

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

.....



TẠ THỦY NGUYÊN

**NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÁC
CHẤT Ô NHIỄM TRICLOSAN, TRICLOCARBAN,
PARABEN VÀ BISPHENOL TRONG MÔI TRƯỜNG
NƯỚC TẠI HÀ NỘI**

Chuyên ngành : Hóa phân tích

Mã số : 9440118

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội – 2026

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ -
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học: **PGS. TS. Trần Mạnh Trí**
TS. Đào Hải Yến

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Luận án đã được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án tiến sĩ, họp tại Học viện
Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
vào hồi giờ ...', ngày tháng năm 2025

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Các hóa chất như **Triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol** được sử dụng rộng rãi trong nhiều sản phẩm hàng ngày nhờ tính kháng khuẩn, kháng nấm và độ dẻo. Tuy nhiên, chúng là những chất **gây rối loạn nội tiết (EDCs)**, dễ phát tán và tích tụ trong môi trường, gây rủi ro cho sức khỏe con người và hệ sinh thái.

Để kiểm soát, nhiều quốc gia và Việt Nam đã ban hành các quy định về nồng độ cho phép và cấm sử dụng một số chất này. Mặc dù vậy, việc quản lý vẫn còn hạn chế do thiếu phương pháp phân tích, thiếu dữ liệu quan trắc toàn diện và sự hiểu biết của cộng đồng chưa đầy đủ.

Tại Hà Nội, ô nhiễm do các hợp chất trên tại các hồ, sông đang được rất nhiều nhà khoa học quan tâm. Với mục tiêu hiểu biết rõ hơn và giải quyết vấn đề này, đề tài luận án đã được thực hiện để nghiên cứu và đánh giá rủi ro của các chất ô nhiễm nói trên trong môi trường nước mặt tại Hà Nội, nhằm bổ sung thông tin và phương pháp phân tích cho công tác quản lý.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

- Xây dựng phương pháp phân tích chính xác, hiện đại các hợp chất TCS, TCC, nhóm paraben và bisphenol trong môi trường nước.

- Áp dụng các phương pháp đã được chuẩn hóa để phân tích các chất mục tiêu trong một số loại mẫu nước thu thập tại khu vực nội đô Hà Nội.

- Đánh giá sơ bộ rủi ro sinh thái do sự tích lũy của các chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong môi trường nước.

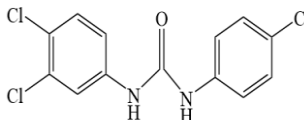
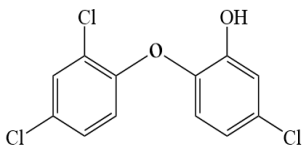
Ý nghĩa khoa học và thực tiễn: Nghiên cứu này nhằm phát triển phương pháp phân tích và đánh giá mức độ ô nhiễm, rủi ro sinh thái do các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol tích lũy trong mẫu nước hồ, nước sông và nước bề bơi.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol

1.1.1 Tổng quan hợp chất TCS và TCC

Hợp chất TCS: Triclosan (TCS) là một hợp chất hữu cơ đa chức, trong phân tử chứa 3 nguyên tử chlorine, vòng thơm, nhóm phenol và nhóm ether (hình 1). Theo IUPAC, tên gọi của TCS là 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol. Các tên gọi khác bao gồm 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether, 5-chloro-(2,4-dichlorophenoxy)phenol, trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether, cùng các tên thương mại như CH-3565, Lexol 300, và Irgasan DP 30.

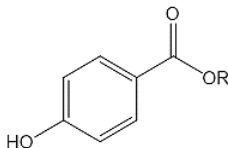


Hình 1.1. Cấu tạo phân tử TCS. **Hình 1.2.** Cấu tạo phân tử TCC.

Hợp chất TCC: Triclocarban (trichlorocarbanilide, TCC, Solubacter) là một hợp chất hóa học có công thức hóa học $C_{13}H_9Cl_3N_2O$, tên gọi IUPAC là 3-(4-Chlorophenyl)-1-(3,4-dichlorophenyl) urea, cấu tạo phân tử chỉ ra trong hình 2.

1.1.2. Tổng quan nhóm hợp chất paraben

Paraben (p-hydroxybenzoate) là ester của acid p-hydroxybenzoic có công thức cấu tạo chung như hình 3 với bộ khung là vòng benzene, nhóm hydroxyl và nhóm ester thế ở vị trí para, trong đó, R ở nhóm thế ester có thể là gốc alkyl (methyl – heptyl) hoặc aryl (benzyl, phenyl). Dựa vào cấu trúc R mà paraben được phân thành paraben mạch ngắn (gồm MeP, EtP, PrP và iPrP) và paraben mạch dài (gồm BuP, iBuP, BBzP, HepP, PheP), công thức cấu tạo của các paraben được trình bày trong hình 1.3.

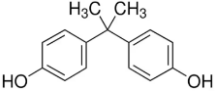
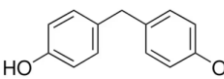


Hình 1.3. Công thức cấu tạo chung của paraben.

1.1.3. Tổng quan nhóm hợp chất bisphenol

Bisphenol là một nhóm hợp chất hóa học có công thức cấu tạo chứa hai vòng phenol ($-C_6H_4OH$). Do có cấu trúc và tính chất hóa lý đa dạng, các hợp chất này được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghiệp và sản phẩm tiêu dùng. Trong số đó, bisphenol A (BPA) là hợp chất phổ biến nhất, cùng với các chất thay thế có cấu trúc tương tự như bisphenol F (BPF).

Bảng 1.1 Công thức cấu tạo của BPA và BPF.

Chất phân tích	Công thức cấu tạo	Công thức phân tử	Tên theo IUPAC	Khối lượng phân tử (g/mol)
Bisphenol A (BPA)		$C_{15}H_{16}O_2$	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane	228,3
Bisphenol F (BPF)		$C_{13}H_{12}O_2$	Bis(4-hydroxyphenyl)methane	200,2

1.2. Thực trạng sử dụng các hóa chất Triclosan, Triclocarban, Paraben và Bisphenol

Triclosan (TCS) và Triclocarban (TCC) là các chất kháng khuẩn được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân như xà phòng, kem đánh răng, và các sản phẩm làm sạch. TCS còn được dùng trong các loại vải và đồ gia dụng, và thường được thải ra môi trường qua nước thải sinh hoạt.

Paraben là một nhóm chất bảo quản và hương liệu phổ biến từ những năm 1920, xuất hiện trong nhiều loại mỹ phẩm, thuốc và sản phẩm tiêu dùng khác nhờ tính kháng khuẩn và kháng nấm.

Bisphenol A (BPA), được tổng hợp từ năm 1891, được sử dụng chủ yếu trong sản xuất nhựa polycarbonate và nhựa epoxy. Nhờ đặc tính hóa dẻo, BPA còn được dùng làm chất trung gian trong sản xuất sơn, vải và chất chống cháy. Việc sử dụng rộng rãi bisphenol trong công nghiệp đã dẫn đến sự phát tán và gây phơi nhiễm trong môi trường.

1.3. Nguồn gốc và sự phát tán các hợp chất vào môi trường

1.3.1. Sự phát tán TCS và TCC trong môi trường

Triclosan (TCS) và Triclocarban (TCC) là các chất kháng khuẩn phổ biến có trong nhiều sản phẩm chăm sóc cá nhân và gia đình như xà phòng, kem đánh răng, và đồ chơi. Do được sử dụng rộng rãi, chúng dễ dàng phát tán vào môi trường, gây phơi nhiễm cho con người qua nhiều con đường như tiếp xúc trực tiếp trên da, hít phải bụi, hoặc qua nguồn nước và thực phẩm bị ô nhiễm.

1.3.2. Sự phát tán paraben trong môi trường

1.3.2.1. Paraben trong môi trường nước:

Paraben được thải vào môi trường nước chủ yếu qua nước thải sinh hoạt hoặc do lắng đọng các hạt từ khí quyển, dẫn đến sự xuất hiện của chúng trong môi trường chủ yếu ở các nguồn nước. Mặc dù một nghiên cứu chỉ ra paraben được xử lý với hiệu suất cao từ 96 đến 99,9% tuy nhiên paraben vẫn được tìm thấy trong các nguồn nước mặt và nước ngầm với nồng độ từ ng/L đến µg/L. Điều này gây ra rủi ro đáng kể cho các sinh vật thủy sinh và làm dấy lên mối lo ngại về sức khỏe con người.

1.3.2.2. Paraben trong thực phẩm và môi trường khác

Các nghiên cứu trên thế giới cho thấy paraben được phát hiện trong nước, không khí và bụi. Nghiên cứu từ năm 2006 đến 2012 của 158 mẫu bụi trong nhà tại các thành phố thuộc 4 quốc gia: Hoa Kỳ, Trung Quốc, Hàn Quốc và Nhật Bản, hai hợp chất được phát hiện, chiếm tỷ lệ cao so với tổng paraben MeP chiếm 42–73%, với giá trị dao động từ 226 đến 1.670 ng/g, trong khi PrP chiếm 12–46%, dao động từ 123 đến 761 ng/g. Các số liệu phân tích cũng cho thấy nồng độ paraben trong bụi ở Hàn Quốc cao nhất (2.320 ng/g), Nhật Bản (2.300 ng/g), Hoa Kỳ (1.390 ng/g) và Trung Quốc (418 ng/g).

Paraben và các chất chuyển hóa của chúng cũng được tìm thấy trong sinh vật biển, rừng ngập mặn, cũng như trong các môi trường như đất, bùn và trầm tích dưới đại dương. Nồng độ paraben đo được rất cao trong các mẫu môi trường như bụi, không khí, nước và bùn thải tại nhiều quốc gia trên thế giới như Trung Quốc, Hoa Kỳ, Pháp, Hy Lạp. Không khí và bụi trong nhà được xác định là môi trường ô nhiễm trực tiếp các hợp chất gây rối loạn nội tiết mới nổi (EDCs).

1.3.3. Sự phát tán bisphenol trong môi trường

Bisphenol là hợp chất nhân tạo được dùng rộng rãi trong sản xuất nhựa, sơn và giấy, xâm nhập vào môi trường theo nhiều cách. Chúng gây ô nhiễm nước (qua nước thải công nghiệp và rò rỉ từ sản phẩm), không khí (dưới dạng hơi và bám vào bụi mịn trong nhà) và đất (qua nước thải, bùn thải và lắng đọng từ không khí). Nồng độ bisphenol trong trầm tích và bùn thải ở châu Á đang ở mức cao đáng báo động.

1.4. Rủi ro của các chất nghiên cứu đến sức khỏe con người và sinh thái khi phơi nhiễm

1.4.1. Rủi ro bởi TCS và TCC đến sức khỏe con người và sinh thái.

Cả TCS và TCC đều tiềm ẩn rủi ro đáng kể cho sức khỏe con người và môi trường. TCS: Gây rối loạn nội tiết, ảnh hưởng đến hormone tuyến giáp, kích thích tế bào ung thư và tác động xấu đến hệ thần kinh. TCS cũng có thể gây kích ứng da, dị ứng và góp phần làm tăng tình trạng kháng kháng sinh của vi khuẩn.

TCC: Làm tăng hormone giới tính như estrogen và testosterone, có khả năng liên quan đến các bệnh ung thư như ung thư vú và tuyến tiền liệt. TCC cũng thúc đẩy vi khuẩn kháng kháng sinh.

1.4.2. Rủi ro phơi nhiễm paraben

Mặc dù paraben đã được sử dụng gần một thế kỷ, Tuy nhiên tác động đến sức khỏe con người vẫn chưa được làm sáng tỏ hoàn toàn. Các nghiên cứu gần đây đang tập trung vào khả năng paraben gây rối loạn nội tiết ở cả người và động vật. Paraben có thể đi vào cơ thể qua da, đường hô hấp hoặc thực phẩm. Sau khi được hấp thụ, gan sẽ nhanh chóng chuyển hóa và đào thải chúng ra ngoài qua nước tiểu trong vòng 24–48 giờ. Các tác động khác như gây rối loạn nội tiết và ung thư, ảnh hưởng sức khỏe sinh sản. Gây rủi ro đối với môi trường:

1.4.3. Rủi ro phơi nhiễm bisphenol

Bisphenol A (BPA) được sử dụng trong nhiều sản phẩm hàng ngày như đồ chơi, bao bì thực phẩm và giấy in hóa đơn. Khi những sản phẩm này bị thải ra môi trường, BPA có thể xâm nhập vào cơ thể qua da, đường hô hấp hoặc đường tiêu hóa. Mặc dù BPA có thời gian bán hủy ngắn trong đất (khoảng 10 ngày), nó vẫn là một chất gây ô nhiễm đáng lo ngại do sự phổ biến rộng khắp trong không khí, nước và đất.

1.5. Các quy định sử dụng đối với TCS, TCC, paraben và bisphenol

1.5.1. Quy định của các tổ chức quốc tế

1.5.1.1. Quy định sử dụng TCS và TCC

Quy định về nồng độ an toàn của Triclosan (TCS) và Triclocarban (TCC) khác nhau tùy thuộc vào sản phẩm và độ tuổi.

□ **Triclosan (TCS):** An toàn ở nồng độ 0,3% trong kem đánh răng cho người lớn và trẻ em trên 0,5 tuổi khi dùng riêng lẻ. Đối với nước súc miệng, nồng độ 0,2% chỉ an toàn cho người lớn khi dùng riêng lẻ.

□ **Triclocarban (TCC):** An toàn ở nồng độ tối đa 0,2% trong mỹ phẩm bôi ngoài da và 1,5% trong sản phẩm tẩy rửa. Tuy nhiên, TCC không được khuyến nghị dùng trong kem đánh răng cho trẻ dưới 6 tuổi (ở mức 0,2%) và không an toàn khi dùng trong nước súc miệng.

1.5.1.2. Quy định sử dụng paraben

Một số quốc gia trên thế giới đã ban hành các quy định nhằm hạn chế việc sử dụng và kiểm soát sự phát tán của paraben ra môi trường (US EPA, 2011; US FDA, 2017; EU Regulation (EU) No 358/2014, 2014; SCCS/1348/10, 2011; SCCS/1514/13, 2013).

1.5.1.3. Quy định sử dụng bisphenol

Tại Việt Nam: TCS và TCC, được quản lý theo quy định của Bộ Y tế. Đối với Paraben, cục Quản lý Dược đã ban hành công văn số 6577/QLD-MP quy định về việc sử dụng paraben trong mỹ phẩm. Đối với Bisphenol, việc quản lý mỹ phẩm được thực hiện theo quy định của Bộ Y tế dựa trên Hiệp định Mỹ phẩm ASEAN.

1.6. Tổng quan các phương pháp phân tích hiện nay

1.6.1. Phương pháp lấy mẫu

Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu được thực hiện theo tiêu chuẩn hiện hành của Việt Nam [104-106]:

+ TCVN 6663-6:2018 (ISO 5667-6:2014): Chất lượng nước - lấy mẫu - phần 6: hướng dẫn lấy mẫu nước sông và suối.

+ TCVN 6663-4:2020 (ISO 5667-4:2016): Chất lượng nước - lấy mẫu - phần 4: hướng dẫn lấy mẫu từ các hồ tự nhiên và hồ nhân tạo.

+ TCVN 6663-3:2016 (ISO 5667-3:2012): Chất lượng nước - lấy mẫu - phần 3: bảo quản và xử lý mẫu nước.

1.6.2. Phương pháp xử lý mẫu

Xử lý mẫu là một công đoạn quan trọng, ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả phân tích. Mục tiêu chính của giai đoạn này là loại bỏ các tạp chất và thu hồi tối đa lượng chất phân tích. Việc lựa chọn phương pháp phù hợp phụ thuộc vào mục tiêu, loại mẫu (rắn, lỏng, khí) và điều kiện phòng thí nghiệm.

1.6.2.2. Các phương pháp phân tích hiện đại cho các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben, bisphenol

Các phương pháp phân tích hiện đại cho các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben, và bisphenol thường sử dụng các kỹ thuật sắc ký kết hợp với các đầu dò có độ nhạy cao. Sau đây là những phương pháp phổ biến nhất như sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), sắc ký lỏng hiệu năng cao với các đầu dò khác: HPLC-UV/PDA, sắc ký khí khối phổ (GC-MS), GC-MS/MS.

Tóm tắt tổng quan

Các hợp chất TCS, TCC, paraben, và bisphenol là các hóa chất tổng hợp phổ biến, phát tán rộng rãi vào môi trường nước và được phân loại là chất gây rối loạn nội tiết mới nổi do có bằng chứng về độc tính đối với các động vật thí nghiệm, tuy nhiên, việc kiểm soát chúng còn nhiều hạn chế do : Thiếu phương pháp phân tích chính xác trong mẫu nước; Dữ liệu về mức độ ô nhiễm và rủi ro còn chưa đầy đủ; Năng lực phân tích của các phòng thí nghiệm còn khiêm tốn; Tiêu chuẩn hay quy chuẩn phân tích chưa đồng bộ, dù đã có quy định giới hạn thậm chí cấm sử dụng ở một số quốc gia trên thế giới.

Vì vậy, nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội là cần thiết, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng nghiên cứu

- ✓ Hai hợp chất TCS và TCC
- ✓ Các hợp chất nhóm paraben gồm: MeP, EtP, PrP, iPrP, BuP, BzP, HepP.
- ✓ Hai hợp chất nhóm bisphenol: BPA, BPF.
- ✓ Mẫu nước mặt của 02 con sông và các hồ nước trên địa bàn Hà Nội được lựa chọn để nghiên cứu trong luận án bao gồm: Sông Tô Lịch, sông Kim Ngưu, hồ Tây, hồ Thuyền Quang, hồ Hoàn Kiếm, hồ Ngọc Khánh và hồ Yên Sở.
- ✓ Mẫu nước bể bơi: Các bể bơi trong nhà được lựa chọn nghiên cứu và phân bố trên các quận của Hà Nội như: Thanh Xuân, Cầu Giấy, Long Biên, Bắc Từ Liêm.

2.2. Hóa chất và thiết bị dụng cụ

2.2.1. Thiết bị và dụng cụ

- Thiết bị sắc ký LC- MS//MS 8040, Shimadzu – Nhật Bản) kèm cột Kinetex C18-column 150 × 2,1 mm, 2,6 μm (Sigma-Aldrich - Đức)
- Cân phân tích độ chính xác 0,1 mg; cân kỹ thuật (Sartorius) - Đức;
- Bể siêu âm S 100H, Elma - Đức; Máy đo pH (HI2215 pH/ORP, Hana)
- Romania; Máy ly tâm, máy vortex; máy lọc nước deion Milli-Q Integral 3 (Merck Millipore) - Đức ; Bộ thổi khí N₂ có điều chỉnh nhiệt độ; Bộ chiết pha rắn Newaskin 30, CAMI, Italia, chân không tối đa - 0,8 bar kèm bộ lọc hút chân không phễu Buchner; Cột chiết pha rắn Oasis HLB 60 mg, dung tích 3 mL hãng Water, Milford, MA- Mỹ; Oasis HLB 500 mg, 5 mL (P/N WAT094226, Water);
- Micropipet: Eppendorf 10-100 μL, 100-1000 μL, Cyberlab – Mỹ.
- Dụng cụ thủy tinh: Bình cầu 100ml, ống đong 100 mL; bình Erlenmeyer 250 mL; bình định mức 50 mL, 100 mL, 1000 mL; pipet Pasteur; giấy lọc 20mm

2.2.2. Hóa chất

Trong luận án sử dụng các chất chuẩn và chất chuẩn đồng hành cho các thí nghiệm gồm:

TCS- $^{13}\text{C}_{12}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$) là đồng vị ^{13}C của TCS, sử dụng như là chất đồng hành cho TCS và TCC. MeP- $^{13}\text{C}_6$, BuP- $^{13}\text{C}_6$ là các đồng vị ^{13}C thay thế cho MeP và BuP, sử dụng làm chất đồng hành cho nhóm paraben. BPA- $^{13}\text{C}_{12}$ là một loại đồng vị ^{13}C sử dụng làm chất đồng hành cho BPA. BPF-d10 là một dạng đồng vị deuterium sử dụng làm chất đồng hành cho BPF.

2.3. Phương pháp, nội dung nghiên cứu

Trong nghiên cứu này, thiết bị LC-MS/MS 8040 (Shimadzu) để nghiên cứu và xác định 03 nhóm hợp chất nghiên cứu trong đó để phân tách TCS và TCC sử dụng kết hợp với cột Zobar C8: 2,1m $\times$ 100 mm $\times$ 3,5 μm (Sigma-Aldrich, Hoa Kỳ), với paraben và bisphenol sử dụng với cột XDB- C18, 100 $\times$ 4,6 mm, vật liệu nhồi C18, kích thước hạt 3 μm , kích thước lỗ 120 Å, và diện tích bề mặt 170 m²/g.

2.3.1. Khảo sát điều kiện phân tích tricosan và tricocarban

Nghiên cứu các thông số phân tích phù hợp cho thiết bị LC-MS/MS gồm tốc độ dòng khí mang, điện thế, khí bắn phá, mảnh mẹ dự kiến bằng cách thêm trực tiếp 10 μL dung dịch hỗn hợp chuẩn có nồng độ 1000 ng/mL vào hệ thống và thay đổi từng thông số đến khi cường độ tín hiệu pic đạt cao nhất rồi chọn đó làm thông số tối ưu.

2.3.2. Khảo sát điều kiện phân tích paraben

Khảo sát, tối ưu các thông số thiết bị LC-MS/MS gồm tốc độ dòng, điện thế bắn phá, xác định mảnh mẹ bằng cách bơm trực tiếp 10 μL dung dịch chuẩn paraben nồng độ 100 ng/mL vào hệ thống và thay đổi từng thông số đến khi cường độ tín hiệu peak đạt cao nhất rồi chọn đó làm thông số tối ưu. Từ các thông số chọn được ở trên, bơm dung dịch chuẩn 100 ng/mL ở chế độ quét toàn dải, so sánh phổ các chất thu được với thư viện phổ NIST, kết hợp với tài liệu tham khảo để lựa chọn ra 2 quá trình phân mảnh đặc trưng của mỗi chất

2.3.3. Khảo sát điều kiện phân tích bisphenol

Nghiên cứu tiến hành khảo sát các điều kiện điện áp 10,0 V đến 25 V và năng lượng va chạm điện tích từ 10,0–30,0 eV để xác định điều kiện tối ưu đối với chất phân tích và chất đồng hành, đồng thời và tối ưu hóa độ nhạy, độ chọn lọc. Tiếp theo đo ở chế độ quét (scan) cả ion dương (+) và ion âm (-) và quét mảnh phổ từ m/z: 50-500 trong thời gian 2 phút để tìm ra mảnh phổ và thế của các chất phân tích.

2.3.4. Khảo sát xác định các thông số độ thu hồi, IDL, IQL và đường chuẩn xác định

2.3.4.1. Độ ổn định và độ thu hồi

Độ ổn định của phương pháp phân tích được đánh giá bằng độ lệch chuẩn tương đối (RSD%). RSD% của tín hiệu phân tích cần nhỏ hơn hoặc bằng 15% ở nồng độ 50 ng/mL, theo tiêu chuẩn của Hiệp hội các nhà phân tích hóa học chính thống (AOAC).

Độ lặp lại và độ đúng của phương pháp được khảo sát bằng cách xử lý mẫu đã được chuẩn hóa và thực hiện thí nghiệm lặp lại 10 lần. Kết quả thu được giúp xác định độ thu hồi của phương pháp.

2.3.4.2. Khảo sát giới hạn phát hiện (IDL) và giới hạn định lượng (IQL) của thiết bị

Bơm các nồng độ chuẩn từ thấp đến cao để xác định (IDL) là nồng độ nhỏ nhất trong dung môi của chất phân tích đo được mà tại đó cho tỉ lệ tín hiệu với nhiễu nền ~ 3 ($S/N \sim 3$). Giới hạn định lượng của thiết bị (IQL) là nồng độ nhỏ nhất trong dung môi của chất phân tích được mà tại đó cho tỉ lệ tín hiệu với nhiễu nền ~ 10 ($S/N \sim 10$): Trong đó, tỉ lệ S/N xác định bằng phần mềm xử lý số liệu của thiết bị và IDL, IQL được tính toán dựa trên việc phân tích dung dịch chuẩn có nồng độ thấp nhất của của dung dịch chuẩn như đối với TCS và TCC đều là 1 ng/mL.

2.3.4.3. Xây dựng đường chuẩn

Đường chuẩn làm việc trong luận văn được xây dựng theo phương pháp ngoại chuẩn voi các nồng độ chỉ ra trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. Đường chuẩn làm việc của các nhóm chất.

	Cal 1	Cal 2	Cal 3	Cal 4	Cal 5	Cal 6	Cal 7	Dung môi
Nhóm triclosan, triclocarban (Nồng độ ng/ mL)								
C _{NS}	0,5	1	5	10	20	50	100	ACN
Nhóm paraben (Nồng độ ng/ mL)								
C _{NS}	1	2	5	10	20	50	100	MeOH
Nhóm bisphenol (Nồng độ ng/ mL)								
C _{NS}	1	5	10	50	100	200	500	MeOH

2.4. Khảo sát quy trình xử lý mẫu

2.4.1. Xử lý mẫu trắng

Mẫu trắng (mẫu blank) là mẫu có nền giống mẫu thực nhưng không chứa chất phân tích. Tuy nhiên, do các chất TCS, TCC, paraben và BPA, BPF được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và có mặt trong hầu hết môi trường nước thải, nước sông, hồ nên việc lựa chọn mẫu trắng tương đối khó khăn. Trong khuôn khổ luận án này, mẫu trắng được dùng cho các thí nghiệm khảo sát là nước milipore (điện trở suất $<18\text{M}\Omega$). Mẫu trắng được xử lý tuân tự giống với quy trình xử lý mẫu nước sông, hồ.

2.4.2. Xử lý mẫu nước

2.4.2.1. Xử lý mẫu nước xác định triclosan và triclocarban

Thực hiện các khảo sát xử lý mẫu nước, trong luận án tiến hành khảo sát lần lượt các các thông số như: cột chiết pha rắn (SPE), dung môi rửa giải và tỷ lệ dung. Dựa trên độ thu hồi của các chất ở các thí nghiệm khảo sát để lựa chọn dung môi chiết hiệu quả và đưa ra quy trình xử lý mẫu tối ưu cho hai chất trong nền mẫu nước mặt.

2.4.2.2. Xử lý mẫu nước xác định paraben

Để tối ưu hóa quy trình phân tích, luận án đã thực hiện hai khảo sát chính:

Khảo sát ảnh hưởng của pH, Nghiên cứu được thực hiện với 6 mẫu nước pha chuẩn. Ba mẫu được điều chỉnh xuống pH 3 bằng acid formic, ba mẫu còn lại giữ nguyên pH ban đầu. Sau khi nạp mẫu qua cột chiết pha rắn Oasis, mẫu được rửa và rửa giải. Kết quả thu hồi tại hai mức pH được so sánh để tìm ra điều kiện pH tối ưu.

Để khảo sát thể tích dung môi rửa giải, Quy trình xử lý mẫu tương tự như khảo sát pH, nhưng thể tích dung môi rửa giải được thay đổi thành 3 mL và 5 mL. Hiệu suất thu hồi và độ lệch chuẩn tương đối được tính toán để xác định thể tích tối ưu cho quy trình phân tích.

2.4.2.3. Xử lý mẫu nước xác định bisphenol

Quy trình xử lý mẫu nước để phân tích các hợp chất bisphenol bao gồm các bước sau:

- Chuẩn bị mẫu: 100 mL mẫu nước được điều chỉnh pH xuống khoảng 3 bằng acid formic. Sau đó, thêm 200 μ L chất chuẩn đồng hành vào mẫu và để yên 30 phút.
- Làm sạch mẫu: Cột chiết pha rắn được hoạt hóa với 5 mL methanol tinh khiết và 5 mL nước khử ion. Sau khi nạp mẫu qua cột, tạp chất được loại bỏ bằng 10 mL methanol 5%.
- Rửa giải và cô đặc: Các bisphenol được rửa giải bằng 5 mL methanol, sau đó dung môi được làm bay hơi bằng khí nitơ cho đến khi thể tích còn chính xác 1 mL.
- Phân tích: Mẫu được lọc qua màng lọc 0,45 μ m, chuyển vào lọ và phân tích trên thiết bị LC-MS/MS.

2.4.2.4. Khảo sát cột chiết pha rắn

Chuẩn bị 3 loại cột chiết pha rắn bao gồm gồm: Oasis HLB, CHROMABOND C18, CNWBOND HC-C18. Lấy 100 mL nước deion vào cốc thủy tinh, thêm chuẩn 200 μ L hỗn hợp chất đồng hành 1000 ng/mL tương ứng (200 ng BPA-13C12 và BPF-d10) chỉnh pH~3 bằng acid formic để yên 30 phút để cân bằng các pha rồi tiến hành chiết pha rắn. Các cột chiết pha rắn được hoạt hóa với 5 mL MeOH và 5 mL nước deion. Mẫu sau khi nạp lên cột được loại bỏ tạp chất bằng 10 mL 5% MeOH và rửa giải chất phân tích bằng 7 mL MeOH. Dung dịch rửa giải được cô lại dưới dòng khí N₂ về 1 mL, sau đó lọc qua màng lọc có kích thước hạt 0,45 μ m, chuyển vào lọ đựng mẫu thủy tinh và phân tích trên thiết bị LC-MS/MS. Làm lặp lại 3 lần và dựa trên kết quả hiệu suất thu hồi (R%) của chất đồng hành giữa các thí nghiệm để lựa chọn cột chiết pha rắn thích hợp.

2.4.2.5. Khảo sát thể tích dung môi MeOH rửa giải

Để tìm ra lượng dung môi rửa giải hợp lí. Chuẩn bị 100 mL nước siêu sạch vào cốc thủy tinh, thêm chuẩn 200 μ L hỗn hợp chất đồng hành 1000 ng/mL tương ứng (200 ng BPA-13C12 và BPF-d10)), điều chỉnh pH ~ 3 bằng acid formic và để yên 30 phút để cân bằng giữa các pha sau đó chiết pha rắn. Sử dụng cột được tối ưu được hoạt hóa với 5 mL MeOH tinh khiết và 5 mL nước siêu sạch. Nạp mẫu lên cột, loại bỏ tạp chất với 10 mL nước chứa 5% MeOH và rửa giải chất phân tích với thể tích tương ứng là 3, 5, và 10 mL MeOH tinh khiết, sau đó cô lại dưới dòng khí N₂ về 1 mL, lọc bằng màng lọc 0,45 μ m vào vial và

đem phân tích, làm lặp lại 3 lần so sánh hiệu suất thu hồi của chất đồng hành để lựa chọn thể tích dung môi rửa giải tối ưu.

2.4.3. Khảo sát quy trình xác định TCS, TCC, paraben và bisphenol

Quá trình xử lý mẫu đóng vai trò vô cùng quan trọng trong việc đảm bảo chất lượng của một phương pháp hay một quy trình phân tích. Đây không chỉ là bước đầu tiên mà còn là khâu then chốt, ảnh hưởng trực tiếp đến độ thu hồi của các chất phân tích. Một quy trình xử lý mẫu được tối ưu hóa không chỉ giúp loại bỏ các tạp chất ảnh hưởng đến hiệu suất của phương pháp và đảm bảo độ thu hồi, hiệu quả phân tích các chất mục tiêu, tăng độ chính xác và độ tin cậy của phương pháp phân tích. Do đó từ các nghiên cứu ban đầu về điều kiện phân tích sắc ký có ý nghĩa hết sức quan trọng để xây dựng một quy trình phân tích có độ tin cậy cao và từ các kết quả nghiên cứu trên của luận án, nghiên cứu sinh đề xuất các quy trình phân tích cho 03 nhóm chất nghiên cứu trên cho nước sông và hồ như sau.

- Đề xuất quy trình xử lý mẫu nước xác định TCS và TCC: 8 bước
- Đề xuất quy trình xử lý mẫu nước xác định paraben: 8 bước
- Đề xuất quy trình xử lý mẫu nước xác định bisphenol: 8 bước

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

Khi đã lựa chọn được các yếu tố điều kiện sắc ký và quy trình xử lý mẫu phù hợp. Giới hạn phát hiện của phương pháp được xác định dựa trên IDL tìm được mẫu và quá trình xử lý mẫu (pha loãng, cô đặc, v.v). Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) là nồng độ nhỏ nhất của chất phân tích trong mẫu ban đầu mà trải qua toàn bộ quá trình phân tích cho tín hiệu gấp 3 lần nhiễu nền ($S/N \approx 3$). Giới hạn định lượng của phương pháp (MQL) là giá trị nồng độ nhỏ nhất của chất phân tích trong mẫu ban đầu trải qua toàn bộ quá trình phân tích cho tín hiệu gấp 10 lần nhiễu nền ($S/N \approx 10$). Trong khuôn khổ luận văn, giá trị MDL được xác định bằng nồng độ tại $S/N \approx 3$, hiệu chỉnh với hiệu suất của chất đồng hành tương ứng, nhân với thể tích định mức và chia cho khối lượng hoặc thể tích mẫu chiết:

$$MDL = \frac{C_{\text{tại } S/N=3} \times V_{\text{đm}}}{R(\%) \times V_{\text{mẫu}}}$$

Trong đó : MDL Giới hạn phát hiện của phương pháp (ng/L)

2.6. Thu mẫu và phân tích

Mẫu nước để nghiên cứu triclosan, triclocarban paraben và bisphenol là các mẫu nước mặt được lấy tại sông Tô Lịch (11 mẫu). Mẫu nước hồ được lấy tại các hồ Thiền Quang (7 mẫu), hồ Hoàn Kiếm (7 mẫu), hồ Ba Mẫu (6 mẫu), Hồ Tây (20 mẫu) và hồ Yên Sở (12 mẫu), thời gian trong tháng 8/2024. Mẫu nước được thu vào chai thủy tinh tối màu, bảo quản trong tủ lạnh ở 4°C và tiến hành phân tích trong 48 giờ.

2.7. Đánh giá rủi ro phơi nhiễm tới hệ sinh thái

Luận án lựa chọn 03 loài thủy sinh vật thường phổ biến trong nước ngọt ở châu Á và Châu Âu như loài giáp xác nước ngọt (*Daphnia magna*), tảo xanh (green algae) và cá chép để đánh giá rủi ro sinh thái. Chỉ số rủi ro (RQ) được sử dụng để đánh giá ảnh hưởng môi trường của một chất lên các sinh vật thủy sinh nhạy cảm (như tảo, giáp xác, cá chép). Chỉ số này được tính toán dựa trên tỉ lệ giữa nồng độ chất phân tích đo được trong môi trường và nồng độ dự đoán không ảnh hưởng tới sinh vật thử nghiệm. RQ được chia thành 3 cấp độ ảnh hưởng: độ ảnh hưởng thấp, trung bình, cao tương ứng với $RQ < 0,1$; $0,1 \leq RQ < 1$ và $RQ \geq 1$

$$RQ = \sum_{i=1}^n \frac{MEC_i}{PNEC_i}$$

$$PNEC_{ct} = \frac{LC_{50}}{AF_{ct}} = \frac{EC_{50}}{AF_{ct}}$$

$$PNEC_{mt} = \frac{NOEC}{AF_{mt}}$$

Trong đó: n: số hợp chất; MEC_i: nồng độ chất i đo được trong môi trường; PNEC_i: nồng độ chất i dự đoán không gây ảnh hưởng trong môi trường (ngưỡng an toàn), LC₅₀: liều lượng gây chết 50% động vật thí nghiệm; EC₅₀: một nửa hàm lượng hiệu lực tối đa; NOEC: nồng độ ảnh hưởng không quan sát được (ngưỡng an toàn)

AF là hệ số độc, lần lượt có giá trị bằng 1000 hoặc 100 cho độc tính cấp tính và mãn tính.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định điều kiện phân tích sắc kí cho các hợp chất nghiên cứu

3.1.1. Điều kiện phân tích TCS và TCC

3.1.1.1. Điều kiện sắc kí phân tích TCS và TCC

Kết quả khảo sát tốc độ pha động trong nghiên cứu này cho thấy tốc độ dòng 0,3 mL/phút cho cường độ tín hiệu, hình dạng peak, diện tích peak tốt nhất và có thời gian phân tích ngắn nên được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.1.2. Kết quả khảo sát độ ổn định, độ lặp lại và độ tái lặp, đường chuẩn

Giá trị RSD của tín hiệu phân tích lần lượt với TCS là 4,3 % (độ lặp lại) và 6,2 % (độ tái lặp), TCC là 3,8 và 5,6 % nằm trong khoảng quy định

3.1.1.3. Kết quả khảo sát cột SPE

Khảo sát với 3 loại cột Poly Sery HLB, Copure HLB và Oasis HLB cho thấy độ thu hồi của TCS, TCC sử dụng 03 loại cột đều cho giá trị cao. Tuy nhiên cột Oasis HLB 60 mg được lựa chọn sử dụng trong thí nghiệm vì cho hiệu suất thu hồi cao nhất

3.1.1.4. Khảo sát dung môi rửa giải và thể tích dung môi

Độ thu hồi của TCS và TCC thông qua khảo sát tỉ lệ dung môi (%). Khi sử dụng MeOH làm dung môi rửa giải, hai chất TCS và 13C12-TCS này sẽ được rửa giải ra khỏi cột SPE tốt hơn. Khi sử dụng ACN làm dung môi rửa giải, TCC có chứa hai nhóm $-NH_2$, tương thích tốt với dung môi ACN. Do đó, TCC được rửa giải ra khỏi cột SPE tốt hơn, dẫn tới độ thu hồi của TCC khi sử dụng ACN là rất cao. Do đó, nhóm nghiên cứu đã lựa chọn hệ dung môi MeOH:ACN (1:1, v:v) để rửa giải TCS và TCC ra khỏi cột SPE.

3.1.1.2. Giới hạn phát hiện (MDL), giới hạn định lượng (MQL), độ thu hồi (Re%)

Kết quả phân tích cho thấy phương pháp này đạt độ tin cậy cao. Tín hiệu peak được nhận dạng tốt với tỷ lệ tín hiệu/nhiều (S/N) ≥ 3 . Giá trị ngưỡng phát hiện tối thiểu (MDL) của phương pháp nằm trong

khoảng 0,04–0,29 ng/L, cho thấy khả năng phát hiện các chất ở nồng độ rất thấp.

Độ thu hồi của Triclosan (TCS) và Triclocarban (TCC) đều nằm trong giới hạn chấp nhận được của Hiệp hội các nhà phân tích hóa học chính thống (AOAC). Cụ thể, độ thu hồi của TCS dao động từ 72,8% đến 105,7%, còn TCC từ 71,8% đến 103,1%, tùy thuộc vào nồng độ.

Giá trị MDL và ngưỡng định lượng tối thiểu (MQL) của cả hai chất đều phù hợp để phân tích lượng vết trong mẫu nước sông và hồ, với tín hiệu rõ ràng và độ chính xác cao ($S/N \geq 10$).

3.1.2. Xác định điều kiện phân tích paraben

3.1.2.1. Điều kiện sắc kí phân tích paraben

Thời gian lưu tương ứng của 7 paraben (MeP, EtP, PrP, iPrP, BuP, BzP và HepP) lần lượt là 8,3; 10,6; 12,7; 13,2; 15,3; 15,5 và 20,2 phút. Đối với 2 chất nội chuẩn MeP-13C6 và BuP-13C6, thời gian lưu là 8,2 và 14,4 phút. Hai chất được tách ở thời gian gần nhau là BzP (15,3 phút) và BuP (15,5 phút). Hai đồng phân, PrP và iPrP, có cùng mảnh m/z là 179, nhưng dựa vào thời gian lưu, chúng ta có thể xác định rằng hai chất này là 12,7 phút (PrP) và 13,2 phút (iPrP), cho thấy phương pháp này đáng tin cậy để phân tích bảy loại paraben trong mẫu nước.

3.1.2.2. Kết quả xác định loại cột chiết pha rắn

Cột Oasis HLB (500 mg) cho độ thu hồi tốt nhất cho hai chất đồng hành. Do đó, HLB-SPE (500 mg) đã được chọn để chiết paraben trong mẫu nước bề bơi

3.1.2.3. Đường chuẩn xác định paraben

Đường chuẩn của các paraben được xây dựng trong khoảng nồng độ từ 1 ng/mL đến 200 ng/mL đều có hệ số tương quan lớn hơn 0,997 chứng tỏ có mối quan hệ tuyến tính giữa diện tích peak của chất phân tích và nồng độ của chất phân tích.

3.1.2.4. Xác định giá trị MDL, MQL và độ thu hồi

Giới hạn phát hiện của các chất trong mẫu nước dao động từ 0,05 ng/mL đến 0,28 ng/mL, MQL của các chất trong mẫu nước dao động từ 0,14 ng/mL đến 0,83 ng/mL. Kết quả cho thấy phương pháp có giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng đạt hiệu quả cao, phù hợp để xác định nồng độ paraben trong nền mẫu với lượng vết.

Độ thu hồi của paraben trong mẫu nước nằm trong khoảng từ 76,9% đến 94,6% và RSD nằm trong khoảng từ 1,3% đến 4,7%, nằm trong giới hạn cho phép (giá trị chấp nhận cho độ thu hồi của paraben là 40% - 120%, RSD là 30%). Kết quả thu được phù hợp, độ tin cậy chấp nhận được đối với một phương pháp phân tích các hợp chất hữu cơ ở lượng vết.

3.1.3. Xác định điều kiện phân tích bisphenol

3.1.3.1. Điều kiện sắc kí

Các điều kiện điện áp từ 10,0 V đến 25 V, năng lượng va chạm điện tích từ 10,0–30,0 eV được xác định được các điều kiện điện thế và năng lượng va chạm tối ưu tương ứng các chất phân tích và chất đồng hành được chọn lọc và tối ưu hóa độ nhạy, độ chọn lọc. Năng lượng va chạm là 22, 23, 20 eV cho 3 kênh phân tích.

3.1.3.2. Khảo sát tốc độ dòng và dung môi pha động

Qua khảo sát cho thấy tốc độ dòng ở 0,3 mL/phút cho cường độ tín hiệu, diện tích peak và hình dạng peak tốt nhất. Vì vậy tốc độ dòng là 0,3 mL/phút là kết quả tối ưu cho phương pháp phân tích bisphenol và lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo.

3.1.3.3. Xác định giới hạn phát hiện IDL và IQL của thiết bị

Giá trị IDL của nhóm chất bisphenol là 0,0002 ng tương ứng với IQL là 0,0006 ng cho cả 2 chất phân tích là BPA và BPF.

3.1.3.4 Kết quả khảo sát lựa chọn cột chiết pha rắn

Cả 3 loại cột Oasis HLB, CHROMBOND-C18, CNWBOND-C18 đều có khả năng tách chiết bisphenol ra khỏi nền mẫu.

Khảo sát thể tích dung môi rửa giải

Việc tìm ra được lượng dung môi rửa giải hợp lý là một điều hết sức cần thiết để tránh lãng phí cũng như bảo vệ môi trường.... Lượng thể tích dung môi rửa giải ở 5 mL đã có độ thu hồi hai bisphenol khá tốt, lại tiết kiệm dung môi tránh ô nhiễm môi trường và quá trình cô cạn cũng dễ dàng hơn. Vì vậy lựa chọn thể tích dung môi rửa giải bisphenol là 5 mL cho các khảo sát tiếp theo.

Giới hạn phát hiện của thiết bị (IDL) và giới hạn định lượng (IQL)

Giới hạn phát hiện của phương pháp là 1,2 ng/L và giới hạn định lượng là 3,6 ng/L với mẫu nước Kết quả này là phù hợp có thể chấp

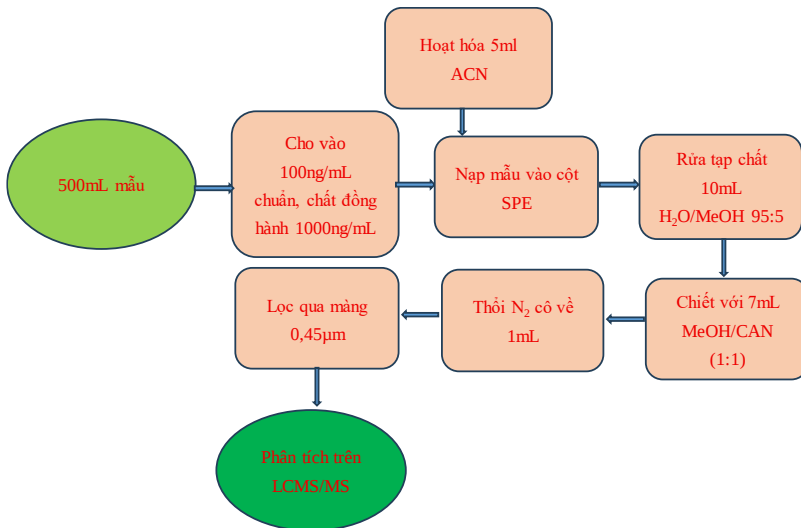
nhận phương pháp này là phù hợp sử dụng để phân tích định lượng bisphenol.

3.1.3.5. Xác định độ thu hồi và độ lặp lại, tái lập

Độ thu hồi trung bình của các bisphenol và chất đồng hành trong mẫu nước thêm chuẩn vào nền mẫu trắng nằm trong khoảng từ 83,99–91,56 % đều đáp ứng được yêu cầu của AOAC về độ thu hồi (60–115% tại nồng độ ppb). Độ lặp lại của phương pháp cũng khá tốt được đánh giá qua giá trị RSD (%) nằm trong khoảng từ 2,9 đến 4,05% và đáp ứng được yêu cầu của AOAC về độ lặp lại với giá trị RSD (%) < 21% tại nồng độ ppb

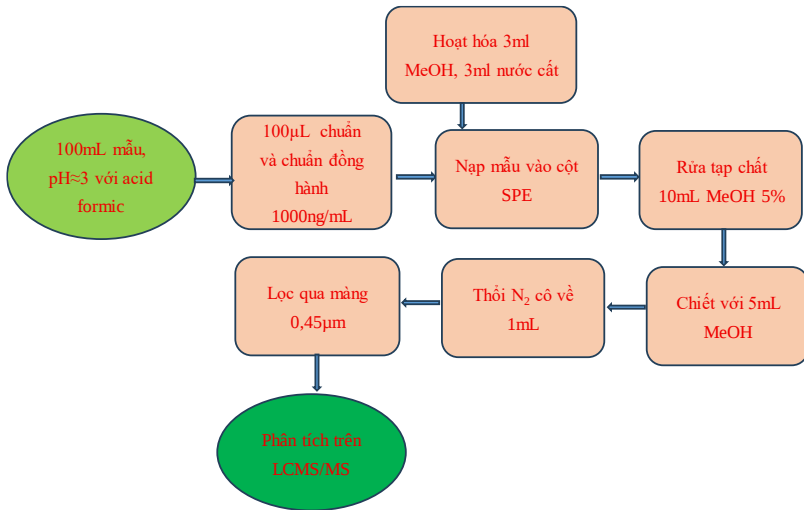
3.2. Xây dựng quy trình, điều kiện tách chiết mẫu nước

3.2.1. Quy trình, điều kiện tách chiết mẫu nước xác định triclosan và triclocarban



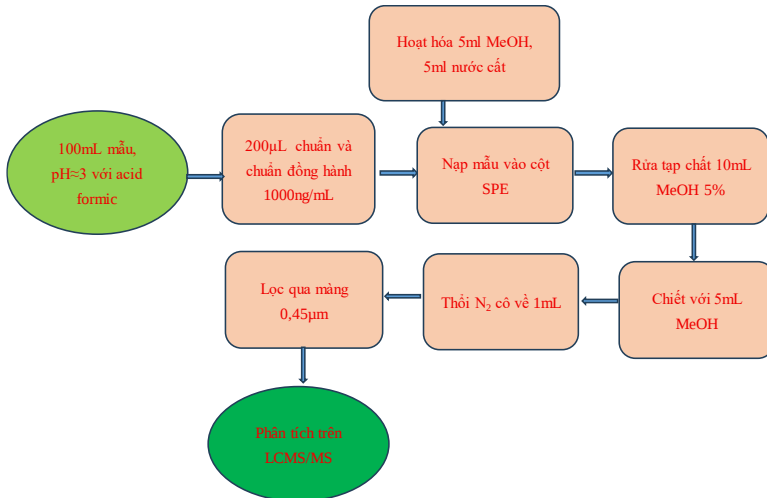
Hình 3.1. Quy trình xử lý mẫu phân tích triclosan và triclocacban.

3.2.1. Quy trình, điều kiện tách chiết mẫu nước xác định paraben



Hình 3.2. Quy trình xử lý mẫu phân tích paraben.

3.2.1. Quy trình, điều kiện tách chiết mẫu nước xác định bisphenol



Hình 3.3. Quy trình phân tích bisphenol.

3.3. Kết quả phân tích các hợp chất trong môi trường nước

3.3.1. Kết quả phân tích TCS và TCC trong môi trường nước

3.3.1.1. Kết quả phân tích TCS và TCC trong nước hồ

Nồng độ TCS và TCC phân tích trong các mẫu nước bề mặt thu thập từ các hồ tại Hà Nội có sự khác biệt rõ rệt giữa các khu vực khác nhau. Ở các hồ trong khu vực đô thị đông dân cư (hồ Tây, hồ Hoàn Kiếm, hồ Thiền Quang, hồ Ba Mẫu), tổng hàm lượng TCS dao động trong khoảng 98,5–237 ng/mL (trung bình/trung vị: 158/160 ng/mL), tổng hàm lượng TCC dao động trong khoảng 36,1–94,4 ng/mL (trung bình/trung vị: 66,1/61,4 ng/mL) cao hơn so với hồ có khu vực đô thị ít dân cư hơn (hồ Yên Sở), tổng hàm lượng TCS dao động trong khoảng 10,8–157 ng/mL (trung bình/trung vị: 59,8/38,7), tổng hàm lượng TCC dao động trong khoảng 36,1–94,4 ng/mL (trung bình/trung vị 30,8/19,3 ng/mL).

3.3.1.2. Kết quả phân tích TCS, TCC trong nước sông

Kết quả hàm lượng TCS và TCC trong nước sông Tô Lịch cho thấy hầu hết các mẫu đều phát hiện TCS và TCC, hàm lượng dao động TCS cao nhất 199ng/mL, thấp nhất 53,8 ng/mL, hàm lượng trung bình 165 ng/mL và trung vị 175 ng/mL. Hàm lượng TCC cao nhất 121 ng/mL, thấp nhất 42,4 ng/mL, hàm lượng trung bình 75,6 ng/mL và trung vị là 75,6 ng/mL. So với thể giới hàm lượng TCS và TCC khá cao điều này có thể do tình hình sử dụng các sản phẩm chứa hai thành phần này vẫn đang được diễn ra.

3.3.2. Kết quả phân tích paraben

3.3.2.1. Hàm lượng paraben trong nước sông Tô Lịch

Hàm lượng của từng chỉ tiêu Paraben và hàm lượng tổng paraben trong mẫu nước sông Tô Lịch cho kết quả trong 11 mẫu nước sông được phân tích, hàm lượng paraben thu được rất nhỏ, dao động từ 0,44 đến 3,40 ng/mL. Paraben được phát hiện nhiều nhất vẫn là MeP cao nhất chiếm đến >99% tổng nồng độ paraben.

3.3.2.2. Hàm lượng paraben trong nước bể bơi

Tám bể bơi, bao gồm bể bơi trong nhà và ngoài trời ở các quận khác nhau của Hà Nội đã được lấy mẫu để phân tích paraben, mỗi bể thu thập ba mẫu: a, b và c. Tổng nồng độ paraben trong các mẫu nước

bể bơi (1a-8c) dao động từ 19,3 đến 340 ng/L. MeP, EtP và PrP chiếm phần lớn nồng độ paraben.

3.3.3. Kết quả phân tích bisphenol

3.3.3.1. Hàm lượng bisphenol trong nước sông Tô Lịch

Kết quả tổng BPA và BPF trong mẫu nước sông Tô Lịch được chỉ ra hàm lượng dao động từ 0,01 ng/L đến 3,73 ng/L. Hàm lượng BPF dao động từ 0,11 ng/L đến 0,54 ng/L. Tổng hàm lượng BPs tại các điểm trên sông Tô Lịch là 0,09 ng/L đến 3,85 ng/L trong đó BPA chiếm phần lớn tổng hàm lượng bisphenol có trong mẫu. Các mẫu TL-1 đến TL-8, TL-10 cho kết quả phân tích hàm lượng BPs không đáng kể, hàm lượng tương đối thấp. Riêng 2 mẫu TL-9 và TL-11 cho kết quả hàm lượng BPs cao hơn đáng kể các mẫu còn lại là 3,85 ng/L và 1,63 ng/L.

3.3.3.2. Hàm lượng bisphenol trong nước hồ tại Hà Nội

Kết quả phân tích bisphenol trong mẫu nước hồ tại khu vực Hà Nội cho thấy BPA và BPF được tìm thấy trong tất cả các mẫu nước hồ, tần suất phát hiện 100%. Nồng độ BPA trung bình là 0,13ng/mL, trung vị là 0,09 ng/mL, với BPF có trung bình 0,09 ng/mL và trung vị 0,05 ng/mL

3.3.3.3. Hàm lượng bisphenol trong nước bể bơi

Bisphenol tìm thấy trong 5/20 mẫu, hàm lượng BPA dao động nd - 0,54ng/mL, trung bình 0,2 ng/mL và trung vị 0,15ng/mL, hàm lượng BPF từ nd - 0,57 ng/mL, trung bình 0,2 ng/mL, trung vị 0,18ng/mL.

3.4. Đặc trưng phân bố các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước

Tại Hà Nội, các chất Triclosan (TCS) và Triclocarban (TCC) được tìm thấy với nồng độ cao hơn trong nước sông Tô Lịch so với nước hồ Tây, hồ Hoàn Kiếm. Cụ thể, nồng độ trung bình của TCS và TCC trong sông lần lượt đạt 200–500 ng/L và 100–300 ng/L, trong khi ở hồ chỉ dưới 50 ng/L. Mối tương quan chặt chẽ giữa TCS và TCC cho thấy cả hai đều có chung nguồn thải từ sinh hoạt.

Ngược lại, Bisphenol A (BPA) lại có nồng độ phổ biến và cao hơn trong nước hồ (80–200 ng/L) so với nước sông (30–70 ng/L), do hồ tiếp nhận nhiều nguồn thải từ các hoạt động thương mại liên quan đến nhựa và bao bì.

Các loại Paraben cũng có mặt ở cả sông và hồ, nhưng với sự phân bố khác nhau. Methylparaben (MeP) và Propylparaben (PrP) có nồng độ cao hơn ở sông, trong khi Butylparaben (BuP) lại xuất hiện nhiều hơn ở hồ, có thể liên quan đến nguồn thải từ mỹ phẩm.

3.5. Đánh giá rủi ro sinh thái

TCS và TCC: Các nghiên cứu cho thấy hai chất này gây rủi ro đáng kể cho hệ sinh thái thủy sinh, đặc biệt là tại các hồ như Thiên Quang và Ba Mẫu với chỉ số rủi ro (RQ) cao. Các hồ khác như Hồ Tây và Hồ Hoàn Kiếm cũng có nguy cơ cao, trong khi Hồ Yên Sở có rủi ro thấp nhất.

Paraben: Mặc dù một số loại paraben có giá trị RQ thấp, cho thấy rủi ro ở mức trung bình, nhưng Methylparaben (MeP) và Propylparaben (PrP) lại có giá trị RQ cao hơn 1, cho thấy chúng tiềm ẩn nguy cơ gây tác động xấu đáng kể đến vi sinh vật.

CHƯƠNG 4: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Nghiên cứu đã phát triển một phương pháp phù hợp để xác định TCS, TCC, paraben, bisphenol trong nước hồ, sông. Phương pháp này sử dụng kỹ thuật chiết pha rắn (SPE) kết hợp với sắc ký lỏng khối phổ (LC-MS/MS), cho kết quả chính xác và đáng tin cậy.

- Triclosan (TCS): Giới hạn phát hiện (MDL) là 0,07 ng/mL, giới hạn định lượng (MQL) 0,2 ng/mL, với độ thu hồi (Re) từ 89,4% đến 96,5%.
- Paraben: MDL và MQL của các loại paraben khác nhau (MeP, PrP, v.v.) dao động trong khoảng từ 0,05 ng/mL đến 0,28 ng/mL và 0,15 ng/mL đến 0,84 ng/mL. Độ thu hồi từ 83,1% đến 89,5%.
- Bisphenol: MDL và MQL cho BPA và BPF lần lượt là 1,2 ng/mL và 3,6 ng/mL. Độ thu hồi đạt 91,6% và 84,0%.
- Nghiên cứu đã áp dụng phương pháp đã chuẩn hóa để phân tích nồng độ của TCS, TCC, paraben và bisphenol trong các mẫu nước bề bơi, hồ và nước sông tại khu vực Hà Nội từ năm 2023 đến 2024.
- Nghiên cứu đã ước lượng rủi ro sinh thái do sự tích lũy của các chất trong mẫu nước hồ, nước sông, nước bề bơi đối với 03 loài tảo, giáp xác và cá chép.

KIẾN NGHỊ

- Từ kết quả của nghiên cứu, chúng tôi đề xuất một số kiến nghị sau nhằm tiếp tục giải quyết vấn đề ô nhiễm các chất gây rối loạn nội tiết mới nổi:
- Cần tiếp tục phát triển các phương pháp phân tích tiên tiến để có thể xác định đồng thời nhiều nhóm chất hữu cơ gây rối loạn nội tiết, bao gồm TCS, TCC, paraben và bisphenol, trên nhiều loại nền mẫu khác nhau.
- Đồng thời, cần mở rộng phạm vi khảo sát để đánh giá toàn diện mức độ ô nhiễm của các chất này trong môi trường và đánh giá rủi ro tổng thể của chúng đối với sức khỏe con người và hệ sinh thái.

ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Nghiên cứu đã cung cấp các phương pháp phân tích chuẩn hóa có độ chính xác và hiệu quả cao để xác định các chất gây rối loạn nội tiết mới nổi: TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nền mẫu nước bằng kỹ thuật sắc ký lỏng ghép nối khối phổ kết hợp với kỹ thuật chiết pha rắn truyền thống.
2. Nghiên cứu đã cung cấp bộ số liệu ban đầu về mức độ phân bố của các chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong một số loại mẫu nước khác nhau thu thập tại khu vực nội đô Hà Nội.
3. Nghiên cứu đã cung cấp những hiểu biết mới về rủi ro do sự tích lũy của các chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong mẫu nước khác nhau tại nội đô Hà Nội và là cơ sở khoa học quan trọng để tiến hành các nghiên cứu chuyên sâu trong tương lai.

CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN LUẬN ÁN

1. Thuy Minh Le, **Nguyen Thuy Ta**, Quynh Thi Le, Anh Ngoc Nguyen, Phuong Thi Pham, Chi Linh Thi Pham, Mai Thi Dang, Yen Hai Dao, Kim Thi Truong, Anh Hong Duong, Anh Quoc Hoang, Tri Manh Tran, Binh Minh Tu (2025). Parabens in pharmaceuticals, personal care products, and surface waters from Vietnam: Concentrations, source-sink profiles, and health risk assessment. International Journal of Environmental Research 2025. Tạp chí thuộc danh mục ISI (Q2), chỉ số tương tác (IF): 3,4, NCS là đồng tác giả đứng tên đầu.
2. **Nguyen Thuy Ta**, Vu Le, Anh Duy Dao, Anh Ngoc Nguyen, Cuc Kim Thi Pham, Yen Hai Dao, Mai Thi Dang, Ngoc Chau Chu, Huyen Thanh Thi Nguyen, Tri Manh Tran (2025), ‘Study on the method for analysis of parabens in swimming pool water samples’, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, được Hội đồng Giáo sư Nhà nước tính 1,0 điểm từ năm 2025, NCS là tác giả đứng tên đầu.
3. **Nguyen Thuy Ta**, Anh Duy Dao, Anh Hong Duong, Ngoc Thuy Nguyen, Yen Hai Dao, Tri Manh Tran (2025) “Development of the method for determination of bisphenol A and bisphenol F in water samples”, 78-86, Analytica Vietnam conference 2025. Hội nghị quốc tế có số ISBN: 978-604-43-4341-9, được Hội đồng Giáo sư Nhà nước tính 1,0 điểm, NCS là tác giả đứng tên đầu.
4. **Tạ Thủy Nguyên**, Đào Duy Anh, Chu Ngọc Châu, Đặng Văn Long, Hoàng Quốc Anh, Phạm Gia Bách, Từ Bình Minh, Trần Mạnh Trí (2025), ‘Sự phân bố của các nhóm chất hữu cơ mới nổi trong nước mặt tại một số khu vực nội đô Hà Nội’, 400-408, Hội thảo về Thực trạng và giải pháp xử lý các vấn đề cấp bách trong công tác bảo vệ môi trường thủ đô Hà Nội.
5. Anh Duy Dao, **Nguyen Thuy Ta**, Ha My Nu Nguyen, Ngoc Chau Chu, Long Van Dang, Anh Quoc Hoang, Tu Binh Minh, Tri Manh Tran (2025), ‘Development of an Effective method for the determination of p-Hydroxybenzoic Acid esters (Parabens) surface sediment in To Lich river’, VNU Journal of Science