, 2016 cho thấy các nguyên tố vết chiếm khoảng 8,6% nồng độ $PM_{2.5}$ [8]. Al chiếm ưu thế trong nồng độ $PM_{2.5}$ với 44% tổng khối lượng nguyên tố vết được xác định [10]. Bụi thổi từ đường và đất dự kiến sẽ góp phần vào nồng độ Al trong $PM_{2.5}$. Nghiên cứu của Alias và cộng sự, 2020 [11] cho thấy, dựa trên phân tích hệ số làm giàu (EF), các kim loại vết như Zn, Pb, As, Cu, Cr, V, Ni và Cs chủ yếu có nguồn gốc từ các nguồn không phải vỏ trái đất, đặc biệt là phương tiện cơ giới và các hoạt động liên quan đến đốt cháy. Đốt nhiên liệu, khí thải công nghiệp và đốt cháy là một trong những nguồn tiềm ẩn khác của kim loại vết trong môi trường đô thị [11].

1.1.2. Bụi $PM_{2.5}$ phát sinh từ những nguồn khác nhau

Bụi $PM_{2.5}$ có thể phát sinh từ tự nhiên như cháy rừng, bão cát, núi lửa hoạt động, lốc xoáy ở sa mạc, hoặc ngay cả các chất thải sinh học mà chúng ta không nghĩ đến như phân hoa, nấm bào tử, quá trình phân hủy xác động thực vật... Tuy nhiên, bụi $PM_{2.5}$ được sinh ra chủ yếu từ các hoạt động của con người. Nguồn gây ô nhiễm không khí chính là tại các khu vực dân cư và đô thị, gồm các hoạt động giao thông, xây dựng, các xí nghiệp nhà máy, khu xử lý chất thải sinh hoạt và công nghiệp, sinh hoạt của con người và nhiều nguồn khác từ ngoại ô.

Cohen và cs (2010) đã chỉ ra sự góp mặt của các nguồn vào nồng độ bụi $PM_{2.5}$ ở thành phố Hà Nội (trạm Láng) ở giai đoạn năm 2001 - 2008 là: Giao thông ($40 \pm 10\%$); bụi đất ($3.4 \pm 2\%$); phần sunphat thứ cấp ($7.8 \pm 10\%$); đốt sinh khối ($13 \pm 6\%$); công nghiệp hợp kim sắt và xi măng ($19 \pm 8\%$); đốt than ($17 \pm 7\%$) [12].

Tác giả Cao Dũng Hải và Nguyễn Thị Kim Oanh đã phân tích chỉ ra nguồn đóng góp đến nồng độ bụi $PM_{2.5}$ tại một điểm đo hỗn hợp ở Hà Nội vào thời gian từ tháng 12/2006 - 2/2007 [13]. Kết quả cho thấy phần thứ cấp hỗn hợp (40%); nhiên liệu diesel trong giao thông (10%); nấu ăn tại hộ gia

đỉnh và thương mại (16%); thứ cấp giàu sunphat (16%); thứ cấp giàu muối hình thành từ nguồn biển (11%); công nghiệp/đốt rác (6%); xây dựng/bụi đất (1%).

a) Hoạt động giao thông vận tải

Hiện nay với tốc độ phát triển của đất nước công nghiệp hóa, hiện đại hóa thì các phương tiện tham gia lưu thông trên đường cũng ngày càng tăng nhanh. Và trong quá trình tham gia giao thông đó thì các phương tiện đã thải ra môi trường bên ngoài rất nhiều loại khí độc hại như cacbon, cacbonic, nitodioxidit, những loại khói đen kịt,... Tùy theo từng loại phương tiện mà động cơ và nhiên liệu khác nhau, đó đó khối lượng các chất thải độc hại chiếm tỷ lệ khác nhau trong khí xả ra. Những loại khí này được thải ra môi trường gây ô nhiễm không khí làm cho con người hít phải cũng ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khỏe.



Hình 1.2. Lưu thông xe cộ dẫn đến tình trạng bụi $PM_{2.5}$ trong không khí tăng lên đáng kể

Khi các phương tiện giao thông cơ giới ngày càng tăng cao cũng dẫn đến lượng khí thải ra môi trường tăng theo. Ô tô có tốc độ tăng trưởng hàng năm là 12%, ô tô con có mức tăng trưởng cao nhất với 17%/năm, ô tô tải ~ 13%, xe máy ~ 15%. Qua quá trình sử dụng theo thời gian (xe đời cũ, không được bảo dưỡng thường xuyên) thì chất lượng phương tiện cũng giảm sút dẫn đến tình trạng phát thải bụi $PM_{2.5}$ trong không khí tăng lên đáng kể (Hình 1.2). Tại các khu vực đông dân cư và giao thông phức tạp như Hà Nội, vấn đề quy hoạch còn thiếu sự đồng bộ, đường xá chật hẹp, xuống cấp và ý thức chấp

hành khi tham gia giao thông của một số người dân còn hạn chế dẫn đến ùn tắc, tắc nghẽn giao thông đặc biệt là giờ cao điểm cũng là một nguyên nhân làm gia tăng nồng độ các chất ô nhiễm trong môi trường, đặc biệt là ở các thành phố lớn như Hà Nội.

b) Hoạt động công nghiệp

Nền kinh tế nước ta đang trong quá trình tăng trưởng nhanh, công nghiệp phát triển mạnh đòi hỏi phải có nguyên vật liệu và năng lượng đủ để phục vụ cho công việc sản xuất nên đòi hỏi các ngành khai thác mỏ phát triển, vì nó cung cấp nguyên liệu cho công nghiệp. Vì vậy việc khai thác mỏ để lấy nguyên liệu và vận chuyển các sản phẩm tới các khu công đã gây ô nhiễm bụi ngày càng nặng nề hơn. Một trong những loại khai thác gây ô nhiễm bụi nghiêm trọng là khai thác than. Theo một số tài liệu đã công bố, cứ khai thác 1000 tấn than trong mỏ hầm lò tạo ra từ 10 - 12 kg bụi, lượng bụi này sinh ra trong quá trình vận chuyển than từ mỏ về nơi tập kết hoặc các bến cảng và quá trình sàng tuyển. Khi khai thác than ngoài trời lượng bụi tạo ra gấp đôi khai thác hầm lò. Theo dự kiến đến năm 2025 tại vùng mỏ Quảng Ninh lượng than sẽ khai thác là 1 tỷ tấn than. Ước tính lượng bụi tạo ra từ khai thác và vận chuyển than khoảng 30 triệu tấn bụi. lượng bụi thải ra từ các hoạt động nhân tạo của con người là tương đối lớn, đặc biệt là các khu công nghiệp. Thải lượng bụi từ các khu công nghiệp vùng kinh tế trọng điểm (KTTĐ) của Việt Nam được thể hiện trong bảng 1.1.

Bảng 1.1. Thải lượng các chất ô nhiễm không khí từ các KCN thuộc các tỉnh của 4 vùng KTTĐ năm 2019

STT	Khu vực	Thải lượng bụi (kg/ngày)
A	Vùng KTTĐ Bắc Bộ	22.173
1	Hà Nội	5.231
2	Hải Phòng	2.006
3	Quảng Ninh	1.151
4	Hải Dương	3.404
5	Hưng Yên	1.766
B	Vùng KTTĐ miền Trung	8.409
1	Đà Nẵng	3.402
C	Vùng KTTĐ miền Nam	59.116
1	TP HCM	8.251
2	Đồng Nai	25.606
3	Bình Dương	6.564

(Nguồn: Trung tâm Công nghệ Môi trường (ENTEC), tháng 5/2009)

c) Hoạt động xây dựng

Tốc độ đô thị hóa ở Hà Nội diễn ra khá nhanh và mạnh, thành phố như một “công trường” lớn. Hiện nay chỉ tính trên địa bàn Hà Nội có hơn 1.000 công trình xây dựng đang thi công bao gồm cả lớn và nhỏ. Với hàng chục dự án cải tạo, xây dựng các nút giao thông vì tình trạng giao thông ùn tắc, các khu đô thị mới quy mô lớn để phục vụ cho người dân vì càng ngày càng tập trung đông đúc, thời gian thi công kéo dài năm này qua năm khác, gây ô nhiễm bụi cả khu vực rộng lớn ảnh hưởng tới người dân. Ngoài ra, mỗi tháng đường xá với số lượng nhiều bị đào bới để thi công các công trình hạ tầng kỹ thuật. Thành phố có khoảng hơn 300 điểm tập trung buôn bán vật liệu xây dựng. Mà phần lớn những điểm buôn bán không có đủ điều kiện kinh doanh bảo đảm vệ sinh môi trường, diện tích nhỏ hẹp, không có hàng rào che chắn, thường sử dụng vỉa hè làm nơi tập kết vật liệu, vì vậy luôn phát tán bụi vào môi trường.

a) Hoạt động của con người

Các hoạt động sinh hoạt của người dân như: Gia đình dùng bếp than tổ ong, khí thải từ việc đun nấu này (bình quân một gia đình tiêu thụ 2kg than/ngày, tức là 50 - 60kg/tháng) cho thấy chỉ đun nấu gia đình cũng đóng góp đáng kể trong việc làm giảm chất lượng không khí môi trường. Hoạt động của các làng nghề (gồm Bát Tràng, Triều Khúc, Vạn Phúc...), các cơ sở tiểu thủ công nghiệp nằm rải rác khắp các ngõ xóm, khu dân cư (đặc biệt là

khu vực ngoại thành) cũng gây ra những ảnh hưởng không nhỏ. Hoạt động sinh hoạt, dịch vụ của người dân cũng thải ra một lượng rác rất lớn, lượng rác tồn đọng lâu ngày không được thu dọn cũng gây ra ảnh hưởng đối với môi trường không khí.

b) Hoạt động của các làng nghề

Quá trình sử dụng và đốt cháy nhiên liệu (than chất lượng kém) làm nguyên liệu trong các dây chuyền sản xuất tại các làng nghề sản xuất là nguyên nhân gây ô nhiễm bụi $PM_{2.5}$ nói chung và không khí nói riêng. Tùy thuộc vào các loại hình làng nghề sẽ có mức độ ô nhiễm bụi $PM_{2.5}$ khác nhau (chạm khắc đá, đốt rác, làng sản xuất gốm, làng mộc, làng lụa...) [22].

1.1.3. Tình hình nghiên cứu các chất ô nhiễm BPA và 4-NP trong bụi không khí và bụi $PM_{2.5}$ tại Việt Nam và trên thế giới:

1) Trên thế giới:

Nhiều nghiên cứu về các chất ô nhiễm trong bụi không khí đã được thực hiện tại các khu vực khác nhau trên thế giới, trong đó nghiên cứu về các chất ô nhiễm mới nổi còn hạn chế hơn chủ yếu tập trung vào các chất ô nhiễm không phân cực và tương đối bền như hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), các hóa chất bảo vệ thực vật họ clo hữu cơ (OCPs), chất chống cháy (FRs), ...

Michael Thoene và cộng sự (2018) đã chỉ ra hợp chất BPA là một loại nhựa epoxy hóa học được tìm thấy trên khắp thế giới trong bao bì thực phẩm, sản phẩm giấy nhiệt, vật liệu nha khoa, v.v.[14] Các hợp chất này được coi là an toàn cho đến gần đây, khi một số nghiên cứu nhận thấy tác dụng phụ ở liều rất thấp, do thực tế là BPA hoạt động như một chất gây rối loạn nội tiết. Trong mười năm qua, các nghiên cứu đã được thực hiện để phát hiện bisphenol (đặc biệt là BPA) trong các mẫu huyết thanh và máu trên khắp thế giới. Về cơ bản, phần lớn dân số thế giới dường như có mức bisphenol đáng kể trong huyết tương hoặc nước tiểu của họ. Tuy nhiên, phần lớn dân số không biết rằng có thể tồn tại mối nguy hiểm tiềm tàng. Việc thiếu nghiên cứu có thể dẫn đến việc thiếu nhận thức trong số công dân của gần một nửa liên minh châu Âu và có thể khiến những công dân liên minh châu Âu đó có nguy cơ phơi nhiễm cao hơn một cách không cần thiết.

Một nghiên cứu của Kumar và cộng sự (2023) là định lượng BPA trong nước ngọt đóng hộp, nước đóng chai bằng nhựa và bồn chứa nước gia dụng từ Punjab, Ấn Độ [15]. Các mẫu của năm nhãn hiệu nước ngọt đóng hộp và nước đóng chai bằng nhựa được mua từ các chợ địa phương. Mười lăm mẫu bồn chứa nước bằng nhựa gia dụng và bồn chứa nước bằng bê tông được chọn từ ba thành phố khác nhau (5 mẫu từ mỗi thành phố) của Punjab, Ấn Độ. Các mẫu được chọn ngẫu nhiên. Các mẫu bồn chứa nước gia dụng bằng nhựa được thu thập vào tháng 12 và tháng 6 để kiểm tra tác động của nhiệt độ đến việc giải phóng BPA trong bồn chứa nước bằng nhựa. Phương pháp phân tích bao gồm chiết xuất vi mô trong ống tiêm đóng gói (MEPS) sau đó là sắc ký khí với phát hiện khối phổ (GC-MS). Giới hạn phát hiện và định lượng đối với BPA lần lượt là 0,46 pg/mL và 1,52 pg/mL. Dấu vết của BPA được phát hiện trong tất cả các mẫu nước ngọt đóng hộp. Mẫu nước ngọt đóng hộp và nước đóng chai nhựa của năm thương hiệu có nồng độ BPA lần lượt là 8,2-14,01 pg/mL và 60-90 pg/mL. Nồng độ BPA trong các bồn nước bằng nhựa không phát hiện được là 12 pg/mL và không phát hiện được là 10 pg/mL trong bồn nước bằng bê tông.

Theo tài liệu hướng dẫn của FDA Hoa Kỳ năm 2008 (bản thảo) và EMEA năm 2006 về tạp chất gây độc gen, tạp chất có kết quả dương tính trong nghiên cứu độc tính gây độc gen trong ống nghiệm, khi không có dữ liệu về độc tính gây ung thư hoặc độc tính gây gen trong cơ thể sống, nên được coi là độc tính gây gen và thường được kiểm soát ở mức 1,5 µg/ngày khi sử dụng lâu dài [16]. Đối với 4-NP, kết quả nghiên cứu hiện có (tức là khả năng gây đứt gãy gen trong ống nghiệm ở tế bào động vật có vú dương tính, không có thông tin về khả năng gây độc gen trong cơ thể sống và kết quả âm tính về khả năng gây ung thư trong nghiên cứu trên da chuột mà không có xác nhận về phơi nhiễm toàn thân) chỉ ra rằng nên coi nó là độc tính gây gen và phơi nhiễm dưới dạng tạp chất thuốc bị hạn chế. Do đó, để mô tả đầy đủ hơn về tiềm năng gây độc gen của 4-NP (phù hợp với các tài liệu hướng dẫn), các nghiên cứu bắc cầu được động học trên da và vi nhân chuột trong cơ thể sống đã được tiến hành. Trong nghiên cứu vi nhân, 4-NP cho kết quả âm tính, chứng tỏ khả năng gây đứt gãy gen trong ống nghiệm đã báo cáo không có trong cơ thể sống. Trong nghiên cứu được động học, 4-NP được hấp thụ tốt

qua da, xác nhận đánh giá về khả năng gây ung thư da âm tính. Những kết quả này chỉ ra rằng 4-NP nên được coi là tạp chất không gây độc gen và, với tư cách là tạp chất thuốc, ngưỡng giới hạn ≤ 4 mg/ngày sẽ được thiết lập (theo ICH Q3C). Ngưỡng giới hạn này cao hơn liều tham chiếu của EPA (được liệt kê trong Phiên bản năm 2006 của Tiêu chuẩn nước uống và Tư vấn sức khỏe), vì vậy nếu có ở mức như vậy, giới hạn thông số kỹ thuật cho 4-NP nên được xác định trên cơ sở từng trường hợp cụ thể, dựa trên rủi ro-lợi ích.

Chen và Chen (2019) nghiên cứu đặc điểm ô nhiễm, nồng độ, nguồn phát thải và rủi ro sức khỏe của các chất hữu cơ điển hình trong PM_{2.5} thu thập tại khu công nghiệp và đô thị của Nam Kinh, miền đông Trung Quốc [17]. Kết quả cho thấy, nồng độ PAHs và n-ankan trong PM_{2.5} vào mùa đông và mùa xuân cao hơn so với mùa hè và mùa thu. Ô nhiễm các chất hữu cơ ở khu vực công nghiệp cao hơn so với khu vực đô thị. Nguồn gốc chính của PAHs trong không khí từ khí thải xe cơ giới khu vực đô thị và kết hợp với khí thải đốt than khu vực công nghiệp. Các n-ankan trong không khí chủ yếu có nguồn gốc sinh học và từ quá trình đốt cháy nhiên liệu hóa thạch trong khu vực công nghiệp. Rủi ro của PAHs đối với người lớn ở khu vực công nghiệp cao hơn so với khu vực thành thị. Kiểm soát khí thải phương tiện giao thông có thể là biện pháp chính để giảm bớt ô nhiễm PAHs và n-ankan trong không khí ở các siêu đô thị, trong khi đó, sử dụng than sạch có thể là một phương pháp kiểm soát hiệu quả ở các khu vực công nghiệp.

Một nghiên cứu xác định đồng thời các chất phá vỡ nội tiết 4-tert-octylphenol (OP) ,4-nonylphenol(NP) và bisphenol A(BPA) trong nước mặt thu thập ở hồ chứa Guanting sử dụng phương pháp sắc ký khí khối phổ đã được Jin và cộng sự (2004) thực hiện [18]. Trong nghiên cứu này, sự xuất hiện của OP, NP và BPA trong nước mặt của hồ chứa Guanting đã được xử lý thành công và được xác định bằng phương pháp GC-MS-SIM sau khi tạo dẫn xuất bằng anhydrit trifloaxetic. Hàm lượng OP, NP và BPA trong tất cả các mẫu đã được xác định. Hàm lượng OP, NP và BPA được xác định lần lượt trong khoảng là 44,5-48,8, 221,6-349,6 và 30,22-82,7 ng/L. Các nguồn ô nhiễm chủ yếu là các chất ô nhiễm từ phía trên sông và giải phóng các chất ô nhiễm từ trầm tích. Như nguồn nước dự trữ của Bắc Kinh trong tương lai thì

càng xa kiểm soát chất lượng nước và giảm các chỉ số ô nhiễm OP, NP và BPA là rất cần thiết.

Nhìn chung, nghiên cứu về tình trạng ô nhiễm của các hợp chất hữu cơ khó phân hủy và hợp chất hữu cơ bền trong không khí nói chung, cũng như bụi không khí cụ thể, đã được tiến hành trên toàn cầu. Tuy nhiên, thông tin về tình trạng ô nhiễm của các nhóm chất bisphenol-A và 4-nitrophenol trong bụi không khí, đặc biệt là bụi mịn $PM_{2.5}$ vẫn còn hạn chế.

2) Tại Việt Nam:

Dựa vào hiểu biết của tác giả, cho đến nay chưa có nghiên cứu nào về các chất ô nhiễm (bisphenol-A và 4-nitrophenol) trong bụi $PM_{2.5}$ tại Việt Nam được thực hiện. Một số nghiên cứu riêng lẻ về bpa và 4-NP trong nước, đất ở Việt Nam đã được thực hiện.

Năm 2021, Hoàng và cộng sự đã nghiên cứu xác định BPA trong nước, đất bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ [19]. Trong nghiên cứu này, phương pháp xác định BPA trong nước và đất dựa trên phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS) với hệ thống cột DB - 5 ms (30 m - 0,25 mm - 0,25 μ m) và detector MS. Độ thu hồi tuyệt đối ở mẫu nước là 88,4% và mẫu đất là 83,3% và độ chính xác về độ tái lập và độ lặp lại có độ lệch chuẩn tương đối tương ứng (RSD%) là 9,402% (nước) và 6,72% (đất). Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của BPA trong nước lần lượt là 0,025 μ g/L và 0,1 μ g/L, và LOD, LOQ trong đất lần lượt là 1,1 μ g/kg và 4 μ g/kg. Ứng dụng của phương pháp đã được thử nghiệm phân tích trên 5 mẫu đất và 5 mẫu nước thải được lấy tại Cửa Lò, Nghệ An kết quả cho thấy, trong mẫu nước thải phát hiện 2 mẫu có hàm lượng BPA (mẫu 2, 4) ở mức thấp, 3 mẫu (1, 3, 5) có hàm lượng thấp hơn giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp. BPA đều phát hiện hầu hết trong các mẫu đất, hàm lượng dao động từ 4,12 - 11,5 μ g/kg. Việc tuân thủ tất cả các tham số xác nhận phương pháp chứng tỏ rằng quy trình này có thể sử dụng để phân tích BPA có trong môi trường đất và nước.

Chi và Huy (2022) nghiên cứu đặc điểm, sự biến đổi theo không gian và thời gian của các PAHs có trong $PM_{2.5}$ thu thập ở khu vực nội thành Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam, đặc biệt tập trung vào nguồn phát thải từ hoạt

động giao thông, khu dân cư, khu vực ngoại ô của đô thị và nông thôn [20]. Kết quả cho thấy tổng nồng độ PAHs từ 1,04 đến 16,0 ng m⁻³, với giá trị trung bình là $6,15 \pm 3,31$ ng m⁻³. Tổng nồng độ PAHs vào mùa mưa cao hơn so với mùa khô. PAHs năm, sáu vòng chiếm ưu thế trong PM_{2.5}, đóng góp khoảng 70% tổng nồng độ PAHs. Điều này chứng minh rằng hầu hết các PAHs có trọng lượng phân tử cao tập trung ở các hạt bụi mịn và PAHs trong PM_{2.5} ở khu vực nội thành Thành phố Hồ Chí Minh có nguồn gốc từ khí thải giao thông.

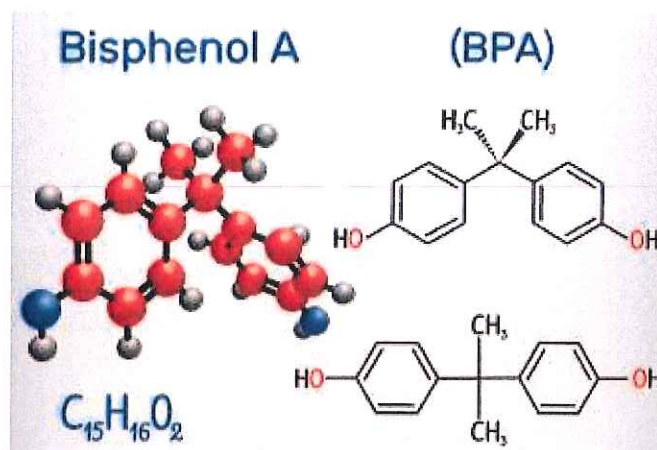
Năm 2019, một nghiên cứu toàn diện về 970 chất hữu cơ bán bay hơi hấp phụ trong bụi không khí (bụi tổng số) ở Việt Nam sử dụng hệ thống AIQS-GC đã được thực hiện [20]. Nghiên cứu cho thấy tổng số 118 chất hữu cơ trong bụi được phát hiện, trong đó có 16 PAHs, 18 hóa chất bảo vệ thực vật, đã được phát hiện với nồng độ cao. Hóa chất gây rối loạn nội tiết (BPA, 4-NP) và PPCPs (diethyltoluamide, caffeine) được tìm thấy trong hơn 90% mẫu. Bary sterol, 05 phthalate và 05 chất chống cháy photpho hữu cơ cũng được phát hiện. BPA, 4-NP và phenol được phát hiện trong hơn 90% số mẫu, trong đó 4-NP chiếm tỷ lệ cao nhất (>50%) trong tổng nồng độ của ba hợp chất trong 31 mẫu/48 mẫu. Không quan sát thấy sự thay đổi rõ ràng theo mùa về nồng độ của ba hợp chất này. Tổng số nồng độ trung bình BPA, 4-NP và phenol đều dưới 7,07 ng/m³, Nồng độ BPA trung bình cao nhất (11,2 ng/m³) và 4-NP (10,4 ng/m³) lần lượt được phát hiện trong các mẫu thu vào ban đêm trong mùa mưa và mùa khô. 4-NP được phát hiện ở 45 trong số 48 mẫu ở nồng độ từ 0,34 đến 29,1 ng/m³, thấp hơn phạm vi được báo cáo ở Nhật Bản (1-71 ng/m³) (WHO-2000).

Xuất phát từ kết quả nghiên cứu trên cho thấy BPA và 4-NP được phát hiện trong hơn 90% mẫu bụi không khí (bụi tổng số) thu thập tại nội đô Hà Nội chứng minh sự phong phú của chúng trong môi trường không khí. Đặc biệt, nhóm chất này được liệt kê vào danh sách các hóa chất gây rối loạn nội tiết đối với con người và động vật. Vì vậy, việc nghiên cứu phân tích hàm lượng của chúng trong bụi mịn PM_{2.5} tại nội đô thành phố Hà Nội cũng như đánh giá tác động của chúng đối với sức khỏe con người là rất cấp thiết.

1.2. Giới thiệu về bisphenol-A và 4-nitrophenol :

1.2.1. Tổng quan về bisphenol-A

BPA là một hợp chất hóa học tổng hợp không steroid và thuộc nhóm hợp chất bisphenol có hai nhóm hydroxyphenyl (hình 1.3).



Hình 1.3. Công thức hóa học của bisphenol-A

Do cấu trúc hóa học và tính chất liên kết chéo của chúng, BPA đã được sử dụng rộng rãi trong sản xuất nhựa polycarbonate, nhựa epoxy và giấy nhiệt. Vì BPA có khả năng chịu nhiệt và độ đàn hồi vốn có nên việc sử dụng nó đã tăng dần; trên thực tế, hơn 8 tỷ pound được sản xuất hàng năm trên toàn thế giới, là một trong những hóa chất được sản xuất với số lượng lớn nhất. Sự hiện diện của BPA có mặt ở khắp mọi nơi trong một số sản phẩm, chẳng hạn như túi nhựa, chai nước, thiết bị điện tử, giấy và đồ chơi (hình 1.4).



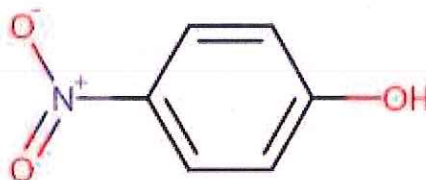
Hình 1.4. Các sản phẩm chứa BPA

Các rủi ro của BPA liên quan đến ung thư ở người đã được chứng minh trong các nghiên cứu trước đây. Một nghiên cứu gần đây sử dụng hai mô hình chuột ung thư vú riêng biệt cho thấy cả nhóm BPA liều thấp và liều

cao đều có sự gia tăng đáng kể về mặt thống kê và khả năng nhạy cảm với chất gây ung thư vú. Kết quả của các cuộc điều tra sâu rộng về nghiên cứu ung thư đã kết luận rằng BPA có thể làm tăng nguy cơ ung thư ở vú, não, tuyến tiền liệt, v.v.. Bên cạnh nguy cơ ung thư, một báo cáo năm 2010 từ Cục Quản lý Thực phẩm và Dược phẩm Hoa Kỳ (FDA) đã xác định những nguy cơ tiềm ẩn của BPA đối với thai nhi, trẻ sơ sinh và trẻ nhỏ. FDA đã chấm dứt việc cấp phép sử dụng BPA trong bình sữa và bao bì sữa công thức dành cho trẻ sơ sinh, dựa trên việc từ bỏ thị trường, và Liên minh Châu Âu và Canada đã cấm sử dụng BPA trong bình sữa. Tuy nhiên, vì Cơ quan An toàn Thực phẩm Châu Âu khẳng định rằng mức độ phơi nhiễm BPA hiện đã biết có vẻ an toàn, nên những khía cạnh không chắc chắn về nguy cơ BPA cần phải được xác định kỹ lưỡng.

1.2.2. Tổng quan về 4-nitrophenol

Phân tử hóa học 4-NP gây ra mối đe dọa cho môi trường do được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp [21, 22] (hình 1.5). 4-NP là một phân tử hóa học có nhiều ứng dụng trong các ngành công nghiệp và trong các nghiên cứu khoa học.



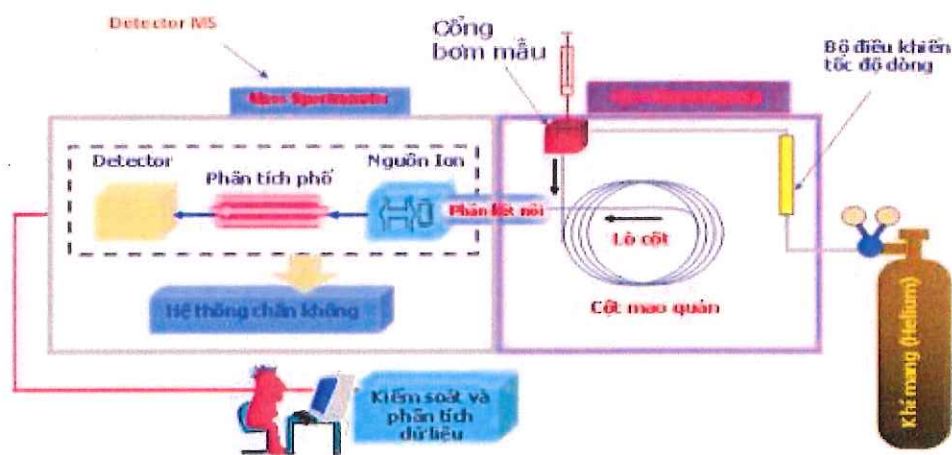
Hình 1.5. Cấu tạo chung của 4-nitrophenol

Do bản chất có hại và các vấn đề về môi trường, 4-NP được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực do sử dụng hóa chất. Tuy nhiên, quy trình này hiện liên quan đến 4-NP ở một số bước quan trọng, tạo ra nhiều loại hóa chất khác nhau [23, 24]. Một sản phẩm như vậy là thuốc giảm đau acetaminophen, được sử dụng rất thường xuyên [25], trong khi một sản phẩm khác liên quan đến thuốc trừ sâu và thuốc diệt cỏ [26, 27]. Ngoài ra, 4-NP được sử dụng làm tiền chất tổng hợp trong thuốc nhuộm và chất tạo màu được sử dụng trong in ấn và các lĩnh vực liên quan đến dệt may khác do khả năng tạo ra các hợp chất có đặc điểm màu sắc cụ thể - một quy trình được gọi là chức năng hóa màu có mục tiêu [28]. 4-NP được sử dụng rộng rãi trong công việc hóa học phân tích

do độ tinh khiết quang phổ của nó, được sử dụng trong nhiều ứng dụng khác nhau, ví dụ, 4-NP đã được sử dụng làm chất nền mô hình cho nhiều hydrolase và reductase, cũng như một số nghiên cứu quang phổ và đo màu khác phụ thuộc vào động học của enzyme [29]. Đặc biệt, chất lượng hấp thụ của 4-NP trong quang phổ UV-visible khiến nó trở thành một công cụ có giá trị để hiệu chuẩn các thiết bị phân tích. 4-NP được sử dụng trong sản xuất hóa chất chụp ảnh [29]. 4-NP được sử dụng để tráng phim và tấm ảnh cũng như hoạt động như một tác nhân tráng trong lĩnh vực nhiếp ảnh. Một số ứng dụng công nghiệp sử dụng 4-NP làm chất ức chế ăn mòn. Nó dễ dàng tiếp cận để kéo dài tuổi thọ của máy móc công nghiệp và các tòa nhà bằng cách ngăn ngừa ăn mòn trên bề mặt kim loại [30].

1.2.3. Tổng quan về phương pháp 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 BPA và 4-NP là những chất có khả năng bay hơi tương đối tốt, 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.



Hình 1.6. 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 BPA và 4-NP.

1.3. Tác động của BPA và 4-NP trong bụi PM_{2.5} đến sức khỏe con người

Bisphenol A (BPA) là một thành phần công nghiệp thường được sử dụng trong quá trình tổng hợp nhựa polycarbonate, nhựa epoxy và các vật liệu polyme khác. BPA đã được biết đến là chất có hại cho sức khỏe con người. Từ năm 2002, Hiệp hội an toàn lương thực châu Âu (EFSA) đã đưa ra các đánh giá đầu tiên về tác hại của BPA trên chuột [31]. Các ảnh hưởng sức khỏe của BPA gây ra những thay đổi trong quá trình phát triển hệ thần kinh, tiền liệt tuyến ở phôi thai, trẻ sơ sinh và trẻ con. Sự tiếp xúc với BPA có thể ảnh hưởng tới thay đổi trong phát triển hành vi, chẳng hạn như tăng động; thêm vào đó nhiều nghiên cứu cho thấy mối liên hệ giữa BPA và bệnh tăng huyết áp, tiểu đường tuýp 2 và bệnh tim mạch [32]. BPA được xếp vào những chất gây rối loạn nội tiết tố [32, 33]. BPA đang được thay thế bởi các hợp chất kém độc hơn và bị cấm có trong các chai nhựa, dụng cụ đựng đồ ăn, đồ uống và đặc biệt không được có trong chai đựng sữa của trẻ em [34]. Gần đây, BPA còn xuất hiện nhiều ngay cả ở trong không khí mà chúng ta hít thở hàng ngày. Trong khi đó, không khí là điều kiện không thể thiếu của con người để duy trì sự sống. Vì vậy, phải tìm ra cách để hạn chế sự gia tăng của nồng độ BPA trong không khí.



Hình 1.7. BPA có thể gây ra nhiều mối nguy hiểm cho sức khỏe các bộ phận

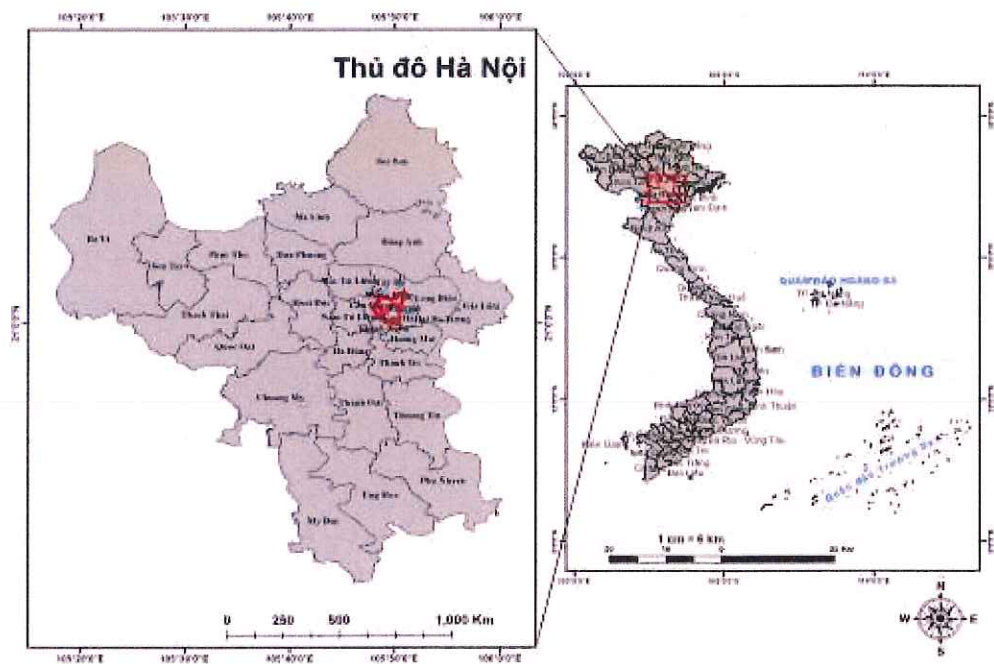
4-nitrophenol gây kích ứng đến mắt, da và đường hô hấp và nó cũng có thể gây viêm các bộ phận đó . Nó có tương tác chậm với máu và tạo thành methaemoglobin chịu trách nhiệm cho bệnh methemoglobin huyết , có khả năng gây ra chứng xanh tím, lú lẫn và bất tỉnh. Khi ăn phải, nó gây đau bụng và nôn mửa. Tiếp xúc kéo dài với da có thể gây ra phản ứng dị ứng [35].

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

- *Đối tượng nghiên cứu:* bisphenol-A và 4-nitrophenol
- *Phạm vi nghiên cứu:* Bụi $PM_{2.5}$ tại một số khu vực đô thị Hà Nội
- *Thông tin vị trí lấy mẫu:* Hai điểm nằm ở trung tâm thành phố

với mật độ dân cư và lưu lượng giao thông cao, và đặc trưng bởi các tòa nhà cao tầng cản trở sự phát tán các chất ô nhiễm. Điểm S1 (21.0220992, 105.8197142) là vị trí trên tầng 3 tòa nhà gần đường Đê La Thành, quận Đống Đa và điểm S2 (21.031367, 105.825265) cạnh đường Kim Mã, quận Ba Đình. Đây là những vị trí thu mẫu đã được đề tài khảo sát và lựa chọn.



Hình 2.1. Khu vực nghiên cứu

- *Số lượng mẫu thu thập được:* 28 mẫu $PM_{2.5}$ và 28 mẫu bụi SPM
- *Thời gian lấy mẫu:* Mẫu bụi được thu thập tại 2 vị trí ở độ cao khoảng 8m tính từ mặt đất. Tại S1, các mẫu ban ngày được thu thập từ khoảng 7:40 đến 19:00 và các mẫu ban đêm được thu thập từ khoảng 18:30 đến 8:00; tại S2, các mẫu ban ngày được thu thập từ khoảng 7:00 đến 18:30, các mẫu ban đêm được thu thập từ khoảng 17:30 đến 23:00 để tránh tiếng ồn khi lấy mẫu ảnh hưởng đến cư dân địa phương. Các mẫu bụi được thu thập vào màng lọc

sợi thạch anh (Quartz fiber PALLFLEX 2500 QAT—UP 8×10inch, Pall Laboratory, Hoa Kỳ; đã được xử lý ở 450°C và ổn định trong bình hút ẩm tới khối lượng không đổi) trong khoảng 10 tiếng/ mẫu sử dụng thiết bị lấy mẫu không khí thể tích lớn SIBATA HV700R (SIBATA Science Technology, Nhật Bản) với tốc độ 700 L/ phút. Mẫu được thu thập liên tiếp trong 7 ngày đêm với mẫu ban ngày và ban đêm tách biệt. Sau khi mẫu được thu thập, mẫu bụi được bọc trong giấy nhôm và được bảo quản tại nhiệt độ -20°C cho đến khi chiết tách và phân tích.

- *Nội dung thực hiện qua các bước:*

- Bước 1: Xử lý màng lọc sợi thạch anh
- Bước 2: Thu thập mẫu bằng thiết bị lấy mẫu thể tích lớn SIBATA HV700R tại 2 vị trí được chọn.
- Bước 3: Tiến hành phân tích xác định hàm lượng BPA và 4-NP trong mẫu.

2.2. Hóa chất, dụng cụ

2.2.1. Các thiết bị tại hiện trường

- Thiết bị lấy mẫu khí thể tích lớn (SIBATA HV700R, SIBATA Science Technology Ltd., Saitama, Nhật Bản) ;
- Màng lọc bụi Quartz fiber PALLFLEX 2500 QAT—UP 8×10 inch, PALL Corporation, New York, USA.

2.2.2. Các thiết bị phân tích tại phòng thí nghiệm

- Máy sắc ký khí khối phổ (Shimadzu GC/MS-QP2010);
- Máy cô cất quay chân không (Buchi Rotavapor® R-215);
- Bể siêu âm (SUPER RK510);
- Máy ly tâm (Hettich Rotina 420R, Đức);
- Máy đồng nhất mẫu (Vortex mixer—SA7);
- Cân phân tích (± 0.0001 mg);
- Lò nung (50°C – 700°C) với bộ điều khiển nhiệt (Carbolite oven, Đức);
- Tủ sấy (50°C – 300°C) (Sellab, Mỹ);
- Thiết bị cất nước tinh khiết (Elix 3 UV Water Purification System (120 V/60 Hz, Millipore);

2.1.3. Cơ sở vật chất, thiết bị phụ trợ, hóa chất, dung môi, chất chuẩn phục vụ cho phân tích

- Na₂SO₄: ACS reagent, khan dạng hạt, độ tinh khiết: 99%;
- Dichloromethane, HPLC Plus, độ tinh khiết: $\geq 99.8\%$;
- Hexane, tinh khiết phù hợp cho HPLC, độ tinh khiết: $\geq 97.0\%$;
- Acetone, tinh khiết phù hợp cho HPLC; Độ tinh khiết: $\geq 99.8\%$;
- Methanol, tinh khiết phù hợp cho HPLC; Độ tinh khiết $\geq 99.8\%$;
- Performance check standard (PCS) (Naginata, Nhật Bản);
- EPA 8270 Semivolatile Internal Standard Mix (Supelco, Mỹ);
- Bisphenol A (Sigmaaldrich, Mỹ);
- 4-nitrophenol (Sigmaaldrich, Mỹ);
- Khí Heli (Messer, độ tinh khiết 99,9999%);
- Khí Nitơ (Messer, độ tinh khiết 99,9%);
- Bông thạch anh (Chemglass, Canada).

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 BPA và 4-NP. Tham khảo các phương pháp thu thập mẫu, chiết tách lọc mẫu, phân tích mẫu, phân tích số liệu, và phân tích kết quả.

2.3.2. Phương pháp thống kê, điều tra thực địa

Nghiên cứu thực địa nhằm khảo sát và lựa chọn được vị trí lấy mẫu phù hợp (đảm bảo các yêu cầu về mật độ dân cư, loại hình sản xuất, kinh doanh trong khu vực...). Các số liệu thống kê và điều tra thực địa sẽ là cơ sở để thiết kế chương trình lấy mẫu, phân tích, đánh giá BPA và 4-NP trong bụi PM_{2.5} và đánh giá rủi ro của chúng đến sức khỏe con người. Đồng thời các số liệu thống kê và điều tra thực địa sẽ là cơ sở để nhận dạng nguồn thải của BPA và 4-NP trong bụi PM_{2.5} tại một số khu vực đô thị Hà Nội.

2.3.3. Phương pháp lấy mẫu bụi PM_{2.5}

28 mẫu bụi PM_{2.5} và 28 mẫu bụi SPM được thu thập tại 2 khu vực đô thị có mật độ dân số cao, giao thông đông đúc của Hà Nội sử dụng hai thiết bị lấy mẫu không khí thể tích lớn (SIBATA HV700R, SIBATA Science Technology Ltd., Saitama, Nhật Bản) được gắn hệ lấy mẫu bụi PM_{2.5} (hình 2.2). Mẫu bụi PM_{2.5} được thu vào màng lọc sợi thạch anh (Quartz fiber PALLFLEX 2500 QAT—UP 8×10 inch, PALL Corporation, New York, USA) với tốc độ 700 L phút⁻¹ trong vòng 10 tiếng/mẫu. Tại mỗi khu vực nghiên cứu, mẫu bụi sẽ được lấy riêng biệt vào ban ngày và ban đêm và liên tục 7 ngày tại từng khu vực nghiên cứu. Trước khi lấy mẫu, màng lọc sợi thạch anh được xử lý ở 450 °C trong 2 giờ nhằm loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ, sau đó được ổn định trong bình hút ẩm tới khối lượng không đổi và cân. Màng lọc sau đó được gói vào trong giấy nhôm. Để có độ chính xác cao thì trước và sau khi lấy mẫu, màng lọc sợi thạch anh sẽ được ổn định 24 - 48 giờ ở nhiệt độ 20 ± 1°C và độ ẩm 35 ± 5% trước khi đem đi cân để xác định khối lượng PM_{2.5}.



Hình 2.2. Thiết bị lấy mẫu thể tích lớn (121H KIMOTO)

2.3.4. Phương pháp phân tích

Các chất trong đề tài bao gồm BPA và 4-NP được phân tích trên thiết bị GC/MS. Dựa trên cơ sở tham khảo nghiên cứu, kế thừa phương pháp phân tích công trình nghiên cứu của các tác giả Dương Thị Hạnh và cộng sự, 2019 [36]. Hai chất BPA và 4-NP trong bụi PM_{2.5} sẽ được chiết tách đồng thời bằng phương pháp chiết siêu âm. Dichloromethane là một dung môi hiệu quả

để chiết tách hỗn hợp các hóa chất có khoảng tính chất hóa lý rộng trong nhiều thành phần môi trường như chất thải rắn, nước và không khí [37]. Ngoài ra, dichloromethane đã được xác nhận là có hiệu quả trong chiết tách các hợp chất hữu cơ bán bay hơi trong nước [38] và trầm tích [39]. Do đó, dichloromethane sẽ được sử dụng để chiết tách BPA và 4-NP cho phân tích trên thiết bị GC/MS. Phương pháp phân tích này được nghiên cứu và kế thừa từ kết quả của Duong Thi Hanh và cộng sự năm 2019 [36]. Tiến hành phân tích mẫu lặp cho mỗi lần phân tích và độ lệch chuẩn trung bình của các phép phân tích lặp nhỏ hơn 20% do đó phương pháp phân tích có độ chính xác cao và đảm bảo cho phân tích chính xác BPA và 4-NP trong mẫu bụi không khí.

2.3.4.1. Điều kiện phân tích

Các hợp chất BPA và 4-NP sẽ được phân tích trên thiết bị Shimadzu GCMS-TQ 8040. Sử dụng cột J&W DB-5 ms (chiều dài 30 m, đường kính trong 0,25 mm, bề dày lớp pha tĩnh 0,25 μm) với kỹ thuật lấy mẫu tự động, ion hóa va chạm electron (electron impact –EI) và bộ phân tích tứ cực. Thiết bị được đặt cài đặt với chương trình nhiệt độ, thông số như trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. Điều kiện đo GC-MS

Thông số	Điều kiện/ các thông số cài đặt
Thiết bị	Shimadzu GCMS-QP 8040
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 μm film)
Nhiệt độ cột	40°C giữ 2 phút, tăng đến 310°C (với tốc độ 8°C/phút), giữ 5 phút trong 310°C
Nhiệt độ cổng bơm mẫu	250°C
Transfer line	300°C
Nhiệt độ nguồn Ion	200°C
Phương pháp bơm mẫu	Không chia dòng, thời gian lọc 1 phút
Khí đốt	Helium
Vận tốc tuyến tính	40 cm/s, chế độ dòng không đổi
Phương pháp ion hóa	EI
Phương pháp điều chỉnh	target tuning for US EPA method 625
Phương pháp đo	Scan

Khoảng Scan	45 amu to 600 amu
Tốc độ Scan	0.3 s/scan

2.3.4.2. Phương pháp chiết tách

Một nửa màng lọc được cắt nhỏ (khoảng 2 mm) và đặt vào ống ly tâm màu nâu 50 mL sau đó, được chiết siêu âm với 20 mL dichloromethane trong 15 phút trong bể siêu âm điều chỉnh ở $26^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ và ly tâm trong 10 phút ở tốc độ 2000 vòng/phút. Phần dịch chiết được chuyển vào bình quả lê 50 mL. Quy trình chiết xuất này được lặp lại thêm hai lần và dịch chiết của 3 lần chiết tách được gom lại, loại nước bằng natri sunfat khan (đã được nung ở 700°C trong 6 giờ). Dch chiết sau loại nước được làm giàu đến khoảng 1 mL bằng phương pháp cô quay chân không. Tiếp theo, 5 mL hexan được thêm vào dịch chiết và tiếp tục được làm giàu tới thể tích 1 mL bằng dòng khí nitơ. Cuối cùng, BPA và 4-NP được phân tích trên thiết bị GC/MS ở chế độ SCAN.

2.3.4.3. Quy trình phân tích trên GC/MS

- Bước 1: Khởi động và cài đặt các điều kiện cho thiết bị
- Bước 2: Hiệu chỉnh điều kiện của thiết bị (tuning): Việc hiệu chỉnh nhằm mục đích mang lại độ nhạy tối ưu và tối ưu độ phân giải. Chất chuẩn PFTBA (Perfluorotributylamine) được sử dụng trong quá trình hiệu chỉnh thiết bị. Sử dụng file tuning M625.qgt để hiệu chỉnh thiết bị.
- Bước 3: Phân tích mẫu: Sử dụng phương pháp phân tích đã được cập nhật thời gian lưu. Phát hiện các chất dựa trên thời gian lưu và phổ khối, định lượng bằng đường chuẩn có sẵn trong cơ sở dữ liệu. Thực hiện quá trình phân tích mẫu tự động đo nhiều mẫu theo thứ tự (Batch Processing).
- Bước 4: Xuất kết quả đo: Sau khi máy chạy xong mẫu và xuất ra file kết quả qgd, mở file nhận được bằng GC/MS Postrun Analysis vào mục Quantitative, chọn Load Method và mở file method đã dùng.

2.3.5. Phương pháp xử lý số liệu

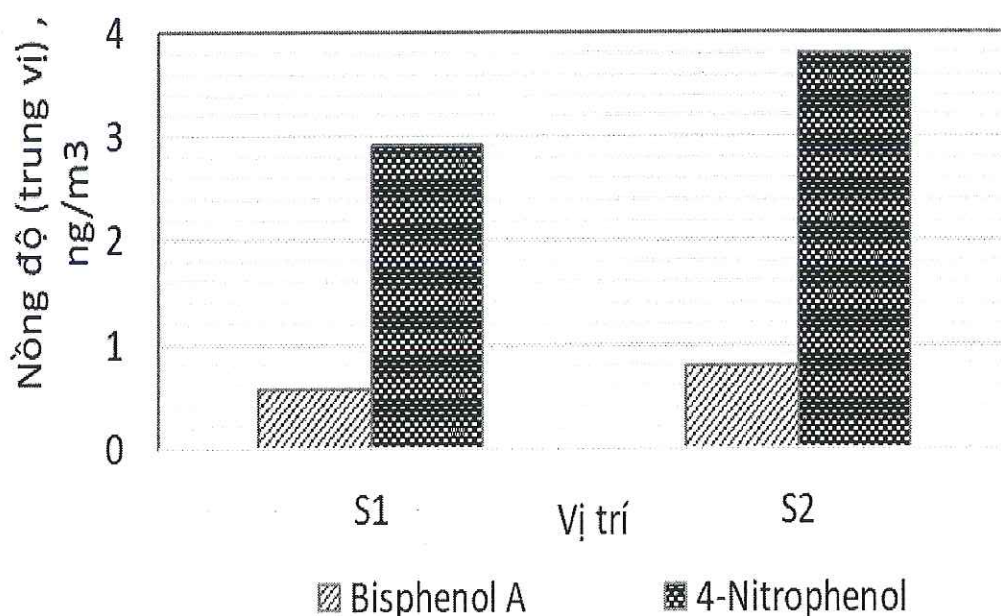
Trong nghiên cứu này đã sử dụng phần mềm chuyên dụng Microsoft Excel, Arcmap phiên bản 10.8 và IBM SPSS Statistics Ver. 20 (Minitab, Modde, Matlab).

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích BPA và 4-NP trong bụi $PM_{2.5}$.

3.1.1. BPA và 4-NP trong bụi $PM_{2.5}$ tại 2 khu vực nghiên cứu

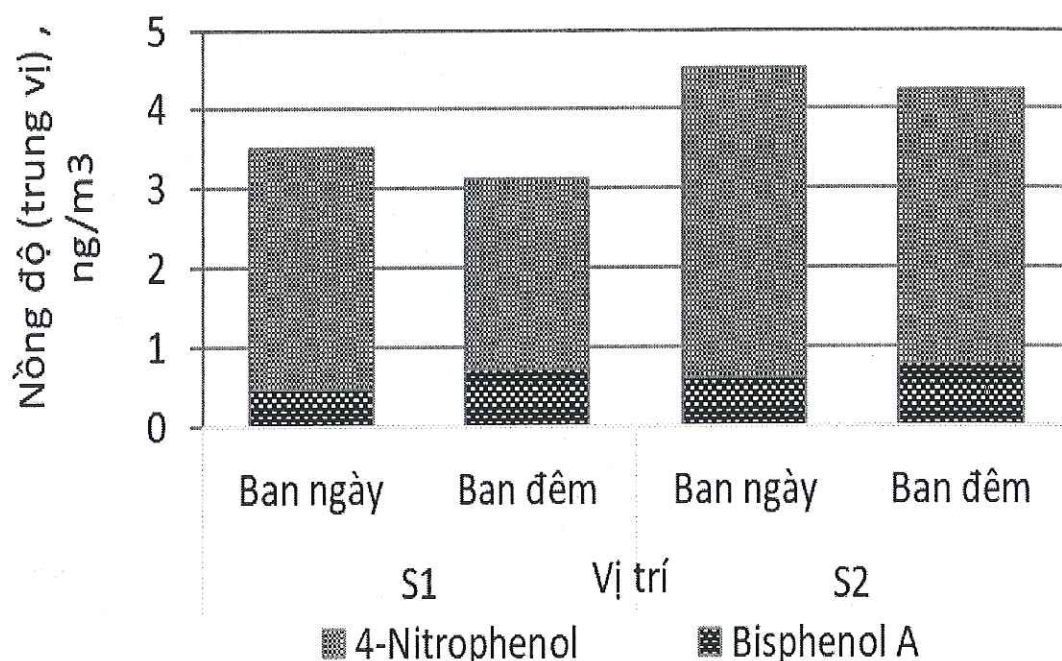
Bisphenol A và 4-NP được phát hiện lần lượt trong 96,4% (27/28 mẫu) và 100% (28/28 mẫu) mẫu bụi $PM_{2.5}$ với tổng nồng độ dao động trong khoảng từ 2,08 đến 7,94 ng/m^3 (trung vị 3,81 ng/m^3). Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây về mức độ phong phú của BPA và 4-NP trong bụi không khí [70-74]. Nồng độ (trung vị) của 4-NP trong $PM_{2.5}$ cao hơn 5,1 lần và 4,8 lần so với BPA ở S1 và S2 (Hình 3.1). Nồng độ trung bình của 4-NP trong $PM_{2.5}$ tại nghiên cứu này (3,37 ng/m^3) cao hơn gần 1,2 lần so với 4-NP phát hiện trong bụi $PM_{2.5}$ tại Nam Kinh, Trung Quốc (2,83 ng/m^3) [43] và tại Bắc Kinh, Trung Quốc (2,90 ng/m^3) [44].



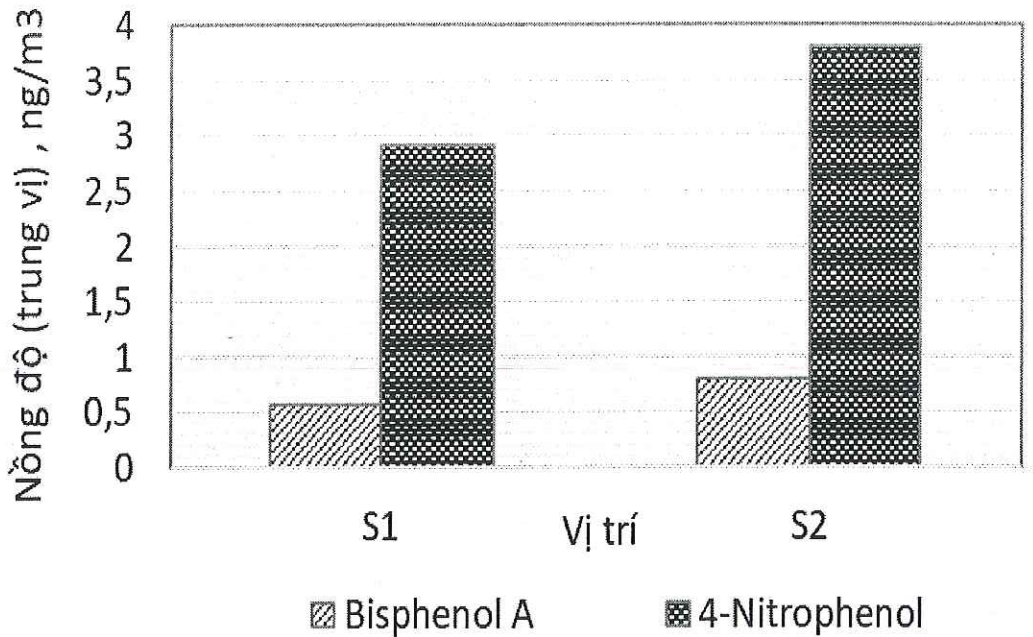
Hình 3.1. Nồng độ (trung vị) của 2 chất tại hai vị trí S1 và S2

Tổng nồng độ (trung vị) của hai chất tại S2 vào ban ngày và ban đêm cao hơn S1 (Hình 3.2). Tuy nhiên, khi xem xét đến sự biến thiên về nồng độ của BPA và 4-NP trong bụi $PM_{2.5}$ vào ban ngày và ban đêm thấy rằng nồng độ BPA thấp hơn vào ban ngày (0,55 ng/m^3) so với ban đêm (0,79 ng/m^3), trong khi đó xu hướng ngược lại được quan sát đối với 4-NP (Hình 3.3). Nguyên nhân về sự khác biệt này có thể do tác động tổ hợp của nhiều yếu tố như sự khác biệt về tính chất hóa lý của BPA và 4-NP, sự thay đổi của điều

kiện khí quyển hay hoạt động con người dẫn đến quá trình phát tán và tồn tại của chúng trong bụi không khí vào ban ngày và ban đêm khác nhau. Tuy nhiên, do số lượng mẫu bụi nghiên cứu chưa đủ lớn (14 mẫu ngày và đêm tại mỗi vị trí) với thời gian thu mẫu ngắn (7 ngày), trong phạm vi hẹp (2 vị trí khu vực đông dân cư Hà Nội), đồng thời là nghiên cứu tiền khảo sát về hiện trạng ô nhiễm các hợp chất gây rối loạn nội tiết trong bụi $PM_{2.5}$ tại Hà Nội. Do đó kết quả nghiên cứu chưa đủ lớn để đánh giá hiện trạng ô nhiễm các nhóm chất này cũng như xác định nguồn gốc của chúng trong bụi $PM_{2.5}$ tại khu vực đô thị Hà Nội.



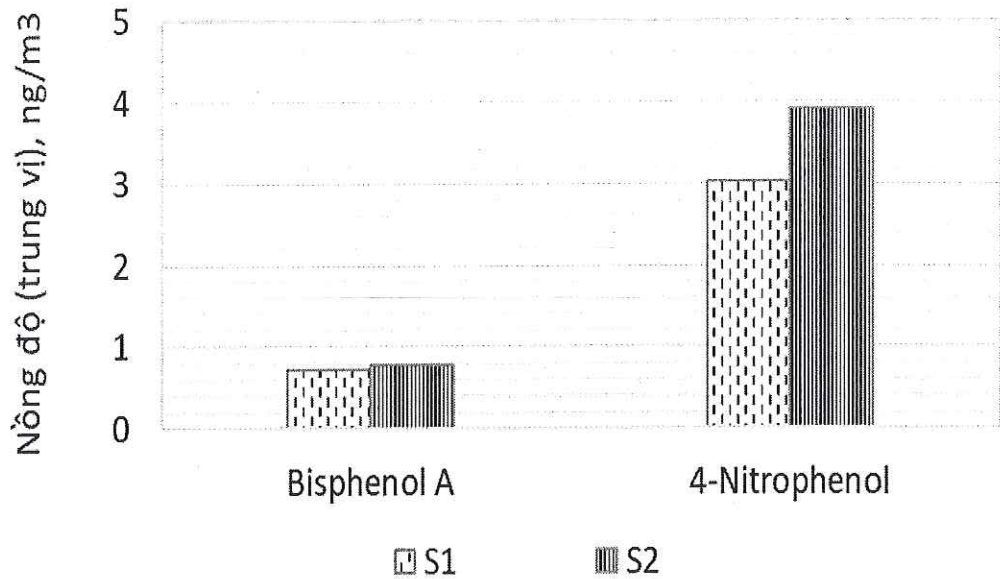
Hình 3.2. Tổng nồng độ (trung vị) của 2 chất vào ban ngày và ban đêm tại vị trí S1 và S2



Hình 3.3. Nồng độ (trung vị) của 2 chất vào ban ngày và ban đêm

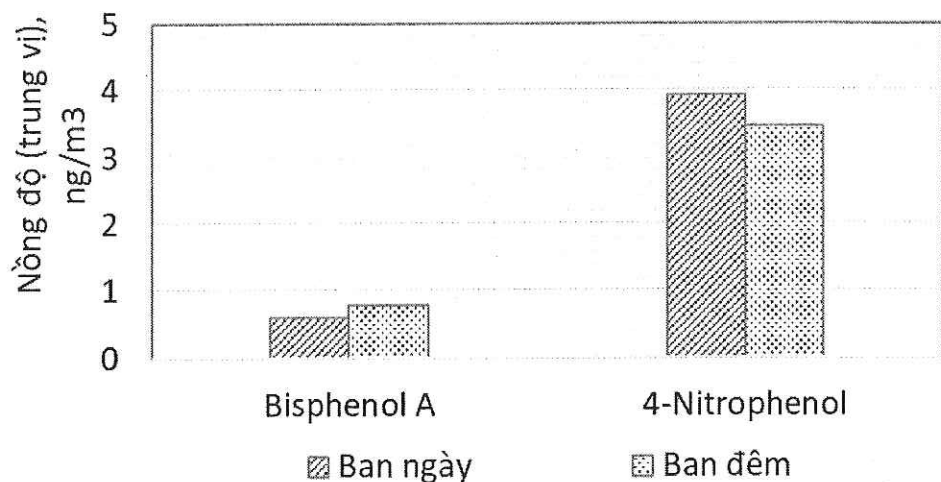
3.1.2. Sự phân bố của bisphenol A và 4-nitrophenol trong bụi PM_{2.5}

Bisphenol A là một hợp chất gây rối loạn nội tiết do khả năng phá vỡ cấu tạo nội tiết tố của các sinh vật sống, điển hình là các tác động xấu đối với hệ thống sinh sản ở động vật và con người [45, 46]. Bisphenol A được sản xuất và sử dụng với khối lượng lớn trong quá trình tổng hợp nhựa và các sản phẩm từ nhựa. Sự xâm nhập của BPA vào môi trường xuất phát từ các hoạt động của con người như quá trình đốt cháy các vật liệu chứa BPA, nhập khẩu và xuất khẩu các vật liệu có thể tái chế (đặc biệt là rác thải điện tử) và khí thải phát tán gần các cơ sở xử lý BPA, v.v.; trong đó không khí và bụi là những nguồn phổ biến khiến sinh vật sống tiếp xúc và phơi nhiễm với BPA. Trong nghiên cứu này BPA được phát hiện tại S1 với nồng độ cao hơn vào ban đêm (0,25 - 3,92 ng/m³, trung vị 0,72 ng/m³) so với ban ngày (0,36-1,30 ng/m³, trung vị 0,51 ng/m³) và xu hướng tương tự cũng được quan sát tại S2 với nồng độ BPA vào ban đêm và ban ngày lần lượt trong khoảng từ 0,44-1,91 ng/m³ (trung vị 0,79 ng/m³) và 0,22-1,53 ng/m³ (trung vị 0,60 ng/m³). Nồng độ của BPA vào ban ngày và ban đêm tại hai vị trí không có sự biến động lớn (<1,53 ng/m³), ngoại trừ mẫu thu thập vào ban đêm của ngày cuối cùng trong chương trình lấy mẫu tại S1 và S2 có nồng độ cao đột biến (3,92 ng/m³ và 1,91 ng/m³).



Hình 3.4. Nồng độ (trung vị) cao nhất của 2 chất tại S1 và S2

Nồng độ (trung vị) cao nhất của BPA tại S1 và S2 là tương đương (Hình 3.4), tuy nhiên nồng độ (trung vị) cao nhất của chất này vào ban đêm ($0,79 \text{ ng/m}^3$) cao hơn một chút so với ban ngày ($0,60 \text{ ng/m}^3$) (Hình 3.5). Nồng độ cao nhất của BPA tại nghiên cứu này ($3,92 \text{ ng/m}^3$) cao hơn 5,9 lần so với nồng độ BPA cao nhất phát hiện trong mẫu bụi $\text{PM}_{2.5}$ tại trung tâm thành phố Córdoba, Argentina ($0,66 \text{ ng/m}^3$) [46] và cao hơn 3,1 lần và 5,4 lần so với tại Bắc Kinh ($1,26 \text{ ng/m}^3$) và Thessaloniki, Hy Lạp ($0,73 \text{ ng/m}^3$) [47, 48].



Hình 3.5. Nồng độ (trung vị) cao nhất của 2 chất vào ban ngày và ban đêm

Nitrophenol là chất gây ô nhiễm phổ biến trong khí quyển, có ở dạng khí và bụi, được hình thành thông qua các quá trình đốt cháy, phân hủy thuốc trừ sâu (ví dụ parathion) và sự hình thành thứ cấp của nitrophenol trong khí quyển. 2-Nitrophenol và 4-NP là các thành phần chính của nhóm nitrophenol trong khí quyển và được EPA đưa vào danh mục các chất ô nhiễm nguy hại ưu tiên. Đặc biệt 4-NP có độc tính cao đối với con người [49]. Khác với BPA, 4-NP có xu hướng cao hơn vào ban ngày so với ban đêm ở cả hai vị trí với nồng độ 4-NP tại S1 dao động từ 0,94-6,21 ng/m³ (trung vị 3,03 ng/m³) vào ban ngày và từ 1,78-3,16 ng/ ng/m³ (trung vị 2,40 ng/m³) vào ban đêm. Tương tự đối với 4-NP được phát hiện tại S2, nồng độ 4-NP vào ban ngày và ban đêm lần lượt trong khoảng từ 1,27-7,34 ng/m³ (trung vị 3,91 ng/m³) và 2,40-4,24 ng/m³ (trung vị 3,45 ng/m³). Mẫu bụi PM_{2.5} thu thập vào ban ngày của ngày thu mẫu thứ 3 đến thứ 5 trong chương trình lấy mẫu tại S2 có nồng độ 4-NP cao gấp 2 lần so với các ngày còn lại tại cùng vị trí, dao động trong khoảng từ 6,21 - 7,34 ng/m³. Tuy nhiên, xu hướng này không rõ ràng tại S1 với nồng độ 4-NP cao nhất (6,21 ng/m³) được quan sát vào ban ngày ngày thứ 5 trong chương trình lấy mẫu.

Nồng độ (trung vị) cao nhất của 4-NP tại S2 cao hơn một chút so với S1 (Hình 3.4), tuy nhiên nồng độ (trung vị) cao nhất của 4-NP vào ban ngày (3,91 ng/m³) cao hơn so với ban đêm (3,45 ng/m³) (Hình 3.5). Nồng độ cao nhất của 4-NP tại nghiên cứu này (7,34 ng/m³) lần lượt cao hơn 5,8 lần và 2,6 lần so với nồng độ 4-NP phát hiện trong mẫu bụi tại Mainz, Đức (1,27 ng/m³) [43] và tại Nam Kinh, Trung Quốc (2,83 ng/m³). Tuy nhiên giá trị này thấp hơn 1,2 lần so với nồng độ 4-NP cao nhất trong bụi PM_{2.5} tại Hồng Kông, Trung Quốc [44].

3.1.3. Đánh giá rủi ro của bisphenol A và 4-nitrophenol trong PM_{2.5} đối với sức khỏe con người

Để tính toán lượng tiêu thụ hàng ngày thông qua con đường hít thở (DI_{air-ng} kg⁻¹d⁻¹) của BPA và 4-NP được phát hiện trong bụi PM_{2.5} và SPM, công thức sau sẽ được sử dụng [50, 51].

$$DI_{air} = \frac{C_{air} \times F \times IR}{BW}$$

Trong đó: C_{air} là nồng độ BPA và 4-NP (ng m^{-3}),

F là thời gian ở trong môi trường phơi nhiễm bụi,

IR là lượng khí hít thở ($\text{m}^3 \text{ ngày}^{-1}$),

BW là trọng lượng cơ thể (kg).

Hai nhóm đối tượng được sử dụng cho nghiên cứu đánh giá rủi ro là người lớn (từ 31 - 51 tuổi) và trẻ em (từ 3 đến 6 tuổi), trong khoảng thời gian 1 năm (F) ở giá trị nồng độ các BPA và 4-NP cao nhất, thấp nhất và trung vị. Lượng khí hít thở đối với người lớn là $16.0 \text{ m}^3 \text{ ngày}^{-1}$ và đối với trẻ em là $10.1 \text{ m}^3 \text{ ngày}^{-1}$ [51]. Trọng lượng cơ thể trung bình của người lớn và trẻ em Việt Nam lần lượt là 60 kg và 15 kg [51].

Chỉ số rủi ro (HQ) được sử dụng để ước tính rủi ro sức khỏe theo công thức:

$$HQ = DI_{air} / AOELi$$

Trong đó AOELi (mức độ phơi nhiễm chấp nhận được) được tính dựa trên phơi nhiễm mãn tính thông qua con đường hô hấp thích hợp nhất để đánh giá rủi ro qua đường hô hấp [52]. Tuy nhiên, vì AOELi đối với các BPA và 4-NP không có sẵn do đó liều lượng tham chiếu cho phơi nhiễm hằng ngày qua đường miệng (RfDs) do Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ đề xuất được sử dụng để ước tính các giá trị HQ và HI của phơi nhiễm các BPA và 4-NP.

Nhằm đánh giá phơi nhiễm của các BPA, 4-NP đối với sức khỏe con người qua con đường hít thở theo hướng dẫn của Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ, chỉ số rủi ro (HQ) được đánh giá cho hai nhóm đối tượng người lớn và trẻ em [52]. HQ là tỷ lệ giữa lượng hấp thụ hàng ngày mãn tính (CDI) qua đường tiêu hóa và liều lượng tham chiếu cho phơi nhiễm mãn tính (RfDs) được thể hiện trong phương trình dưới đây:

$$HQ = \frac{CDI}{RfDs}$$

$$CDI = \frac{DI_{air} \times EF \times ED}{AT}$$

Trong đó CDI là lượng hấp thụ hằng ngày mãn tính ($\text{ng kg}^{-1} \text{ ngày}^{-1}$); RfDs là liều lượng tham chiếu cho phơi nhiễm mãn tính ($\text{ng kg}^{-1} \text{ ngày}^{-1}$) đối với PAEs (giá trị RfDs đối với 4-NP lần lượt là $8 \mu\text{g/kg/ngày}$ [49]); và đối với BPA giá trị RfDs qua đường ăn uống của bisphenol A là $50 \mu\text{g/kg/day}$ [53]; DI_{air} là liều hấp thụ hằng ngày ($\text{ng kg}^{-1} \text{ ngày}^{-1}$); EF là tần suất phơi nhiễm (ngày năm^{-1} , 365); ED là thời gian phơi nhiễm (năm). ED được đặt ở giá trị 7,0 đối với trẻ em và 34,5 đối với người lớn. AT là tuổi thọ trung bình (70 năm, khoảng 25.550 ngày).

Hai chất BPA và 4-NP được cho là gây rủi ro cao đối với sức khỏe con người nếu giá trị HQ > 1 và ngược lại. Chỉ số nguy hại (HI) là thước đo đánh giá rủi ro tích lũy của BPA và 4NP đến sức khỏe con người theo công thức:

$$HI = \sum HQ_i$$

BPA và 4-NP được cho là không gây rủi ro đối với sức khỏe con người nếu giá trị HI < 1 và ngược lại [51]

Kết quả đánh giá rủi ro đối với sức khỏe con người của BPA và 4-NP dựa trên mức độ phơi nhiễm hàng ngày đối người lớn (NL) và trẻ em (TE). Được thể hiện trong bảng dưới đây.

Bảng 3.1. Chỉ số nguy hại (HQ) và chỉ số rủi ro (HI) đối với sức khỏe con người của BPA và 4-NP trong bụi PM_{2.5}

TT	Tên chất	RfD	C _{air} (ng m^{-3})	DI _{air} ($\text{ng kg}^{-1} \text{ ngày}^{-1}$)		CDI ($\text{ng kg}^{-1} \text{ ngày}^{-1}$)		HQ	
				PM _{2.5}		PM _{2.5}		PM _{2.5}	
				NL	TE	NL	TE	NL	TE
1	Bisphenol A (BPA)	$50 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ ngày}^{-1}$	Nhỏ nhất	0,06	0,15	0,03	0,01	5,81E-07	3,0E-07
			Lớn nhất	1,05	2,64	0,52	0,26	1,03E-05	5,3E-06
			Trung vị	0,19	0,48	0,09	0,05	1,89E-06	9,7E-07
2	4-nitrophenol (4-NP)	$8 \mu\text{g kg}^{-1}$	Nhỏ nhất	0,25	0,63	0,12	0,06	1,54E-05	7,9E-06
			Lớn nhất	1,96	4,94	0,96	0,49	1,21E-04	6,2E-05

		ngày ⁻¹	Trung vị	0,82	2,08	0,41	0,21	5,08E-05	2,6E-05
HI				Người lớn			Trẻ em		
Nhỏ nhất				1,6E-05			0,82E-05		
Lớn nhất				1,31E-04			0,67E-04		
Trung vị				5,3E-05			2,7E-05		

Rủi ro của bisphenol A và 4-nitrophenol trong PM_{2.5} đối với sức khỏe con người thông qua con đường hít thở được đánh giá đối với hai nhóm đối tượng là trẻ em và người lớn. Liều lượng hấp thụ hằng ngày cao nhất của từng chất của BPA ở người lớn và trẻ em lần lượt là 1,05 ng/kg/ngày và 2,64 ng/kg/ngày, trong khi đó DI_{air} của 4-NP đối với người lớn và trẻ em lần lượt là 1,96 ng/kg/ngày và 4,94 ng/kg/ngày. Liều lượng hấp thụ hằng ngày của 4-NP cao hơn so với BPA được quan sát đối với hai đối tượng trẻ em và người lớn do nồng độ cao của 4-NP trong bụi PM_{2.5}.

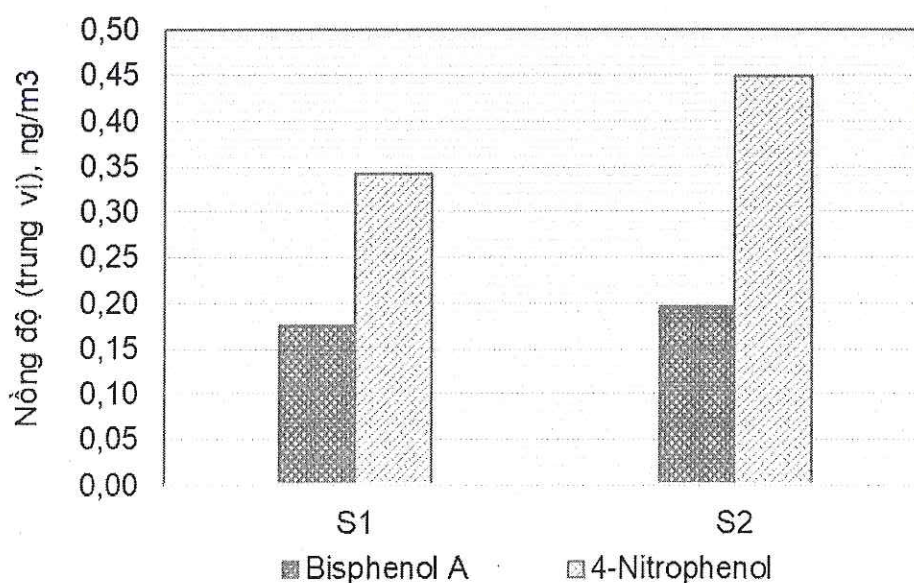
Trung bình, trẻ em phơi nhiễm với hóa chất cao hơn khoảng 2,5 lần so với người lớn trên 1 kg trọng lượng cơ thể. Khi xem xét mức phơi nhiễm tối đa (ở nồng độ cao nhất), chỉ số rủi ro HQ của BPA đối với người lớn và trẻ em luôn thấp hơn 1.03E-05 và 5.3E-06; tương tự đối với 4-NP giá trị HQ đối với người lớn và trẻ em lần lượt thấp hơn 1.21E-04 và 6.2E-05. Rủi ro của BPA và 4-NP trong bụi PM_{2.5} đối với trẻ em nhỏ hơn so với người lớn do chúng có tỷ lệ hít phải trên trọng lượng cơ thể nhỏ. Chỉ số nguy hại HI (đánh giá rủi ro tích lũy của BPA và 4-NP) ở nồng độ phơi nhiễm tối đa đối với trẻ em và người lớn thấp hơn 6,73E-5 và 1,31E-4 cho thấy rủi ro tích lũy từ việc tiếp xúc với BPA và 4-NP trong bụi PM_{2.5} được coi là chưa có tác động xấu nào đối với sức khỏe con người tại 2 vị trí nghiên cứu.

Tuy nhiên, vì số lượng các chất gây rối loạn nội tiết được nghiên cứu còn hạn chế (2 chất) và còn nhiều các nhóm chất gây rối loạn nội tiết khác tồn tại trong bụi PM_{2.5} do đó việc tiếp xúc lâu dài với các chất này có thể gây rủi ro đối với sức khỏe con người. Do đó, trong tương lai cần thực hiện nghiên cứu chuyên sâu, trên phạm vi rộng với số lượng lớn chất gây rối loạn nội tiết trong bụi PM_{2.5} tại Hà Nội nhằm đánh giá được toàn diện tác động tổng hợp của các hóa chất gây rối loạn nội tiết đối với sức khỏe con người.

3.2. Kết quả phân tích BPA và 4-NP trong bụi tổng SPM

3.2.1. BPA và 4-NP trong bụi SPM tại 2 khu vực nghiên cứu

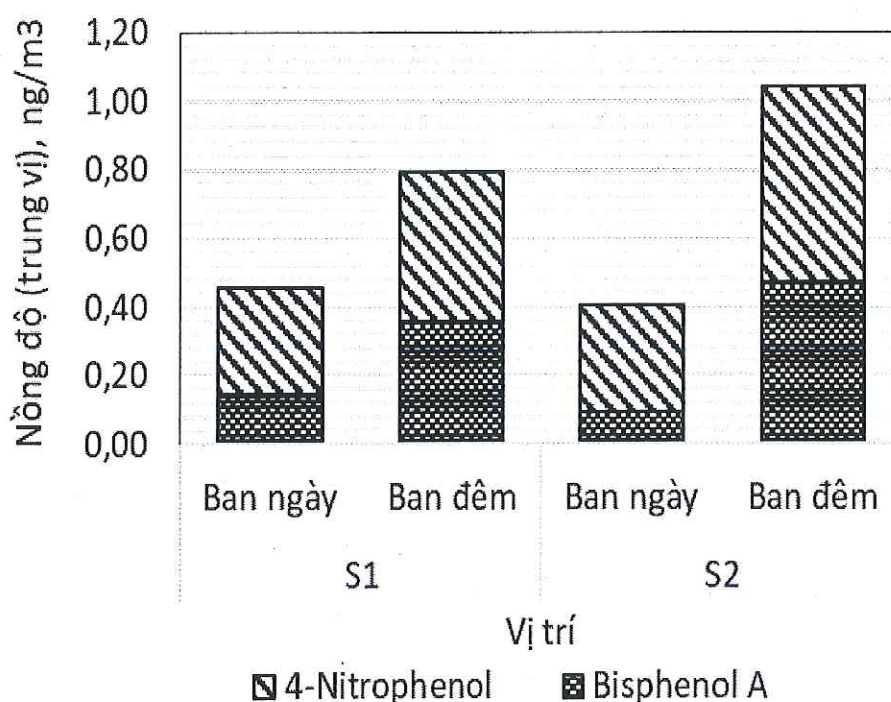
Bisphenol A và 4-NP được phát hiện lần lượt trong 100% (28/28 mẫu) và 85,7% (24/28 mẫu) mẫu bụi SPM với tổng nồng độ dao động trong khoảng từ 0,01 đến 1,58 ng/m³ (trung vị 0,61 ng/m³). Nồng độ (trung vị) của BPA và 4-NP không có sự khác biệt lớn ở hai vị trí, tuy nhiên nồng độ (trung vị) của 4-NP trong SPM cao hơn 1,9 lần và 2,3 lần so với BPA ở S1 và S2 (Hình 3.6). Nồng độ trung bình của BPA trong SPM tại nghiên cứu này (0,28 ng/m³) thấp hơn lần lượt 5 lần, 2,6 lần và 2,9 lần so với BPA phát hiện trong bụi SPM tại Rome, Ý (1,4 ng/m³) [54], tại Cordoba, Argentina (0,74 ng/m³) [55] và tại Hồng Kông, Trung Quốc (0,82 ng/m³) [56]. Tuy nhiên, giá trị trung bình của BPA phát hiện trong nghiên cứu cao hơn lần lượt 2 lần và 1,6 lần so với BPA trong bụi khu vực đô thị và công nghiệp tại Minneapolis, Mỹ (0,137 ng/m³) [57] và trong khu vực đô thị tại Auckland, New Zealand (0,17 ng/m³) [47].



Hình 3.6. Nồng độ (trung vị) của bisphenol A và 4-NP tại hai vị trí S1 và S2

Tổng nồng độ (trung vị) của bisphenol A và 4-NP vào ban ngày tại S1 (0,45 ng/m³) và S2 (0,41 ng/m³) vào ban ngày là tương đương nhau (Hình 3.7). Tuy nhiên, tổng nồng độ của 2 chất này vào ban đêm tại S2 (1,04 ng/m³) cao hơn 1,3 lần so với tại S1 (0,79 ng/m³). Khi xem xét đến sự biến thiên về

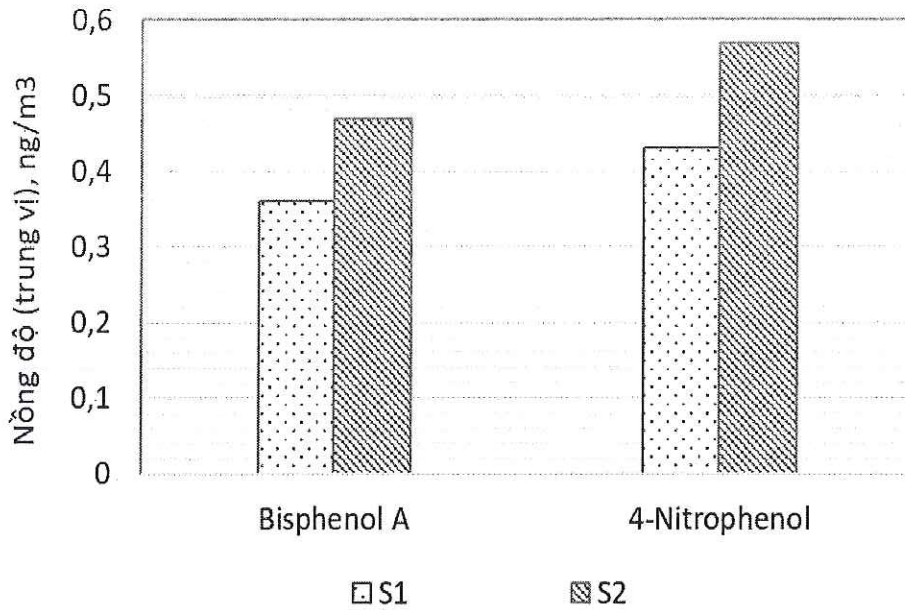
nồng độ của BPA và 4-NP trong bụi SPM vào ban ngày và ban đêm thấy rằng nồng độ BPA và 4-NP thấp hơn vào ban ngày so với ban đêm ở cả hai vị trí (Hình 3.7). Nguyên nhân của sự khác biệt này khó có thể xác định được tại do số lượng mẫu thu thập chưa đủ lớn. Vì vậy cần thực hiện các nghiên cứu chuyên sâu hơn về sự hiện diện của các nhóm này trong không khí tại khu vực nghiên cứu trong tương lai để làm rõ hơn về sự biến đổi này.



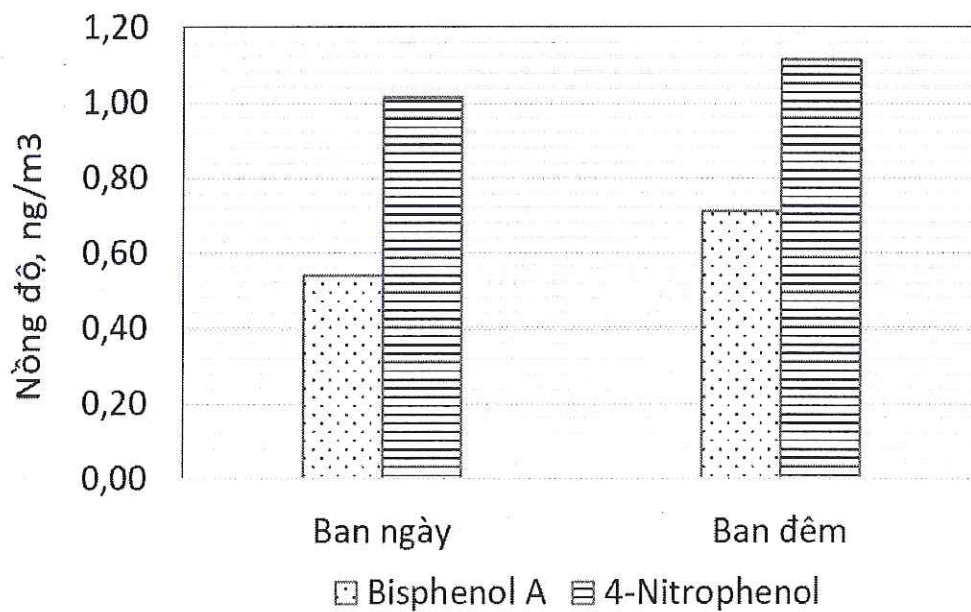
Hình 3.7. Tổng nồng độ (trung vị) của bisphenol A và 4-NP vào ban ngày và ban đêm tại vị trí S1 và S2

BPA được phát hiện trong 100% mẫu thu thập, tuy nhiên 4-NP được phát hiện lần lượt trong 11 và 13 mẫu thu thập, chiếm 78,5% và 93% mẫu thu thập vào ban ngày và ban đêm. Nồng độ (trung vị) của bis phenol-A và 4-NP vào ban đêm cao hơn lần lượt 3,0 lần và 1,46 lần so với ban ngày.

Nồng độ (trung vị) cao nhất của BPA và 4-NP tại S2 cao hơn 1,3 lần so với S1 (Hình 3.8). Nồng độ cao nhất của BPA vào ban đêm ($0,71 \text{ ng/m}^3$) cao hơn 1,3 lần so với ban ngày ($0,54 \text{ ng/m}^3$), tuy nhiên, không có sự khác biệt lớn về nồng độ của 4-NP vào ban ngày và ban đêm (Hình 3.9). Nitrophenol là chất gây ô nhiễm phổ biến trong khí quyển, có ở dạng khí và bụi và 2-nitrophenol và 4-NP là các thành phần chính của nhóm nitrophenol trong khí quyển và được EPA đưa vào danh mục các chất ô nhiễm nguy hại ưu tiên.



Hình 3.8. Nồng độ (trung vị) cao nhất của BPA và 4-NP tại S1 và S2



Hình 3.9. Nồng độ cao nhất của BPA và 4-NP tại S1 và S2

Nồng độ cao nhất của 4-NP tại nghiên cứu này ($1,11 \text{ ng/m}^3$) thấp hơn 5,9 lần, 6,4 lần và 3,7 lần 4-NP phát hiện được trong bụi không khí tại Bắc Kinh, Trung Quốc ($6,55 \text{ ng/m}^3$) [58], tại TROPOS, Đức ($7,09 \text{ ng/m}^3$) và tại Melpitz, Đức ($4,09 \text{ ng/m}^3$) [59]. Tuy nhiên nồng độ cao nhất của 4-NP phát hiện tại nghiên cứu này tương đương với nồng độ cao nhất của 4-NP phát hiện trong bụi không khí tại Mainz, Đức ($1,27 \text{ ng/m}^3$) [60].

3.1.2. Đánh giá rủi ro của bisphenol A và 4-nitrophenol trong bụi tổng đối với sức khỏe con người

Tương tự như đối với $PM_{2.5}$, rủi ro đối với sức khỏe con người của BPA và 4-NP được phát hiện trong bụi tổng được đánh giá dựa trên mức độ phơi nhiễm hàng ngày đối người lớn (NL) và trẻ em (TE). Kết quả tính toán liều lượng hấp thụ hàng ngày, lượng hấp thụ hằng ngày mãn tính (CDI), chỉ số nguy hại (HQ) và chỉ số rủi ro (HI) của người lớn và trẻ em đối với phơi nhiễm BPA và 4-NP được thể hiện trong bảng dưới đây.

Bảng 3.2. Chỉ số nguy hại (HQ) và chỉ số rủi ro (HI) đối với sức khỏe con người của BPA và 4-NP trong bụi tổng SPM

TT	Tên chất	RfD	C _{air} (ng m ⁻³)	DI _{air} (ng kg ⁻¹ ngày ⁻¹)		CDI (ng kg ⁻¹ ngày ⁻¹)		HQ	
				SPM		SPM		SPM	
				NL	TE	NL	TE	NL	TE
1	Bisphenol A (BPA)	50µg kg ⁻¹ ngày ⁻¹	Nhỏ nhất	0,00	0,01	0,00	0,00	1,69E-07	8,6E-08
			Lớn nhất	0,19	0,48	0,09	0,05	1,87E-06	9,6E-07
			Trung vị	0,05	0,12	0,02	0,01	4,59E-07	2,4E-07
2	4-nitrophenol (4-NP)	8 µg kg ⁻¹ ngày ⁻¹	Nhỏ nhất	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00E+00	0,0E+00
			Lớn nhất	0,30	0,75	0,15	0,07	1,83E-05	9,4E-06
			Trung vị	0,09	0,23	0,05	0,02	5,73E-06	2,9E-06
HI					Người lớn		Trẻ em		
Nhỏ nhất					1,69E-07		8,6E-08		
Lớn nhất					2,02E-05		1,0E-05		
Trung vị					6,19E-06		3,2E-06		

Rủi ro của bisphenol A và 4-nitrophenol trong $PM_{2.5}$ đối với sức khỏe con người thông qua con đường hít thở được đánh giá đối với hai nhóm đối tượng là trẻ em và người lớn. Liều lượng hấp thụ hằng ngày cao nhất (DI_{air}) của BPA ở người lớn và trẻ em lần lượt là 0,19 ng/kg/ngày và 0,48

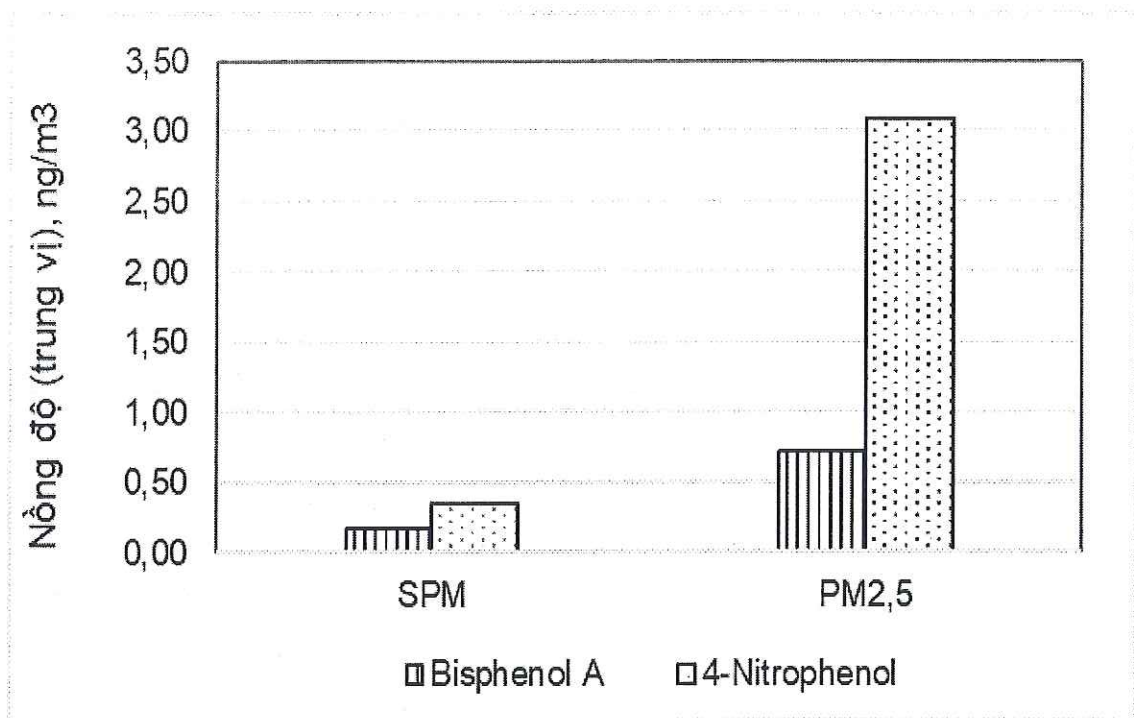
ng/kg/ngày, trong khi đó DI_{air} của 4-NP đối với người lớn và trẻ em lần lượt là 0,30 ng/kg/ngày và 0,75 ng/kg/ngày. Liều lượng hấp thụ hàng ngày của 4-NP cao hơn so với BPA được quan sát đối với hai đối tượng trẻ em và người lớn do nồng độ cao của 4-NP trong bụi SPM.

Chỉ số rủi ro HQ lớn nhất của BPA đối với người lớn và trẻ em lần lượt là 1,87E-06 và 9,6E-07. Tương tự đối với 4-NP với giá trị HQ đối với người lớn và trẻ em luôn thấp hơn 1,83E-05 và 9,4E-06. Chỉ số nguy hại HI (đánh giá rủi ro tích lũy của BPA và 4-NP) ở nồng độ phơi nhiễm tối đa đối với trẻ em và người lớn thấp hơn 1,0E-05 và 2,02E-05 cho thấy rủi ro tích lũy từ việc tiếp xúc với BPA và 4-NP trong bụi SPM được coi là chưa có tác động xấu nào đối với sức khỏe con người tại 2 vị trí nghiên cứu.

3.3. Mối tương quan giữa nồng độ BPA và 4-NP trong bụi PM_{2.5} và bụi tổng SPM

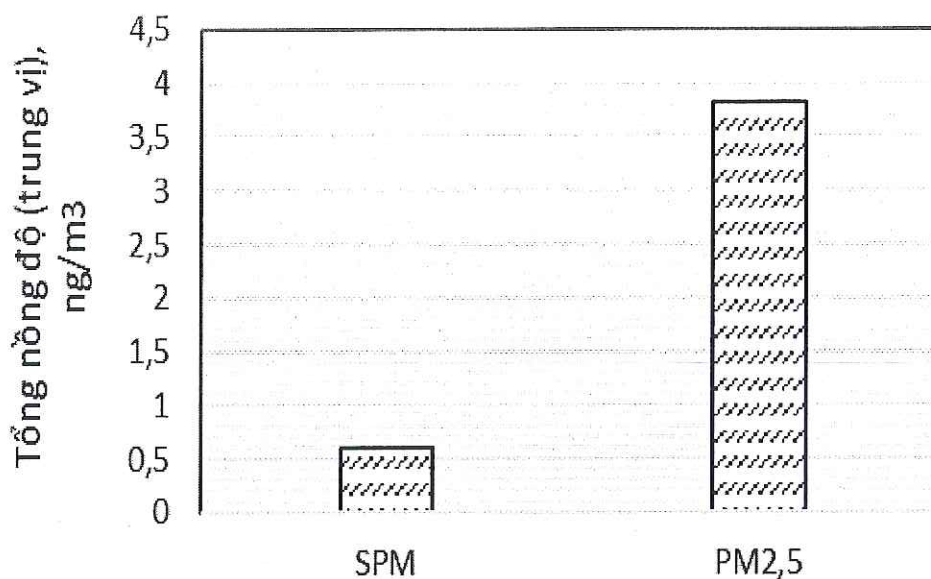
3.3.1. BPA và 4-NP trong bụi PM_{2.5} và bụi tổng SPM tại 2 khu vực nghiên cứu

Bisphenol A được phát hiện trong 100% và 96,4% mẫu bụi SPM và PM_{2.5}, trong khi đó xu hướng ngược lại được quan sát đối với 4-NP (100% mẫu bụi PM_{2.5} và 85,7% mẫu bụi SPM). Nồng độ (trung vị) của BPA và 4-NP phát hiện trong PM_{2.5} lần lượt cao hơn 4,1 và 8,9 lần so với SPM (Hình 3.10). Tổng nồng độ hai nhóm chất này trong bụi PM_{2.5} (dao động từ 2,08 đến 7,94 ng/m³, trung vị 3,81 ng/m³) cao hơn so với SPM (0,01 đến 1,58 ng/m³, , trung vị 0,6 ng/m³) (Hình 3.11) cho thấy nguy cơ gây rủi ro cao đối với sức khỏe con người của BPA và 4-NP do bụi PM_{2.5} có thể xâm nhập sâu vào phổi, là nguyên nhân gây nên các bệnh liên quan đến hệ hô hấp.



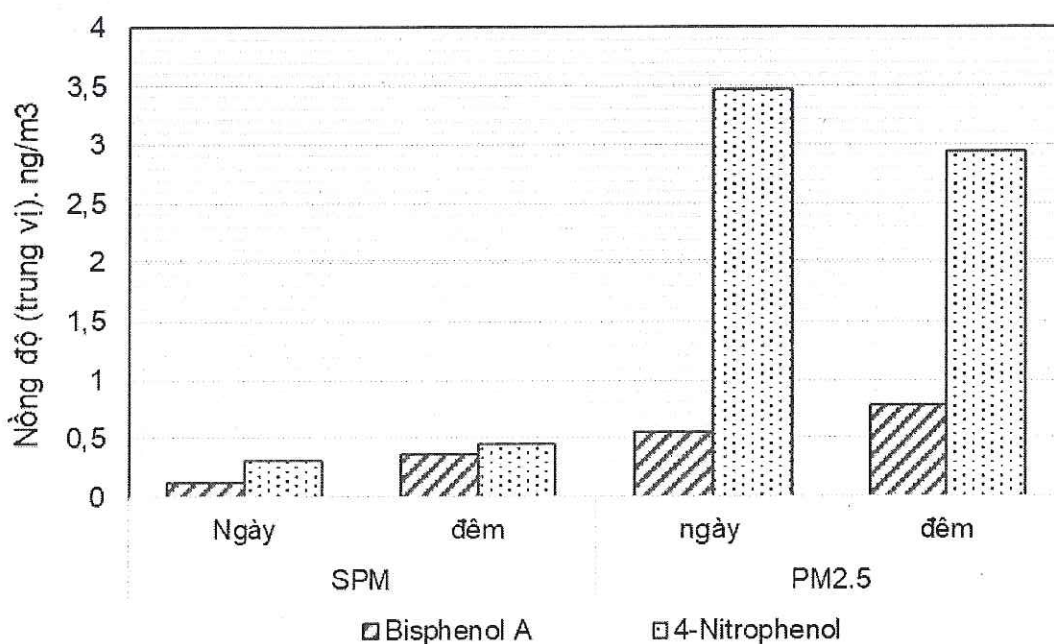
Hình 3.10. Nồng độ trung vị của BPA và 4-NP trong PM_{2.5} và SPM

Nồng độ cao nhất của BPA (3,92 ng/m³) trong PM_{2.5} được quan sát vào ban đêm của ngày lấy mẫu thứ 7 tại S1, trong khi nồng độ cao nhất của BPA (0,71 ng/m³) trong SPM được nhận thấy vào ban đêm của ngày lấy mẫu thứ 5 tại S1 và S2. Nồng độ cao nhất của 4-NP trong PM_{2.5} được phát hiện vào ban ngày của ngày lấy mẫu thứ 3 đến thứ 5 tại S1 với nồng độ lần lượt là 7,34 92 ng/m³, 6,36 92 ng/m³ và 6,21 92 ng/m³, trong khi đó nồng độ cao nhất của 4-NP trong SPM được phát hiện vào ban đêm (1,11 ng/m³) và ban ngày (1,02 ng/m³) của ngày lấy mẫu thứ 3 và thứ 4 tại S2. Xác định xu hướng biến thiên về nồng độ và nguồn gốc của các nhóm chất này vào ban ngày và ban đêm tại nghiên cứu này chưa thực hiện được do số lượng mẫu thu thập còn hạn chế. Vì vậy, cần thực hiện nghiên cứu chuyên sâu trong tương lai nhằm đánh giá nguồn gốc cũng như tác động của BPA và 4-NP đối với sức khỏe con người.



Hình 3.11. Tổng nồng độ (trung vị) của BPA và 4-NP trong PM_{2.5} và SPM

3.3.2. Sự biến thiên của BPA và 4-NP trong bụi PM_{2.5} và bụi tổng SPM theo mùa tại 2 khu vực nghiên cứu

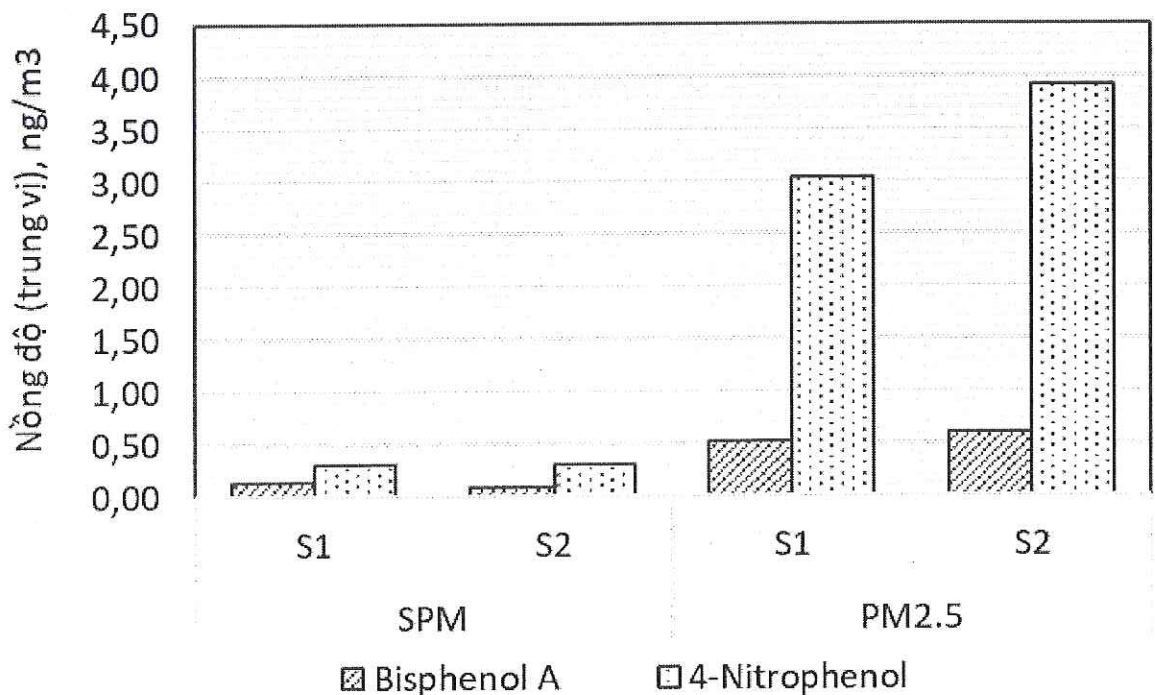


Hình 3.12. Nồng độ (trung vị) của BPA và 4-NP trong PM_{2.5} và SPM vào ban ngày và ban đêm

Nồng độ trung vị của BPA và 4-NP trong PM_{2.5} và SPM được thể hiện qua hình 3.12. Nồng độ trung vị của 4-NP trong SPM và PM_{2.5} vào ban ngày và ban đêm đều cao hơn BPA, đặc biệt nồng độ trung vị của 4-NP cao nhất

được phát hiện trong $PM_{2.5}$ vào ban ngày ($3,46 \text{ ng/m}^3$), cao hơn 1,17 lần so với nồng độ phát hiện vào ban đêm ($2,94 \text{ ng/m}^3$). BPA và 4-NP trong SPM phát hiện vào ban ngày thấp hơn so với ban đêm tuy nhiên đều ở ngưỡng nồng độ thấp ($<0,45 \text{ ng/m}^3$).

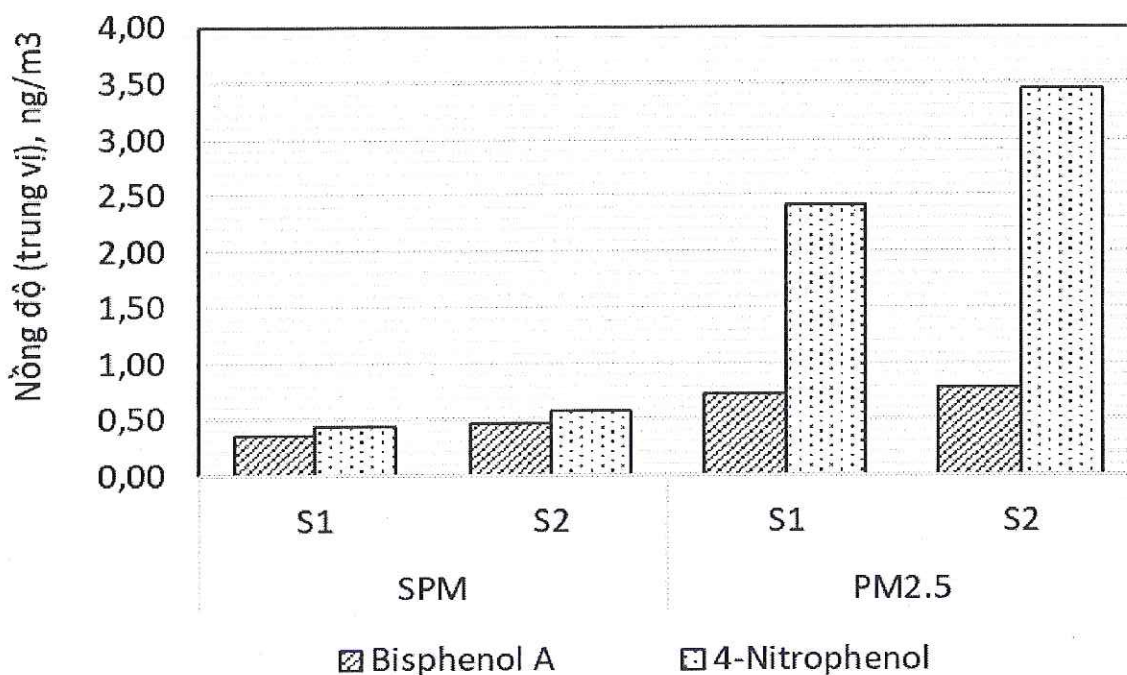
Nồng độ trung vị của BPA và 4-NP trong $PM_{2.5}$ và SPM vào ban ngày và ban đêm được thể hiện qua hình 3.13 và hình 3.14. Nồng độ (trung vị) của BPA trong SPM vào ban ngày tại S1 ($0,14 \text{ ng/m}^3$) nhỏ hơn 2,5 lần so với ban đêm tại cùng địa điểm ($0,36 \text{ ng/m}^3$), trong khi đó nồng độ của 4-NP trong SPM vào ban ngày ($0,31 \text{ ng/m}^3$) và ban đêm ($0,43 \text{ ng/m}^3$) không có sự chênh lệch lớn. Tuy nhiên, sự biến đổi về nồng độ của SPM tại S2 là tương đối rõ rệt, với nồng độ của BPA và 4-NP vào ban đêm lần lượt cao hơn 5 lần và 1,8 lần so với ban ngày. Sự chênh lệch về nồng độ của 4-NP trong $PM_{2.5}$ vào ban ngày ($3,03 \text{ ng/m}^3$ tại S1 và $3,91 \text{ ng/m}^3$ tại S2) và ban đêm ($2,40 \text{ ng/m}^3$ tại S1 và $3,45 \text{ ng/m}^3$ tại S2) tại S1 và S2 là không rõ rệt, đồng thời quan sát tương tự đối với bisphenol A.



Hình 3.13. Nồng độ (trung vị) của BPA và 4-NP trong $PM_{2.5}$ và SPM vào ban ngày tại hai vị trí

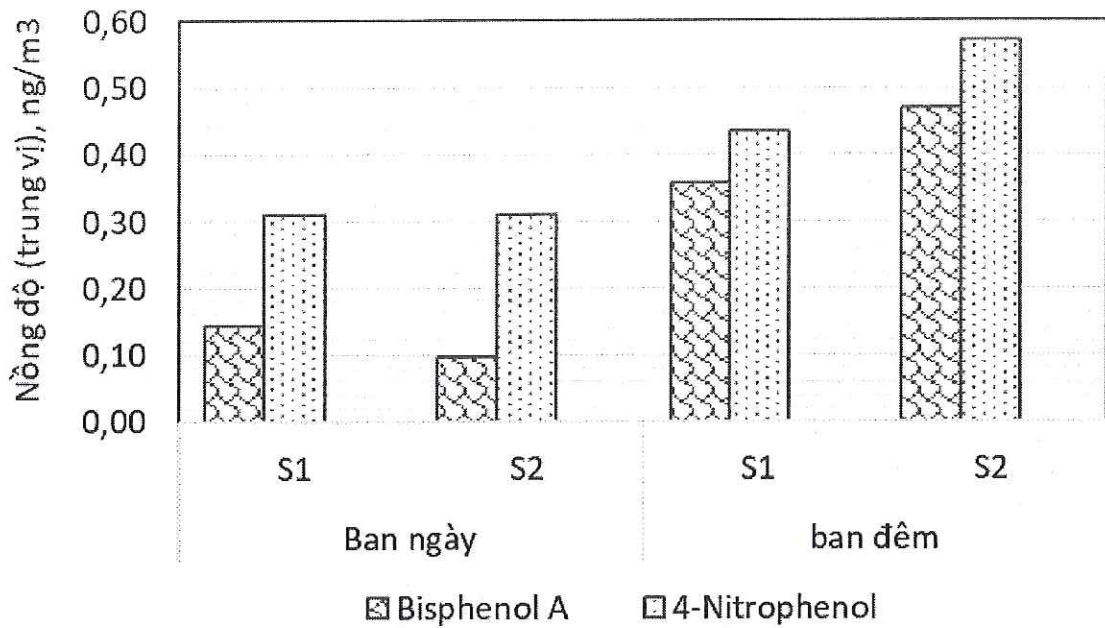
So sánh nồng độ trung vị của bisphenol A và 4-nitrophenol trong SPM vào ban ngày và ban đêm tại hai địa điểm nghiên cứu (hình 3.15) cho thấy

chúng đều được phát hiện ở ngưỡng thấp ($<0,57 \text{ ng/m}^3$) và không thấy sự biến thiên rõ rệt về nồng độ BPA và 4-NP tại hai vị trí S1 và S2 mặc dù nồng độ những nhóm chất này vào ban đêm cao hơn một chút so với ban ngày. Nồng độ thấp nhất ($0,1 \text{ ng/m}^3$ và $0,14 \text{ ng/m}^3$) đối với BPA vào ban ngày tại S2 và S1 trong khi nồng độ cao nhất $0,57 \text{ ng/m}^3$ và $0,47 \text{ ng/m}^3$ được quan sát đối với 4-NP và BPA tại S2.

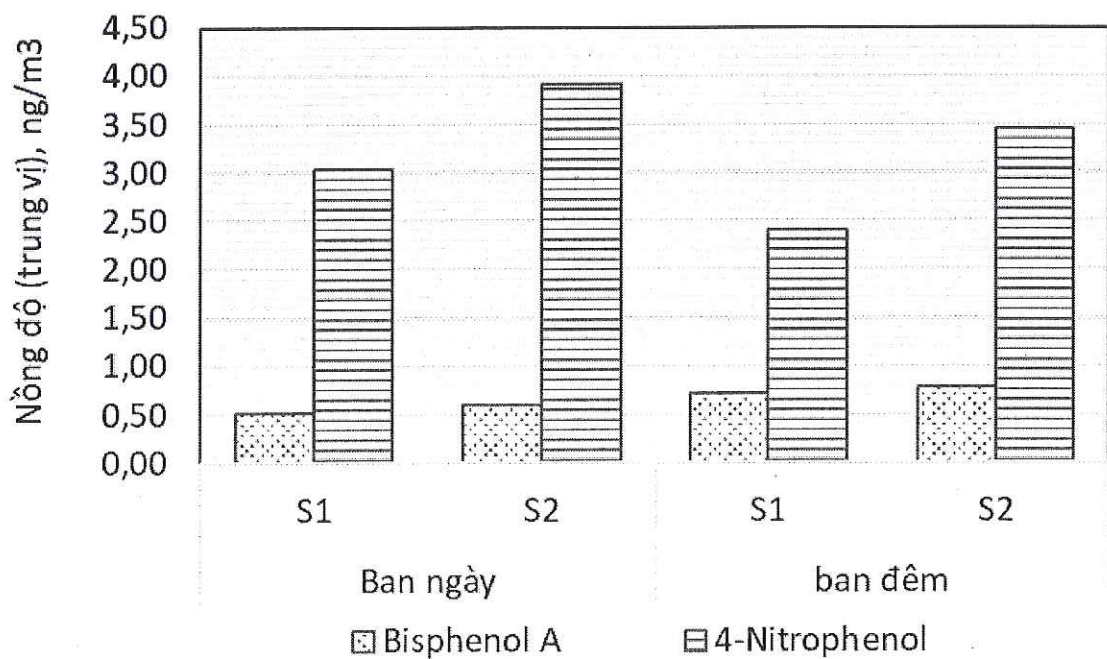


Hình 3.14. Nồng độ (trung vị) của BPA và 4-NP trong $\text{PM}_{2.5}$ và SPM vào ban đêm tại hai vị trí

Hình 3.16 biểu diễn nồng độ trung vị của bisphenol A và 4-nitrophenol trong $\text{PM}_{2.5}$ vào ban ngày và ban đêm tại hai khu vực nghiên cứu cho thấy 4-NP có nồng độ vượt trội so với BPA với hàm lượng cao nhất được phát hiện tại S2 vào ban ngày ($3,91 \text{ ng/m}^3$), tiếp đến là $3,45 \text{ ng/m}^3$ (S2, ban đêm) và $3,03 \text{ ng/m}^3$ (S1, ban ngày). Hàm lượng 4-NP vào ban ngày và ban đêm tại hai vị trí cao hơn 3,3 lần so với BPA và sự chênh lệch lớn nhất được quan sát tại S2 vào ban ngày (6,5 lần). Khác với 4-NP có sự dao động lớn về hàm lượng phát hiện tại các vị trí vào các thời điểm thu mẫu khác nhau, nồng độ trung vị của BPA không có sự biến thiên lớn giữa các vị trí và giữa ban ngày và ban đêm với khoảng nồng độ dao động từ $0,51 \text{ ng/m}^3$ đến $0,79 \text{ ng/m}^3$.



Hình 3.15. Nồng độ (trung vị) của BPA và 4-NP trong SPM vào ban ngày và ban đêm tại 2 vị trí



Hình 3.16. Nồng độ (trung vị) của BPA và 4-NP trong PM_{2.5} vào ban ngày và ban đêm tại hai vị trí

Tuy nhiên, để xác định được sự khác nhau về nồng độ phát hiện, sự xuất hiện của hai nhóm chất này giữa ban ngày và ban đêm, giữa vị trí S1 và S2 cần phải thực hiện nghiên cứu chuyên sâu trong tương lai; đồng thời mở rộng thêm phạm vi và tăng tần suất nghiên cứu nhằm xác định được chính xác

nguồn phát tán của BPA và 4-NP cũng như đánh giá tổng thể độc tính của các nhóm chất này đối với sức khỏe người dân khu vực nghiên cứu.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết quả nghiên cứu bước đầu xác định được hàm lượng, sự phân bố và rủi ro đối với sức khỏe của BPA và 4-NP trong bụi $PM_{2.5}$ và SPM thu thập tại nội đô thành phố Hà Nội. Bisphenol A và 4-NP được phát hiện lần lượt trong 96,4% (27/28 mẫu) và 100% mẫu bụi $PM_{2.5}$, trong khi đó BPA và 4-NP được phát hiện lần lượt trong 100% và 85,7% (24/28 mẫu) mẫu bụi SPM. Nồng độ (trung vị) của 4-NP trong $PM_{2.5}$ cao hơn 4,3 lần so với BPA, trong khi đó giá trị này đối với BPA và 4-NP trong SPM không có sự khác biệt lớn ở hai vị trí. BPA phát hiện trong $PM_{2.5}$ vào ban đêm cao hơn so với ban ngày, trong khi đó xu hướng ngược lại được quan sát đối với 4-NP ở cả hai vị trí nghiên cứu. Tuy nhiên, nồng độ (trung vị) của bis phenol-A và 4-NP trong SPM phát hiện vào ban đêm lần lượt cao hơn 3,0 lần và 1,46 lần so với ban ngày. Chỉ rủi ro tích lũy HI của BPA và 4-NP ở nồng độ phơi nhiễm cao nhất đối với trẻ em và người lớn đều nhỏ hơn 1 cho thấy việc tiếp xúc với BPA và 4-NP trong bụi $PM_{2.5}$ chưa gây tác động xấu đối với sức khỏe con người tại 2 địa điểm nghiên cứu. Tuy nhiên, cần thực hiện nghiên cứu chuyên sâu trong tương lai về hiện trạng ô nhiễm các chất gây rối loạn nội tiết trong bụi $PM_{2.5}$ (với sự gia tăng về số lượng chất nghiên cứu, trên phạm vi rộng (khu vực dân cư đô thị, nông nghiệp, công nghiệp) cùng chương trình lấy mẫu được thiết kế theo không gian và thời gian) nhằm đánh giá được tổng thể hiện trạng ô nhiễm, xác định nguồn gốc của chúng trong bụi $PM_{2.5}$ cũng như tác động tổng hợp của chúng đối với sức khỏe con người.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kappos, A.D., et al., *Health effects of particles in ambient air*. Int J Hyg Environ Health, 2004. 207(4): p. 399-407.
2. Fontal, M., et al., *Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles*. J Chromatogr A, 2015. 1404: p. 28-38.
3. Mesquita, S.R., et al., *Differential embryotoxicity of the organic pollutants in rural and urban air particles*. Environmental Pollution, 2015. 206: p. 535-542.
4. Růžicková, J., et al., *Phthalates in PM_{2.5} airborne particles in the Moravian-Silesian Region, Czech Republic*. Perspectives in Science, 2016. 7: p. 178-183.
5. Raaschou-Nielsen, O., et al., *Lung cancer incidence and long-term exposure to air pollution from traffic*. Environ Health Perspect, 2011. 119(6): p. 860-5.
6. Topinka, J., et al., *Day-to-day variability of toxic events induced by organic compounds bound to size segregated atmospheric aerosol*. Environmental Pollution, 2015. 202: p. 135-145.
7. Sulong, N.A., et al., *Source apportionment and health risk assessment among specific age groups during haze and non-haze episodes in Kuala Lumpur, Malaysia*. Science of The Total Environment, 2017. 601-602: p. 556-570.
8. Amil, N., et al., *Seasonal variability of PM 2.5 composition and sources in the Klang Valley urban-industrial environment*. 2016. 16(8): p. 5357-5381.
9. Hassan, H., et al., *Chemical characterization and sources identification of PM_{2.5} in a tropical urban city during non-hazy conditions*. Urban Climate, 2021. 39: p. 100953.
10. Jena, S., A. Perwez, and G. Singh, *Trace element characterization of fine particulate matter and assessment of associated health risk in*

mining area, transportation routes and institutional area of Dhanbad, India. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019. 41(6): p. 2731-2747.

11. Alias, N.F., et al., *Characteristics, Emission Sources, and Risk Factors of Heavy Metals in PM_{2.5} from Southern Malaysia*. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020. 4(8): p. 1309-1323.
12. Cohen, D.D., et al., *Characterisation and source apportionment of fine particulate sources at Hanoi from 2001 to 2008*. *Atmospheric Environment*, 2010. 44(3): p. 320-328.
13. Hai, C.D. and N.T. Kim Oanh, *Effects of local, regional meteorology and emission sources on mass and compositions of particulate matter in Hanoi*. *Atmospheric Environment*, 2013. 78: p. 105-112.
14. Thoene, M., et al., *The state of bisphenol research in the lesser developed countries of the EU: a mini-review*. *Toxicology Research*, 2018. 7(3): p. 371-380.
15. Kumar, A., et al., *Bisphenol A in canned soft drinks, plastic-bottled water, and household water tank from Punjab, India*. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2023. 9: p. 100205.
16. Eichenbaum, G., et al., *Assessment of the genotoxic and carcinogenic risks of p-nitrophenol when it is present as an impurity in a drug product*. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2009. 55(1): p. 33-42.
17. Chen, Q., et al., *Seasonal characteristics and health risks of PM_{2.5}-bound organic pollutants in industrial and urban areas of a China megacity*. *Journal of Environmental Management*, 2019. 245: p. 273-281.
18. Jin, X.L., et al., *Simultaneous determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in Guanting Reservoir using gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring*. *J Environ Sci (China)*, 2004. 16(5): p. 825-8.

19. Lê Thị Hương, P.T.B., Phạm Thị Toan, Nguyễn Bích Hạnh, Nguyễn Thị Hà, Trần Thị Thu Thảo, Nguyễn Trường Phú, *Xác định bisphenol A trong nước, đất bằng phương pháp sắc ký khối phổ*. Tạp chí khoa học và công nghệ nông nghiệp Việt Nam, 2021. 08(129): p. 111-118.
20. Chi, N.D.T., et al., *Characterizing the Spatio-Temporal Variation of Pm2. 5-Bound Paks in Urban Ho Chi Minh City, Vietnam: A Whole Year Measurement Campaign*.
21. Kalaimurugan, D., et al., *Novel strategy for biodegradation of 4-nitrophenol by the immobilized cells of Pseudomonas sp. YPS3 with Acacia gum*. Saudi Journal of Biological Sciences, 2021. 28(1): p. 833-839.
22. Yadav, G. and M. Ahmaruzzaman, *Recent development of novel nanocomposites for photocatalysis mediated remediation of phenolic derivatives: A comprehensive review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023. 127: p. 18-35.
23. El-Tantawy, A.I., et al., *Silver nanoparticles-based thioureidophosphonate composites: Synthesis approach and their exploitation in 4-nitrophenol reduction*. Surfaces and Interfaces, 2023. 40: p. 103006.
24. Sahu, K., J. Singh, and S. Mohapatra, *Catalytic reduction of 4-nitrophenol and photocatalytic degradation of organic pollutants in water by copper oxide nanosheets*. Optical Materials, 2019. 93: p. 58-69.
25. Bhushan, B., et al., *Kinetics of biodegradation of p-nitrophenol by different bacteria*. Biochem Biophys Res Commun, 2000. 274(3): p. 626-30.
26. Zhang, P., et al., *Recent advances in the natural products-based lead discovery for new agrochemicals*. Advanced Agrochem, 2023. 2(4): p. 324-339.

27. Nabil, B., et al., *Inorganic-organic-fabrics based polyester/cotton for catalytic reduction of 4-nitrophenol*. Journal of Molecular Structure, 2019. 1180: p. 523-531.
28. Sajjan, V.A., et al., *Nanomolar detection of 4-nitrophenol using Schiff-base phthalocyanine*. Microchemical Journal, 2021. 164: p. 105980.
29. Gadioli, A.O., et al., *Imidazolium-based ionic liquids as corrosion inhibitors for stainless steel in different corrosive media: An overview*. Journal of Materials Research and Technology, 2024. 29: p. 803-823.
30. Liu, H., et al., *Promotional effect of embedded Ni NPs in alginate-based carbon toward Pd NPs efficiency for high-concentration p-nitrophenol reduction*. International Journal of Biological Macromolecules, 2021. 173: p. 160-167.
31. Bisphenol, A.J.I.F.S.A.N.I.N., *current state of knowledge and future actions by WHO and FAO*. 2009(5).
32. Ohore, O.E. and S. Zhang, *Endocrine disrupting effects of bisphenol A exposure and recent advances on its removal by water treatment systems. A review*. Scientific African, 2019. 5: p. e00135.
33. Peteffi, G.P., et al., *Ecotoxicological risk assessment due to the presence of bisphenol A and caffeine in surface waters in the Sinos River Basin - Rio Grande do Sul - Brazil*. Braz J Biol, 2019. 79(4): p. 712.
34. Lehmler, H.J., et al., *Exposure to Bisphenol A, Bisphenol F, and Bisphenol S in U.S. Adults and Children: The National Health and Nutrition Examination Survey 2013-2014*. ACS Omega, 2018. 3(6): p. 6523-6532.
35. Szafran, B., et al., *Toxicological profile for nitrophenols*. 2023.
36. Duong, H.T., et al., *Target screening analysis of 970 semi-volatile organic compounds adsorbed on atmospheric particulate matter in Hanoi, Vietnam*. Chemosphere, 2019. 219: p. 784-795.

37. Techniquesb, A.P., *METHOD 8270D SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS)*. 1996.
38. Jinya, D., et al., *Development of a comprehensive analytical method for semi-volatile organic compounds in water samples by a combination of solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry database system*. 2011. 21(1): p. 35-48.
39. Kadokami, K., et al., *Development of a comprehensive analytical method for semi-volatile organic compounds in sediments by using an automated identification and quantification system with a GC-MS database*. 2012. 28(12): p. 1183-1189.
40. American Public Health Association, A.W.W.A., Water Environment Federation. Lipps WC, Braun-Howland EB, Baxter TE, eds., *1030C DATA QUALITY*. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 24th ed., Washington DC: APHA Press; 2023.
41. Yusà, V., C. Coscollà, and M. Millet, *New screening approach for risk assessment of pesticides in ambient air*. Atmospheric Environment, 2014. 96: p. 322-330.
42. Wang, X., et al., *Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and legacy and current pesticides in indoor environment in Australia – occurrence, sources and exposure risks*. Science of The Total Environment, 2019. 693: p. 133588.
43. Li, W., et al., *Compositions and Sources of Organic Aerosol in PM_{2.5} in Nanjing in China*. 2023. 14(6): p. 971.
44. Ren, Y., et al., *Evolution of aerosol chemistry in Beijing under strong influence of anthropogenic pollutants: Composition, sources, and secondary formation of fine particulate nitrated aromatic compounds*. Environmental Research, 2022. 204: p. 111982.
45. Vasiljevic, T. and T. Harner, *Bisphenol A and its analogues in outdoor and indoor air: Properties, sources and global levels*. Science of The Total Environment, 2021. 789: p. 148013.

46. Graziani, N.S., H. Carreras, and E. Wannaz, *Atmospheric levels of BPA associated with particulate matter in an urban environment*. Heliyon, 2019. 5(4): p. e01419.
47. Fu, P. and K. Kawamura, *Ubiquity of bisphenol A in the atmosphere*. Environmental Pollution, 2010. 158(10): p. 3138-3143.
48. Sangiorgi, G., et al., *Indoor airborne particle sources and semi-volatile partitioning effect of outdoor fine PM in offices*. Atmospheric Environment, 2013. 65: p. 205-214.
49. Vughs, D., et al., *Application of effect-directed analysis to identify mutagenic nitrogenous disinfection by-products of advanced oxidation drinking water treatment*. Environmental Science and Pollution Research, 2018. 25(5): p. 3951-3964.
50. USEPA, *Exposure Factors Handbook 2011 Edition (Final)*. 2011, United States Environmental Protection Agency Washington, DC, USA.
51. Anh, H.Q., et al., *A preliminary investigation of 942 organic micro-pollutants in the atmosphere in waste processing and urban areas, northern Vietnam: Levels, potential sources, and risk assessment*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019. 167: p. 354-364.
52. U.S. EPA. Exposure Factors Handbook (1997, F.R., U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC, EPA/600/P-95/002F a-c, 1997.
53. Seachrist, D.D., et al., *A review of the carcinogenic potential of bisphenol A*. Reprod Toxicol, 2016. 59: p. 167-82.
54. Cecinato, A., et al., *Nonylphenol and bisphenol a in ambient particulates: a preliminary approach in Italy*. 2017. 1(3).
55. Vasiljevic, T. and T. Harner, *Bisphenol A and its analogues in outdoor and indoor air: Properties, sources and global levels*. Sci Total Environ, 2021. 789: p. 148013.

56. Deng, W.-J., et al., *Phosphorus flame retardants and Bisphenol A in indoor dust and PM_{2.5} in kindergartens and primary schools in Hong Kong*. Environmental Pollution, 2018. 235: p. 365-371.
57. Ferrey, M.L., et al., *Pharmaceuticals and other anthropogenic chemicals in atmospheric particulates and precipitation*. Science of The Total Environment, 2018. 612: p. 1488-1497.
58. Wang, Z., et al., *Characterization of nitroaromatic compounds in atmospheric particulate matter from Beijing*. Atmospheric Environment, 2021. 246: p. 118046.
59. Teich, M., et al., *Contributions of nitrated aromatic compounds to the light absorption of water-soluble and particulate brown carbon in different atmospheric environments in Germany and China*. Atmos. Chem. Phys., 2017. 17(3): p. 1653-1672.
60. Kitanovski, Z., et al., *Composition and mass size distribution of nitrated and oxygenated aromatic compounds in ambient particulate matter from southern and central Europe – implications for the origin*. Atmos. Chem. Phys., 2020. 20(4): p. 2471-2487.

PHỤ LỤC

Kết quả phân tích BPA và 4-NP trong bụi PM_{2.5}

Vị trí, thời gian lấy mẫu		Chất	BPA (ng/m ³)	BPA (ng/mg)	4-NP (ng/m ³)	4-NP (ng/mg)	Tổng (ng/m ³)
S1	Day	Day 1	1.29	5.70	0.94	4.14	2.23
		Day 2	0.55	2.86	2.87	14.87	3.42
		Day 3	0.09	0.39	3.03	13.54	3.12
		Day 4	0.44	1.71	3.63	14.17	4.07
		Day 5	1.30	5.29	6.21	25.24	7.51
		Day 6	0.36	1.64	3.30	15.06	3.66
		Day 7	0.48	2.54	1.70	9.05	2.17
	Night	Night 1	1.12	7.89	2.05	14.40	3.17
		Night 2	0.72	3.71	2.96	15.28	3.68
		Night 3	0.25	1.11	2.31	10.31	2.56
		Night 4	0.58	2.53	3.15	13.74	3.74
		Night 6	0.79	3.24	2.40	9.91	3.19
		Night 6	0.30	1.39	1.78	8.30	2.08
		Night 7	3.92	20.01	3.16	16.13	7.08
S2	Day	Day 1	1.53	8.93	1.27	7.38	2.80
		Day 2	0.22	0.85	3.72	14.34	3.94
		Day 3	0.60	1.33	7.34	16.21	7.94
		Day 4	1.32	4.93	6.36	23.81	7.68
		Day 5	1.30	6.37	6.21	30.37	7.51
		Day 6	0.54	3.07	3.91	22.21	4.45
		Day 7	0.52	3.19	2.52	15.50	3.04
	Night	Night 1	0.44	2.30	3.45	18.14	3.89

		Night 2	1.11	3.32	4.07	12.13	5.18
		Night 3	0.79	3.07	4.24	16.57	5.02
		Night 4	0.57	2.09	3.88	14.17	4.45
		Night 6	0.79	3.67	2.40	11.22	3.19
		Night 6	0.99	5.29	2.92	15.65	3.91
		Night 7	1.91	10.46	2.70	14.76	4.61