

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC

VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



TẠ THỦY NGUYỄN

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội – 2026

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9440118

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ

KI. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC



Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)

[Signature]
Trần Mạnh Trí

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)

[Signature]
Đào Hải Yến

Nguyễn Thị Trung

Hà Nội – 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben, bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày 6 tháng 5 năm 2026

Tác giả luận án

(Ký và ghi rõ họ tên)



TẠ THỦY NGUYÊN

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin được bày tỏ lòng biết ơn tới PGS.TS. **Trần Mạnh Trí** - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội và TS. **Đào Hải Yến** - Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã gợi ý đề tài, hướng dẫn và tạo mọi điều kiện giúp đỡ em trong quá trình thực hiện luận án.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy cô giáo công tác tại Học Viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã giúp em tiếp cận những kiến thức quý báu, là nền tảng và động lực cho em trong môi trường nghiên cứu khoa học, cảm ơn các anh, chị và các bạn trong nhóm nghiên cứu đã nhiệt tình hỗ trợ cùng em tìm hiểu tài liệu, triển khai thí nghiệm trong quá trình thực hiện luận án.

Em xin cảm ơn chân thành tới Ban lãnh đạo, các đồng nghiệp tại Viện Hóa học- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo mọi điều kiện thuận lợi để tôi được học tập, trao đổi nâng cao chuyên môn và kỹ năng nghiên cứu khoa học, cho tôi nhiều lời khuyên quý báu để tôi hoàn thành luận án.

Cuối cùng, trong quá trình làm nghiên cứu sinh không thể tránh khỏi những lúc khó khăn, nản chí, tôi xin được cảm ơn tới gia đình và bạn bè đã luôn động viên và chia sẻ cùng tôi.

Hà Nội, ngày 6 tháng 5 năm 2026

Tác giả luận án

(Ký và ghi rõ họ tên)



TẠ THỦY NGUYÊN

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	4
1.1. Tổng quan các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol	4
1.1.1. Tổng quan hợp chất TCS và TCC.....	4
1.1.2. Tổng quan nhóm hợp chất paraben.....	5
1.1.3. Tổng quan về hợp chất bisphenol.....	8
1.2. Hiện trạng sản xuất và sử dụng các TCS, TCC, paraben và bisphenol	9
1.2.1. Thực trạng sử dụng TCS và TCC.....	9
1.2.2. Thực trạng sử dụng paraben	10
1.2.3. Thực trạng sử dụng bisphenol.....	11
1.3. Nguồn gốc và sự phát tán các hợp chất vào môi trường.....	12
1.3.1. Sự phát tán TCS và TCC trong môi trường	12
1.3.2. Sự phát tán paraben trong môi trường.....	15
1.3.3. Sự phát tán bisphenol trong môi trường	18
1.4. Độc tính của các chất nghiên cứu đến sức khỏe con người và sinh thái	20
1.4.1. Độc tính của TCS và TCC.....	20
1.4.2. Độc tính của paraben	23
1.4.3. Độc tính của bisphenol.....	26
1.5. Các quy định sử dụng đối với TCS, TCC, paraben và bisphenol	28
1.5.1. Quy định của các tổ chức quốc tế.....	28
1.5.2. Quy định sử dụng TCS, TCC, paraben và bisphenol tại Việt Nam	30
1.6. Tổng quan các phương pháp phân tích hiện nay.....	31
1.6.1. Phương pháp xử lý mẫu	31
1.6.2. Phương pháp phân tích triclosan, triclocarban, paraben, bisphenol.....	33
CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM	36
2.1. Đối tượng nghiên cứu	36
2.2. Hóa chất và thiết bị dụng cụ	36

2.2.1. Thiết bị và dụng cụ	36
2.2.2. Hóa chất	37
2.3. Thu mẫu và phân tích.....	39
2.4. Phương pháp và nội dung nghiên cứu	40
2.4.2.1., Khảo sát điều kiện phân tích triclosan và triclocarban.....	41
2.4.2.2. Khảo sát điều kiện phân tích paraben	42
2.4.2.3. Khảo sát điều kiện phân tích bisphenol	42
2.4.3. Khảo sát xác định độ thu hồi, IDL, IQL và xây dựng đường chuẩn	43
2.5. Khảo sát xử lý mẫu	45
2.5.1. Xử lý mẫu trắng	45
2.5.2. Xử lý mẫu nước.....	46
2.5.3. Đề xuất quy trình xác định TCS, TCC, paraben và bisphenol	49
2.5.4. Thẩm định, xác định giới hạn phát hiện và định lượng của phương pháp.....	50
2.6. Đánh giá rủi ro phơi nhiễm tới hệ sinh thái	51
3.1. Xác định điều kiện phân tích sắc kí cho các hợp chất nghiên cứu	54
3.1.1. Điều kiện phân tích TCS và TCC.....	54
3.1.2. Xác định điều kiện phân tích paraben	64
3.1.3. Xác định điều kiện phân tích bisphenol.....	69
3.2. Xây dựng phương pháp phân tích mẫu nước	76
3.2.1. Phương pháp phân tích TCS và TCC	76
3.2.2. Phương pháp phân tích paraben.....	78
3.2.3. Phương pháp phân tích bisphenol	79
3.3. Kết quả phân tích các hợp chất trong môi trường nước.....	80
3.3.1. Kết quả phân tích TCS và TCC trong môi trường nước	80
3.3.2. Kết quả phân tích paraben	84
3.3.3. Kết quả phân tích bisphenol	89
3.4. Đặc trưng mối tương quan nồng độ của các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong các mẫu nước.....	92
3.4.1. Mối tương quan nồng độ của hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nước hồ	92

3.4.2. <i>Mối tương quan nồng độ TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nước sông</i>	94
3.4.3. <i>Mối tương quan nồng độ TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nước bể bơi</i>	95
3.5. <i>Đánh giá rủi ro sinh thái</i>	96
3.5.1. <i>Mức độ rủi ro do các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol tích lũy trong nước hồ đối với tảo xanh</i>	96
3.5.2. <i>Mức độ rủi ro do các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nước hồ đối với loài giáp xác (Daphnia magna)</i>	98
3.5.3. <i>Mức độ rủi ro do các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol tích lũy trong nước hồ đối với loài cá chép (Cyprinus carpio)</i>	99
KẾT LUẬN	101
KIẾN NGHỊ	101
ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN	102
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	103

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt	Giải thích – Tiếng Anh	Giải thích – Tiếng việt
Ac	Acetic acid	Acid acetic
AOAC	Association of official analytical chemists	Hiệp hội các nhà hóa phân tích chính thức
AT	Acid amine transferase	Nhóm enzyme xúc tác chuyển hóa nhóm amino (NH ₂)
BPA	Bisphenol A	Hợp chất bisphenol A
BPF	Bisphenol F	Hợp chất bisphenol F
BPS	Bisphenol S	Hợp chất bisphenol S
BuP	Butylparaben	Hợp chất butylparaben
BzP	Benzylparaben	Hợp chất Benzylparaben
DLLME	Dispersive liquid–liquid microextraction	Vi chiết xuất lỏng-lỏng phân tán
EC	Effect concentration	Nồng độ gây tác động
EDCs	Endocrine disrupting chemicals	Hợp chất gây rối loạn nội tiết
EI	Electron impact	Va chạm điện tử
EPA	Environmental protection agency	Cục bảo vệ môi trường Hoa Kỳ
ESI	Electron spray ionization	Ion hóa kiểu phun điện tử
EtP	Ethylparaben	Hợp chất Ethylparaben
GC	Gas chromatography	Sắc ký khí
HepP	Heptylparaben	Hợp chất heptylparaben
IDL	Instrumental detection limit	Giới hạn phát hiện của thiết bị
IQL	Instrumental quantification limit	Giới hạn định lượng của thiết bị
<i>i</i> PrP	<i>isopropylparaben</i>	Chất isopropylparaben
LC	Liquid chromatography	Sắc ký lỏng
LS	Labelled/surrogate standard	Chất chuẩn đồng hành
MDL	Method detection limit	Giới hạn phát hiện của phương pháp
MeP	Methylparaben	Hợp chất methylparaben
MQL	Method quantification limit	Giới hạn định lượng của phương pháp
MS	Mass spectrometry	Phổ khối lượng
MTCS	Methyltriclosan	Hợp chất methyltriclosan
NOEC	No observed effect concentration	Nồng độ không quan sát thấy tác động

Viết tắt	Giải thích – Tiếng Anh	Giải thích – Tiếng việt
NS	Native standard	Chất chuẩn phân tích
PrP	Propylparaben	Hợp chất propylparaben
Re	Recovery	Độ thu hồi/Hiệu suất thu hồi
RSD	Relative standard deviation	Độ lệch chuẩn tương đối
RT	Retention time	Thời gian lưu
SPE	Solid phase extraction	Chiết pha rắn
SPME	Solid phase microextraction	Vi chiết pha rắn
PheP	Phenylparaben	Hợp chất phenylpareben
PrP	Propylparaben	Chất probylpareben
PTFE	polytetraflourethylene	Hợp chất polytetraflourethylene
PVC	Polyvinyl chloride	Hợp chất Polyvinyl chloride
QuEChERS	Quick – Easy – Cheap – Effective – Rugged - Safe	Nhanh - dễ - rẻ - hiệu quả - ổn định – an toàn
TCS	Triclosan	Hợp chất triclosan
TCC	Triclocarban	Hợp chất triclocarban
THF	Tetrahydrofurane	Hợp chất Tetrahydrofurane
UDP	Uridine diphosphate	Một nucleotide đường quan trọng (thường được viết UDP-glucose)
UHPLC	Ultra high perfomane liquid chromatography	Sắc lý lỏng siêu cao áp
UGT	UDP-glucuronosyltransferase enzymes	Một loại enzyme xúc tác chuyển hóa đường
UV	Ultraviolet	Tia cực tím
UVB	Ultraviolet B	Tia cực tím bước sóng ngắn khoảng 290–320 nm

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Tính chất hóa lý của hai hợp chất TCS và TCC	5
Bảng 1.2. Công thức cấu tạo của từng loại paraben.....	6
Bảng 1.3. Tính chất hóa lý của hợp chất paraben	7
Bảng 1.4. Công thức cấu tạo của BPA và BPF	8
Bảng 1.5. LD ₅₀ của một số động vật khi phơi nhiễm TCS và TCC.....	22
Bảng 1.6. Tính độc cấp tính khi phơi nhiễm với TCC.....	22
Bảng 1.7. Một số tiêu chuẩn về hàm lượng TCS trong một số sản phẩm	29
Bảng 1.8. Quy định về BPA trong vật liệu tiếp xúc với thực phẩm ở Việt Nam	31
Bảng 1.9. Các nghiên cứu TCS, TCC, paraben, bisphenol bằng sắc ký lỏng.....	34
Bảng 2.1. Danh sách chất chuẩn trong nghiên cứu.....	38
Bảng 2.2. Các hóa chất khác dùng thực nghiệm	38
Bảng 2.3. Độ tan của 4 nhóm chất nghiên cứu trong các dung môi.....	39
Bảng 2.4. Các mảnh khối dự kiến được lựa chọn để phân tích TCS và TCC	42
Bảng 2.5. Đường chuẩn làm việc của các nhóm chất	45
Bảng 2.6. Các thí nghiệm khảo sát quy trình xử lý mẫu.....	46
Bảng 2.7. Một số thông số để ước tính rủi ro sinh thái của các chất nghiên cứu	52
Bảng 3.1. Điều kiện sắc ký phân tích TCS và TCC trên LC-MS/MS	54
Bảng 3.2. Thời gian lưu, năng lượng phân mảnh của TCS, TCC và TCS- ¹³ C ₁₂	56
Bảng 3.3. Độ ổn định của tín hiệu phân tích, đường chuẩn và IDL, IQL.....	57
Bảng 3.4. Độ thu hồi của các TCS và TCC khi sử dụng các loại cột SPE (%)	59
Bảng 3.5. Độ thu hồi của TCS và TCC thông qua khảo sát tỉ lệ dung môi (%)	60
Bảng 3.6. Độ thu hồi (%) TCS và TCC (V=5, 7, 10 mL).....	61
Bảng 3.7. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích TCS và TCC	62
Bảng 3.8. Các mảnh khối dự kiến được lựa chọn để phân tích paraben.....	65
Bảng 3.9. Phương trình hồi quy của các paraben	66
Bảng 3.10. Giá trị MDL, MQL và độ thu hồi của phương pháp	67
Bảng 3.11. Độ thu hồi và độ lệch chuẩn của các paraben trong mẫu nước	68
Bảng 3.12. Thông tin mảnh ion của BPA và BPA- ¹³ C ₁₂	69
Bảng 3.13. Thông tin mảnh ion của BPF và BPF-d ₁₀	70
Bảng 3.14. Giới hạn phát hiện IDL và giới hạn định lượng của thiết bị IQL.....	71
Bảng 3.15. Tốc độ dòng và pha động phân tích BPA và BPF bằng LC-MSMS	71
Bảng 3.16. Độ thu hồi chất đồng hành bisphenol theo cột chiết pha rắn.....	73
Bảng 3.17. Độ thu hồi chất đồng hành bisphenol theo thể tích MeOH rửa giải.....	74
Bảng 3.18. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng trong nước	75

Bảng 3.19. Độ thu hồi và độ lệch chuẩn tương đối của các bisphenol trong nước .	76
Bảng 3.20. Nồng độ của TCS và TCC trong mẫu nước hồ	80
Bảng 3.21. Nồng độ (ng/mL) của paraben trong mẫu nước sông Tô Lịch	84
Bảng 3.22. Hệ số tương quan nồng độ của paraben trong nước sông	93
Bảng 3.23. Hệ số tương quan của TCS và TCC, bisphenol trong nước sông.....	93
Bảng 3.24. Hệ số tương quan nồng độ của các hợp chất paraben trong nước sông.	94
Bảng 3.25. Tương quan nồng độ của TCS và TCC, bisphenol trong nước sông	94
Bảng 3.26. Hệ số tương quan nồng độ của paraben trong nước bể bơi	95
Bảng 3.27. Tương quan nồng độ của TCS, TCC và bisphenol trong nước bể bơi	96
Bảng 3.28. Hệ số RQ ước tính đối với Tảo trong các hồ của Hà Nội	97
Bảng 3.29. Hệ số RQ ước tính đối với Daphnia trong các hồ của Hà Nội	98
Bảng 3.30. Hệ số Rq ước tính đối với cá trong các hồ của Hà Nội	99

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Cấu tạo phân tử của triclosan	4
Hình 1.2. Công thức cấu tạo của triclocarban	4
Hình 1.3. Công thức cấu tạo chung của paraben	6
Hình 1.4. Công suất sản xuất bisphenol năm 2019	12
Hình 1.5. Con đường phơi nhiễm TCS và TCC từ môi trường	13
Hình 1.6. Sự chuyển hóa sinh học của paraben	24
Hình 1.7. Cơ chế gây hại ADN trên da của hợp chất paraben	25
Hình 3.1. Sắc ký đồ tách TCS và TCC trên LC-MS/MS	55
Hình 3.2. Cơ chế phân mảnh của TCS ở chế độ ion hóa âm	55
Hình 3.3. Cơ chế phân mảnh của TCC ở chế độ ion âm.....	56
Hình 3.4. Phương trình đường chuẩn của TCC và TCS	58
Hình 3.5. Độ thu hồi của TCS và TCC khi sử dụng các cột SPE	58
Hình 3.6. Kết quả khảo sát dung môi rửa giải TCS và TCC	60
Hình 3.7. Kết quả khảo sát thể tích dung môi rửa giải TCS và TCC.....	61
Hình 3.8. Độ thu hồi phương pháp xác định TCS và TCC (10 ng/ml, 50 g/mL)	63
Hình 3.9. Sắc đồ phân tích các paraben	64
Hình 3.10. So sánh hiệu suất chiết giữa các cột SPE.....	66
Hình 3.11. Độ thu hồi của paraben	68
Hình 3.12. Sắc kí đồ của BPA và BPF.....	72
Hình 3.13. Đường chuẩn phân tích BPA và BPF	73
Hình 3.14. Biểu đồ độ thu hồi chất đồng hành bisphenol theo cột chiết pha rắn	74
Hình 3.15. Biểu đồ độ thu hồi chất đồng hành theo thể tích MeOH rửa giải	75
Hình 3.16. Quy trình xử lý mẫu phân tích TCS và TCC	77
Hình 3.17. Quy trình xử lý mẫu phân tích paraben.....	78
Hình 3.18. Quy trình phân tích bisphenol.....	79
Hình 3.19. Nồng độ trung bình của TCS và TCC trong các mẫu nước hồ.....	81
Hình 3.20. Nồng độ của TCS và TCC trong nước hồ tại Hà Nội	82
Hình 3.21. Nồng độ của TCS và TCC trong nước sông tại Hà Nội.....	83
Hình 3.22. Nồng độ của TCS và TCC trong nước bể bơi.....	83
Hình 3.23. Nồng độ của paraben trong nước sông Tô Lịch.....	85
Hình 3.24. Nồng độ của paraben trong nước hồ tại Hà Nội	86
Hình 3.25. Nồng độ của paraben trong các mẫu nước hồ và sông năm 2024.....	87
Hình 3.26. Nồng độ của paraben trong nước bể bơi khu vực Hà Nội	89
Hình 3.27. Nồng độ của bisphenol trong mẫu nước sông Tô Lịch.....	90
Hình 3.28. Nồng độ của bisphenol trong mẫu nước hồ	91
Hình 3.29. Nồng độ của bisphenol trong nước bể bơi tại Hà Nội	92

MỞ ĐẦU

Triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol là các nhóm hợp chất hữu cơ tổng hợp được sử dụng phổ biến trong nhiều ngành công nghiệp với những vai trò khác nhau. Vì vậy, các hóa chất này có mặt trong nhiều sản phẩm thương mại và vật dụng gia đình. Triclosan (TCS) và triclocarban (TCC) được sử dụng làm tác nhân kháng khuẩn, khử trùng và bảo quản trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân như xà phòng, kem đánh răng, mỹ phẩm, dược phẩm, phụ gia nhựa và chất bảo quản thực phẩm [1-3]. Tương tự, paraben (các ester của 4-hydroxybenzoic acid) cũng là một nhóm hợp chất có tính kháng khuẩn và kháng nấm phổ rộng, do đó được sử dụng nhiều trong dược phẩm, thực phẩm và sản phẩm chăm sóc cá nhân [2, 4, 5]. Trong khi đó, với đặc tính dẻo cao, bisphenol được dùng trong mỹ phẩm, dược phẩm, đồ gia dụng bằng nhựa và nhiều vật dụng gia đình khác [6]. Như vậy, xét về tiềm năng ứng dụng, các hóa chất này đều được sử dụng rộng rãi với nhiều vai trò khác nhau trong các sản phẩm thương mại. Đáng chú ý, đã có những báo cáo cho thấy thành phần của các nhóm chất paraben và bisphenol có thể chiếm đến vài phần trăm khối lượng trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân và vật dụng gia đình.

Về tính chất hóa lý, các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol được thêm vào các sản phẩm thương mại nhưng lại không tạo được liên kết hóa học bền với vật liệu chính. Do đó, chúng dễ dàng phát tán ra môi trường trong quá trình sản xuất, vận chuyển, bảo quản, sử dụng và thải bỏ. Một số nghiên cứu gần đây đã báo cáo sự hiện diện của các hóa chất này trong hầu hết các môi trường sống chẳng hạn đất, trầm tích, bụi, nước, không khí và thậm chí đi vào chuỗi thức ăn của con người. Trong quá trình sử dụng, một phần những hợp chất này đi theo nước thải vào các nguồn nước như sông, hồ, trạm xử lý hay nước biển. Xa hơn nữa, chúng tích tụ trong bùn, trầm tích và đi vào cơ thể sống của sinh vật [3, 7, 8]. Khi tiếp xúc với môi trường bị ô nhiễm, con người có thể bị phơi nhiễm các hóa chất này thông qua các con đường khác nhau như hít thở không khí, hấp thụ qua da, tiêu thụ thực phẩm và nước uống. Các nghiên cứu về đánh giá phơi nhiễm đã phát hiện sự có mặt của các hóa chất này (hoặc chất chuyển hóa của chúng) trong nhiều mẫu sinh học như huyết tương, nước tiểu và sữa mẹ [9, 10]. Điều đáng lo ngại hơn bởi các nghiên cứu trên động vật thí nghiệm đã chỉ ra những hóa chất này có độc tính và do đó chúng được xếp vào nhóm chất gây rối loạn nội tiết mới nổi

(Endocrine disrupting chemicals: EDCs) [11-13]. Dựa trên cơ sở đó, một số tổ chức trên thế giới đã ban hành các tiêu chuẩn nhằm giới hạn nồng độ cho phép của các hóa chất này trong sản phẩm thương mại, thậm chí có những chất còn bị cấm trong các vật dụng tiếp xúc trực tiếp với con người. Tại Việt Nam, một số quy định liên quan đến các hóa chất này cũng đã được ban hành. Năm loại paraben và bisphenol A đã bị hạn chế sử dụng trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân và dược phẩm. Quy định nồng độ TCS trong mỹ phẩm không vượt quá 0,3% về khối lượng. Tổng nồng độ paraben không vượt quá 8 g/kg mỹ phẩm, trong đó đơn chất paraben không quá 4 g/kg. Bisphenol bị cấm sử dụng trong các sản phẩm dành cho trẻ em [14].

Cùng với sự phát triển của khoa học và công nghệ, việc quy định sử dụng và kiểm soát nguồn phát thải các hóa chất tổng hợp nói chung và nhóm chất EDCs nói riêng, nhằm bảo vệ môi trường trở nên cấp bách hơn bao giờ hết. Tuy nhiên, các phương pháp phân tích chính xác, hiện đại và hiệu quả để định lượng các hóa chất như TCS, TCC, paraben và bisphenol trong sản phẩm và môi trường vẫn còn hạn chế. Năng lực phân tích các hợp chất này của các phòng thí nghiệm, viện nghiên cứu và trung tâm phân tích cũng còn khá khiêm tốn. Bên cạnh đó, những hiểu biết của cộng đồng về mức độ ô nhiễm, rủi ro phơi nhiễm do sự tích lũy của các hóa chất này trong môi trường vẫn chưa đầy đủ. Các tiêu chuẩn/quy chuẩn quốc gia về các hóa chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong môi trường vẫn chưa đồng bộ. Nguyên nhân chính được cho là do thiếu những nghiên cứu phát triển phương pháp phân tích phù hợp, thiếu các báo cáo quan trắc tổng thể về đánh giá mức độ phân bố và ô nhiễm, cùng với việc hạn chế thông tin về rủi ro do sự tích lũy của các chất EDCs trong môi trường.

Ô nhiễm môi trường đang là vấn đề cấp bách tại các thành phố lớn tại Việt Nam, đặc biệt là Hà Nội. Mức độ ô nhiễm gia tăng liên tục do sự phát triển kinh tế và mức độ đô thị hóa nhanh chóng. Thực tiễn đòi hỏi mục tiêu phát triển kinh tế không thể đánh đổi lấy ô nhiễm môi trường. Vì vậy, nhiệm vụ đặt ra là cần có các giải pháp, biện pháp phù hợp để đảm bảo mục tiêu kép nhằm phát triển kinh tế-xã hội bền vững. Để góp phần bổ sung thông tin về phương pháp phân tích hiện đại, đánh giá mức độ phân bố và rủi ro của các hóa chất này trong môi trường, nghiên cứu sinh đã lựa chọn đề tài luận án “Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben, bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội”. Đề tài luận án

nghiên cứu thành công đã mang lại những ý nghĩa khoa học và thực tiễn sâu sắc, đóng góp vào sự phát triển chung của chuyên ngành và lĩnh vực.

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 trong mẫu nước hồ, nước sông và nước bể bơi trên địa bàn Hà Nội. Kết quả của đề tài đã thành công trong việc xây dựng phương pháp phân tích phù hợp cho các hợp chất này trong mẫu nước sông và hồ trên địa bàn Hà Nội, một hướng nghiên cứu còn rất mới ở Việt Nam. Luận án tập trung vào việc chuẩn hóa quy trình phân tích các nhóm chất này trong các đối tượng môi trường nước, sau đó áp dụng quy trình đã được lập dựng được để phân tích và đánh giá nguồn gốc phát tán, sự phân bố và rủi ro của chúng đối với hệ sinh thái. Những đóng góp của nghiên cứu đã cung cấp thêm hiểu biết mới về phát triển phương pháp phân tích hiện đại, bước đầu đánh giá mức độ ô nhiễm và rủi ro do các chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong môi trường. Đây là cơ sở khoa học đáng tin cậy để các cơ quan quản lý nhà nước tiếp tục nghiên cứu và ban hành các tiêu chuẩn/quy chuẩn về các hóa chất này, góp phần bảo vệ môi trường và hướng đến mục tiêu phát triển bền vững.

Những đóng góp mới của luận án: Những đóng góp của nghiên cứu đã cung cấp thêm hiểu biết mới về phát triển phương pháp phân tích hiện đại, bước đầu đánh giá mức độ ô nhiễm và rủi ro do các chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong môi trường. Đây là cơ sở khoa học đáng tin cậy, góp phần vào việc bảo vệ môi trường, hướng đến mục tiêu phát triển kinh tế - xã hội bền vững.

- Nghiên cứu đã cung cấp các phương pháp phân tích phù hợp 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.

- Nghiên cứu đã cung cấp bộ số liệu ban đầu về mức độ phân bố của các chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nước hồ, nước sông, nước bể bơi thu thập tại khu vực nội đô Hà Nội.

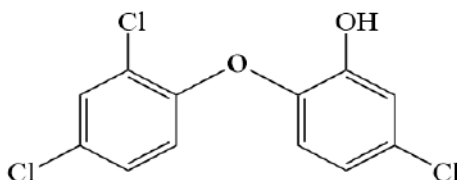
- Nghiên cứu đã cung cấp những hiểu biết mới về rủi ro do sự tích lũy của các chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong mẫu nước hồ, nước sông tại nội đô Hà Nội và là cơ sở khoa học quan trọng để tiến hành các nghiên cứu chuyên sâu trong tương lai.

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

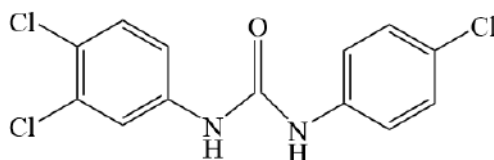
Hợp chất triclosan (TCS) là một hợp chất hữu cơ đa chức, trong phân tử chứa 3 nguyên tử chlorine, vòng thơm, nhóm phenol và nhóm ether (Hình 1.1). Liên minh quốc tế về hóa chất tinh khiết và ứng dụng (IUPAC) gọi tên TCS là 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol. Ngoài ra, TCC còn có các tên gọi khác 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 [1-3].



Hình 1.1. Cấu tạo phân tử của triclosan

Hợp chất này có dạng tinh thể màu trắng, ít tan trong nước nhưng tan trong một số dung môi hữu cơ và có tính ưa béo cao. Triclosan là chất kháng khuẩn và kháng nấm phổ rộng được sử dụng rộng rãi trong một số sản phẩm chăm sóc cá nhân và gia dụng gia đình như mỹ phẩm, kem đánh răng và chất tẩy rửa ở nồng độ lên tới 1,5% [2].

Hợp chất triclocarban (trichlorocarbanilide, TCC, Solubacter) là một hợp chất hữu cơ 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 1.2. TCC là chất có dạng bột màu trắng, không tan trong nước, với khối lượng phân tử 315,58 g/mol, nhiệt độ nóng chảy từ 254–256 °C và khối lượng riêng 1,53 g/cm³. Tính chất đặc trưng của triclocarban và triclosan được chỉ ra trong Bảng 1.1 [2].



Hình 1.2. Công thức cấu tạo của triclocarban

Cấu trúc của triclocarban chứa hai nhóm chlorophenyl, tương tự nhóm carbanilide trong một số loại thuốc và thuốc trừ sâu. Do cấu trúc vòng benzene, chất

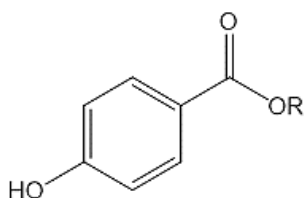
này có tính kỵ nước, bền trong môi trường và dễ tích lũy trong mô mỡ sinh vật. Khi tiếp xúc với chất oxy hóa hoặc base mạnh, TCC trở nên độc hại, có thể gây nổ và sinh nhiệt lớn [2]. Được bắt đầu nghiên cứu sử dụng từ những năm 1957, TCC xuất hiện phổ biến trong kem đánh răng, xà phòng, chất tẩy rửa, mỹ phẩm và phát tán vào các nguồn nước. Tại Hoa Kỳ, TCC chiếm khoảng 5% khối lượng trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân và nằm trong danh sách các hóa chất được sử dụng nhiều nhất, với lượng tiêu thụ 500.000 – 1.000.000 lbs (tương đương 250.000–500.000 kg) theo báo cáo của Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ năm 2002 [15].

Bảng 1.1. Tính chất hóa lý của hai hợp chất TCS và TCC

Đại lượng	TCS	TCC
Khối lượng phân tử	289,54 g/mol	315,58 g/mol
Khối lượng riêng	1,49 g/cm ³	1,53 g/cm ³
Điểm nóng chảy	55–57 °C (131–135 °F; 328–330 K)	254–256 °C (489 - 493 °F; 527–529 K)
Điểm sôi	120 °C (248 °F; 393 K)	> 150 °C (302 °F; 423 K)
Độ tan	- Nước: 0,001g/100 g (0,01 g/mL) ở 20 °C. - <i>n</i> -hexane: 8,5 g/100 g (0,085 g/mL) ở 25 °C. - Ammonium 0,30 g/100 g (0,003 g/mL) ở 25 °C.	Kém tan trong nước

1.1.2. Tổng quan nhóm hợp chất paraben

Paraben (*p*-hydroxybenzoate) là ester của 4-hydroxybenzoic acid có công thức cấu tạo chung như Hình 1.3 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 và PheP), công thức cấu tạo của các paraben được trình bày trong Bảng 1.2 [4, 16]



Hình 1.3. Công thức cấu tạo chung của paraben

Bảng 1.2. Công thức cấu tạo của từng loại paraben [16]

Tên chất	Công thức hoá học	Khối lượng phân tử (gam/mol)
Methylparaben (MeP)	 $C_8H_8O_3$	152,15
Ethylparaben (EtP)	 $C_9H_{10}O_3$	166,17
Propylparaben (PrP)	 $C_{10}H_{12}O_3$	180,20
Isopropylparaben (iPrP)	 $C_{10}H_{12}O_3$	180,20
Butylparaben (BuP)	 $C_{11}H_{14}O_3$	194,23
Benzylparaben (BzP)	 $C_{14}H_{12}O_3$	228,25
Heptylparaben (HepP)	 $C_{14}H_{20}O_3$	236,31

Phần lớn các paraben tồn tại dưới dạng tinh thể không màu hoặc màu trắng ở điều kiện thường, hầu như không mùi hoặc có vị chấy nhẹ. Trong số các paraben được sử dụng phổ biến, methylparaben (MeP), propylparaben (PrP) và isopropylparaben (iPrP) có khả năng tan trong nước tốt hơn so với các loại paraben có khối lượng phân tử lớn hơn. Tuy nhiên, các paraben đều hòa tan tốt trong các dung môi hữu cơ như methanol, ethanol và acetonitrile. Các paraben đều ổn định trong môi trường pH từ 3 đến 8. Một số tính chất của nhóm hợp chất này được trình bày trong Bảng 1.3 [4, 17].

Bảng 1.3. Tính chất hóa lý của hợp chất paraben

Tính chất	Methyl paraben	Ethyl paraben	Propyl paraben	Isopropyl paraben	Butyl paraben	Benzyl paraben	Heptyl paraben
Nhiệt độ nóng chảy (°C)	127–128	116–117	96–97	86	68–69	111	-
Nhiệt độ sôi (°C)	275	298	-	276	-	355	353
Áp suất bay hơi	$2,37 \times 10^{-4}$	$29,29 \times 10^{-5}$	$5,55 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-4}$	$3,37 \times 10^{-6}$	$1,70 \times 10^{-5}$
Hòa tan trong nước (g/L)	2,5	0,75	0,5	$6,9 \times 10^2$	0,17	$1,07 \times 10^2$	-
Log K _{ow}	1,96	2,47	3,04	2,91	3,57	3,56	4,83
pK _a	8,17	8,22	8,35	-	8,37	-	-

1.1.3. Tổng quan về hợp chất bisphenol

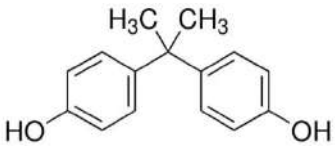
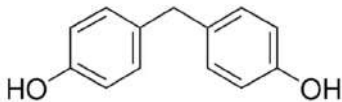
Bisphenol là một nhóm hợp chất hóa học có công thức cấu tạo chứa hai vòng phenol ($-C_6H_4OH$) [18]. Do có cấu trúc và tính chất hóa lý đa dạng, các hợp chất này được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghiệp và sản phẩm tiêu dùng. Trong số đó, bisphenol A (BPA) là hợp chất phổ biến nhất, cùng với các chất thay thế có cấu trúc tương tự như bisphenol F (BPF).

Bisphenol được tạo thành từ hai hợp chất phenolic liên kết với nhau bằng cầu nối carbon hoặc lưu huỳnh tại vị trí para của nhóm hydroxyl [18, 19]. Hai hợp chất phổ biến nhất là:

Bisphenol A (BPA): 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane

Bisphenol F (BPF): 4,4'-dihydroxydiphenylmethane

Bảng 1.4. Công thức cấu tạo của BPA và BPF

Chất phân tích	Công thức cấu tạo	Công thức phân tử	Khối lượng phân tử (g/mol)	Độ tan trong nước
Bisphenol A (BPA)		$C_{15}H_{16}O_2$	228,3	0,12 – 0,3 g/L
Bisphenol F (BPF)		$C_{13}H_{12}O_2$	200,2	0,36 g/L

BPA có công thức phân tử $C_{15}H_{16}O_2$ là một hợp chất quan trọng trong nhóm bisphenol. BPA là một chất rắn không màu, có áp suất hơi thấp và độ hòa tan vừa phải trong nước, nhưng dễ hòa tan trong các dung môi hữu cơ như methanol và acetonitrile. BPA được sử dụng rộng rãi để sản xuất polycarbonate (một loại nhựa trong suốt và cứng) và nhựa epoxy (sử dụng trong đồ gia dụng, sản phẩm công nghiệp và y tế). Tuy nhiên, do độc tính cao, việc sử dụng BPA đã bị hạn chế hoặc cấm trong nhiều ứng dụng nhằm giảm thiểu rủi ro cho sức khỏe con người và bảo vệ môi trường.

BPF có công thức phân tử $C_{13}H_{12}O_2$, thường được dùng làm chất thay thế BPA. Giống như BPA, BPF được sử dụng để sản xuất nhựa epoxy và polycarbonate, đặc biệt trong các hệ thống đòi hỏi độ bền và độ dày cao như lớp phủ sàn công nghiệp,

bồn chứa, đường ống, vữa và keo kết dính. Các sản phẩm tiêu dùng như sơn mài, ống nước, chất trám răng và bao bì thực phẩm cũng sử dụng nhựa epoxy BPF [20, 21].

Mặc dù BPF được kỳ vọng là một chất thay thế hiệu quả, các nghiên cứu về mức độ an toàn của nó so với BPA vẫn còn hạn chế. Do nhóm hợp chất bisphenol nói chung đều có độc tính gây hại, việc tiếp tục nghiên cứu để tìm ra các sản phẩm chứa BPF an toàn và thân thiện hơn với môi trường là một việc làm hết sức cần thiết.

1.2. Hiện trạng sản xuất và sử dụng các TCS, TCC, paraben và bisphenol

1.2.1. Thực trạng sử dụng TCS và TCC

TCS được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân có nhãn "kháng khuẩn" hoặc "kháng vi khuẩn", bao gồm nước giặt, kem đánh răng và các sản phẩm làm sạch. Ngoài ra, TCS còn được sử dụng trong một số loại vải, đồ chơi và đồ dùng nhà bếp [22]. Sản lượng TCS hằng năm trên toàn thế giới vào năm 1998 là khoảng 1.500 tấn, trong đó khoảng 350 tấn và hơn 450 tấn được sử dụng lần lượt ở Châu Âu và Hoa Kỳ. Sự phát thải TCS ra môi trường là từ các sản phẩm chăm sóc cá nhân chứa khoảng 0,1% đến 0,3% (w/w). Do những sản phẩm này được sử dụng bôi bên ngoài da, TCS thường không bị biến đổi về mặt chuyển hóa và được thải trực tiếp vào hệ thống nước thải sinh hoạt, sau đó đi đến các nhà máy xử lý nước. Tại Châu Âu, khoảng 85% tổng lượng TCS được sử dụng trong sản phẩm chăm sóc cá nhân, 5% cho hàng dệt may và 10% cho nhựa và vật liệu tiếp xúc với thực phẩm [23, 24].

Tương tự như TCS, TCC là một tác nhân kháng khuẩn được sử dụng trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân, đặc biệt là các sản phẩm làm sạch da như xà phòng bánh/lỏng kháng khuẩn, kem dưỡng thể, chất khử mùi và các loại nước rửa tay. Nhờ đặc tính diệt nấm và bảo quản, TCC cũng được dùng trong các sản phẩm như chất làm mát không khí, chất hoàn thiện vải và da. Tuy nhiên, do những rủi ro tiềm tàng đối với con người và động vật, một số quốc gia như Hoa Kỳ và châu Âu đã ban hành các quy chuẩn, thậm chí cấm sử dụng các hợp chất này trong một số sản phẩm.

Cụ thể, đối với các sản phẩm mỹ phẩm bôi ngoài da, nồng độ TCC tối đa cho phép là 0,2% (khi sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp) để đảm bảo an toàn cho cả trẻ em (0,5–18 tuổi) và người lớn. Trong các sản phẩm dùng để tẩy rửa (không phải chức năng bảo quản), hàm lượng TCC an toàn ở nồng độ tối đa 1,5% (khi sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp) cho cả trẻ em và người lớn [24]. Mặc dù vậy, Ủy ban khoa học về an

toàn người tiêu dùng Hoa Kỳ khuyến cáo không nên sử dụng TCC ở nồng độ cao hơn 0,2% trong nước súc miệng cho cả người lớn và trẻ em [24]. Ngoài ra, việc sử dụng TCC trong kem đánh răng cũng được coi là không an toàn cho trẻ em dưới 6 tuổi. Vào năm 2016, Cục Quản lý thực phẩm và dược phẩm Hoa Kỳ đã cấm sử dụng TCC trong các loại dung dịch nước rửa tay và sữa tắm không kê đơn, tuy nhiên hợp chất này vẫn được sử dụng tại một số nước như Trung Quốc [25]. Do đó hàng năm các hợp chất này vẫn được sử dụng và tiêu thụ trên thế giới, khoảng 100–1000 tấn TCC được tiêu thụ ở châu Âu và 454 tấn/năm ở Hoa Kỳ [24].

1.2.2. *Thực trạng sử dụng paraben*

Paraben đã được sử dụng rộng rãi từ những năm 1920 làm chất bảo quản và thành phần hương liệu trong nhiều sản phẩm mỹ phẩm như kem dưỡng ẩm, đồ trang điểm, kem đánh răng, và các sản phẩm chăm sóc tóc, cạo râu [26]. Ngoài ra, chúng còn được dùng làm chất bảo quản kháng khuẩn, thành phần hương liệu và chất tăng hương vị trong các sản phẩm sức khỏe tự nhiên, thuốc theo toa, thuốc không kê toa, sản phẩm diệt côn trùng và sản phẩm tiêu dùng. Methylparaben (MeP) và propylparaben (PrP) cũng được phép sử dụng làm chất bảo quản trong một số loại thực phẩm và đồ uống ở nhiều quốc gia. Paraben còn tồn tại tự nhiên trong một số loại thực phẩm như quả mọng, trái cây, rượu vang và vani.

Từ 1920, paraben được sử dụng là chất phụ gia phổ biến nhất trong mỹ phẩm và dược phẩm, một báo cáo nghiên cứu đã chỉ ra năm 2006, hơn 22.000 loại mỹ phẩm có chứa paraben làm chất bảo quản. Do khả năng ứng dụng rộng rãi, việc tiêu thụ và sử dụng paraben tại các nước đã tăng lên từng năm. Theo thống kê từ những năm 1990, tại Hoa Kỳ sản lượng MeP hàng năm lên tới 5000 tấn. Tại Trung Quốc, theo báo cáo từ một công ty sản xuất lớn, năng suất sản xuất MeP và EtP đạt 500 tấn/tháng vào năm 2020. Đặc biệt, sản lượng PrP còn cao hơn, vượt quá 10.000 tấn/tháng. Sự gia tăng sản lượng là do các hợp chất MeP, EtP và PrP được cho phép sử dụng với nồng độ tối đa trong thực phẩm là 0,5 g/kg và được công nhận là phụ gia thực phẩm vào tháng 03 năm 2002 tại Trung Quốc, đồng thời MeP, EtP và PrP được thay thế dần cho benzoic acid và sodium benzoate bị cấm sử dụng, đây là nguyên nhân sự gia tăng sử dụng của nhóm hợp chất paraben [11, 27].

Việc mua bán và sử dụng paraben tại Việt Nam chưa được thống kê đầy đủ, nguồn gốc chính của paraben là được nhập khẩu các nguyên liệu và sản phẩm thành phẩm, trong khi việc sản xuất và pha chế trong nước không đáng kể. Tuy nhiên, Bộ Y tế đã xây dựng các quy định quản lý mỹ phẩm, cấm sử dụng hai hóa chất thuộc nhóm paraben là iPrP và BzP trong mỹ phẩm [14].

1.2.3. Thực trạng sử dụng bisphenol

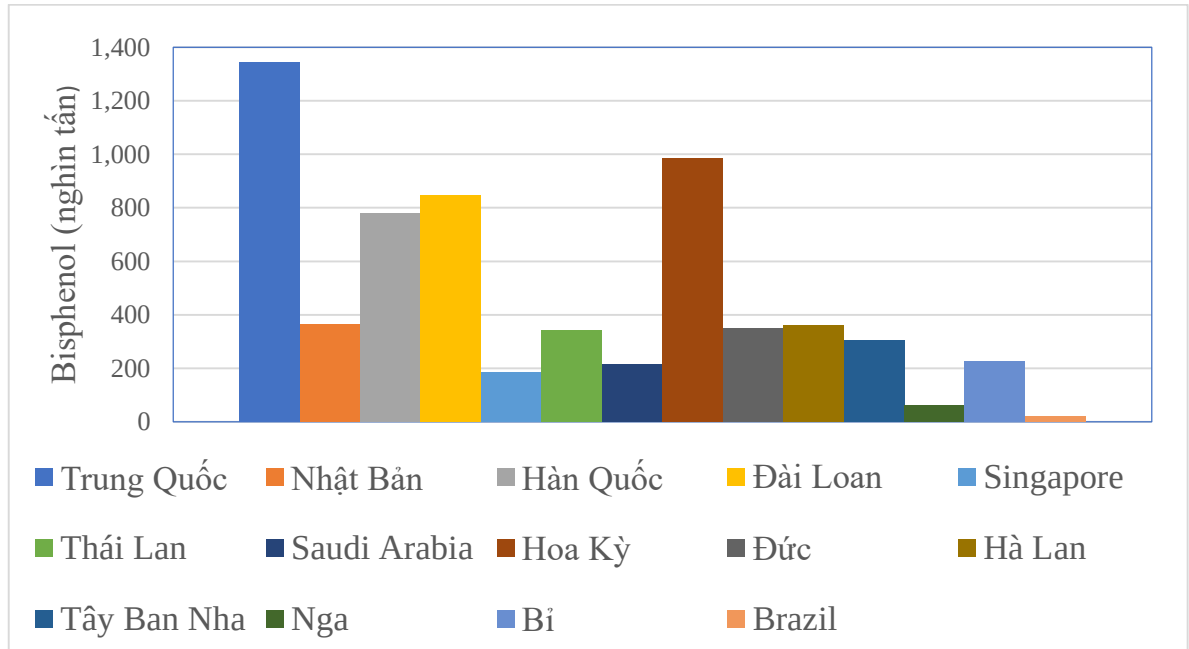
Bisphenol A (BPA) được tổng hợp lần đầu tiên vào những năm 1890 và bắt đầu được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp từ những năm 1950, chủ yếu để sản xuất nhựa epoxy và polycarbonate [6]. BPA được điều chế bằng cách ngưng tụ phenol với acetone có acid làm chất xúc tác. Hợp chất này được ứng dụng như một chất trung gian liên kết, hóa dẻo và làm cứng trong sản xuất nhựa, sơn, vải, sơn mài và làm chất phụ gia chống cháy. Khoảng 96% lượng BPA sản xuất được dùng để sản xuất nhựa, với tỷ lệ lớn nhất là polycarbonate (71%) và nhựa epoxy (29%) [20, 28].

Do nhu cầu ngày càng tăng, sản lượng BPA trên toàn cầu liên tục tăng trong những năm gần đây, đạt khoảng 8 triệu tấn mỗi năm. Thị trường BPA toàn cầu được dự báo sẽ duy trì ở mức khoảng 7,3 triệu tấn vào năm 2023. Các nước vùng Đông Bắc Á chiếm tỷ lệ lớn, lên đến 50% thị phần BPA toàn cầu, trong đó Trung Quốc là một trong những nước sản xuất chính. Nhiều sản phẩm tiêu dùng sử dụng nhựa polycarbonate (PC), bao gồm thiết bị y tế, đồ điện tử gia dụng, dụng cụ thể thao và chai nước. Nhựa epoxy thường được dùng để bảo vệ thực phẩm và đồ uống đóng hộp, cũng như phủ các nắp kim loại của chai và lọ thủy tinh. Bên cạnh BPA, khoảng 200 hóa chất có cấu trúc tương tự cũng được sử dụng trong công nghiệp [29].

Các quốc gia châu Á được đánh giá là nơi sản xuất bisphenol lớn trên toàn cầu. Năm 2019, Trung Quốc và Đài Loan dẫn đầu về sản lượng, lần lượt sản xuất 1.342 nghìn tấn và 847 nghìn tấn. Hàn Quốc cũng sản xuất một lượng lớn (779 nghìn tấn), cao hơn cả Hoa Kỳ (983 nghìn tấn). Các quốc gia châu Âu cũng đóng góp đáng kể vào sản lượng toàn cầu, bao gồm Hà Lan (363 nghìn tấn), Đức (351 nghìn tấn), Tây Ban Nha (306 nghìn tấn) và Bỉ (225 nghìn tấn) [30], sản lượng bisphenol được sản xuất của một số nước trên thế giới năm 2019 trình bày trong Hình 1.4.

Bisphenol được sử dụng chủ yếu làm chất làm cứng trong sản xuất nhựa polycarbonate và epoxy resin. Ngoài ra, hợp chất này còn đóng vai trò là chất chống

oxy hóa, làm chậm quá trình lão hóa nhựa khi tiếp xúc với bức xạ tia cực tím. Ngoài ra, bisphenol còn được sử dụng như một chất phụ gia trong sản xuất cao su và nhựa để tăng độ bền, độ đàn hồi, cũng như trong một số loại keo và chất kết dính để tạo lớp bảo vệ chống thấm nước [31, 32].



Hình 1.4. Sản lượng sản xuất và tiêu thụ bisphenol năm 2019

Ngày nay, việc bisphenol được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp đã dẫn đến sự phát tán và phơi nhiễm hợp chất này trong môi trường. Điều này gây ra nhiều lo ngại về sức khỏe con người, bao gồm nguy cơ mắc bệnh ung thư, tác động tiêu cực đến hệ thống hormone và ảnh hưởng đến sự phát triển của thai nhi. Trong đó, BPA là hợp chất được quan tâm đặc biệt trong nhiều năm gần đây.

Vì những lo ngại này, nhiều quốc gia và tổ chức quốc tế đã hạn chế hoặc cấm sử dụng BPA trong một số ứng dụng nhất định. Đồng thời, họ cũng đang tìm kiếm các hợp chất thay thế an toàn và thân thiện hơn với môi trường. Mặc dù mang lại nhiều lợi ích, bisphenol cũng gây ra những rủi ro đáng kể. Do đó, việc phân tích và đánh giá mức độ ô nhiễm cũng như hàm lượng của hợp chất này, đặc biệt trong môi trường nước, có tính cấp thiết hiện nay.

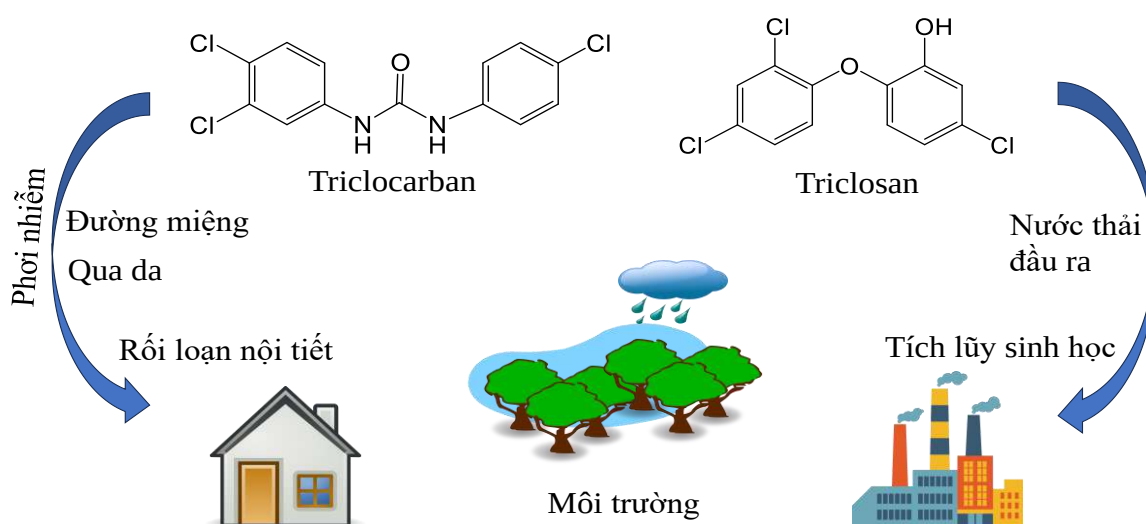
1.3. Nguồn gốc và sự phát tán các hợp chất vào môi trường

1.3.1. Sự phát tán TCS và TCC trong môi trường

1.3.1.1. TCS và TCC trong môi trường nước

TCS và TCC được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân như xà phòng, kem đánh răng và các sản phẩm tẩy rửa, chúng là những chất kháng khuẩn phổ biến được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm y tế, dệt may và chăm sóc cá nhân. TCS cũng được sử dụng trong một số loại vải, đồ chơi và đồ dùng nhà bếp. Do đó, có thể nhận định rằng các nguồn thải chính TCS và TCC vào môi trường đến từ mỹ phẩm, các chất tẩy rửa, đồ gia dụng và các sản phẩm chăm sóc cá nhân. TCS và TCC đi vào môi trường chủ yếu thông qua nước thải sinh hoạt và sau đó đi vào các môi trường khác. Chỉ một lượng nhỏ được phân hủy trong quá trình xử lý nước và hơn 80% bị hấp phụ vào bùn. Từ đó, chúng lại đi vào môi trường khi được sử dụng để làm phân bón để cải tạo đất hoặc đào thải. TCC có khả năng tồn tại bền trong đất và thời gian bán hủy trong khoảng thời gian tới 60 ngày. Do đó, hàm lượng TCC trong bùn thường rất cao, có thể lên tới 13.100 ng/g [33, 34].

Hai hợp chất này đã được tìm thấy trong nước thải từ các nhà máy xử lý nước, nước hồ, nước sông và thậm chí có trong cả nước uống. Việc sử dụng TCS và TCC ngày càng nhiều là nguyên nhân dẫn đến chúng phát tán vào môi trường theo nhiều con đường khác nhau và phơi nhiễm trực tiếp đến con người qua con đường hô hấp, tiêu hóa và qua da như Hình 1.5.



Hình 1.5. Con đường phơi nhiễm TCS và TCC từ môi trường [2]

Các đặc tính hóa lý của TCS và TCC cho thấy chúng có khả năng tích lũy sinh học và tồn tại lâu dài trong môi trường, gây ra những lo ngại về hủy hoại hệ sinh thái và ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người.

Các nghiên cứu gần đây chỉ ra sự hiện diện rộng rãi của triclosan (TCS) trong môi trường, đặc biệt là trong nước thải từ các nhà máy xử lý nước, nước sông và bùn

thải ở nhiều quốc gia. Một nghiên cứu tại Hoa Kỳ cho thấy TCS là một trong bảy chất gây ô nhiễm hàng đầu trong nước mặt, nồng độ tối đa lên tới 2.300 ng/L [35].

Nồng độ TCS đo được trong nền mẫu nước nằm trong khoảng 1,4–40.000 ng/L trong nước bề mặt, khoảng 20–86.161 ng/L trong nước biển và < 0,001–100 ng/L trong nước uống. Các nghiên cứu tại các trạm xử lý nước cũng chỉ ra rằng cả TCS và TCC đều được phát hiện trong nước thải đầu vào và thậm chí cả trong nước thải đầu ra sau khi đã qua xử lý. Nồng độ của chúng nằm trong khoảng từ 23 đến 5.370 ng/L. Một báo cáo khác từ một trạm xử lý nước ở Nam Phi cho thấy khoảng nồng độ TCS và TCC trong nước thải đầu vào và đầu ra lần lượt là 1,91 – 73,5 µg/L và 1,73 – 6,98 µg/L [35].

Nghiên cứu sự tồn tại của TCS trong nước bể bơi và bồn tắm nước nóng ở Iran cũng đã xác nhận được sự hiện diện của chúng. Nồng độ TCS trong nước tắm tại các bể bơi của nữ giới cao hơn so với nam giới, nguyên nhân có thể do sử dụng nhiều mỹ phẩm hơn so với nam giới. Nồng độ trung bình của TCS trong bể bơi và bồn tắm nước nóng của nam giới là 50,68 µg/L và 26,47 µg/L, trong khi nước tắm trong bể bơi và bồn tắm nước nóng của nữ giới là 201 µg/L và 57,9 µg/L [36].

Ngoài môi trường nước, TCS cũng được tìm thấy ở nhiều môi trường khác: trầm tích (hồ, sông): <100 – 53.000 µg/kg chất khô; trầm tích biển: 0,02 – 35,0 µg/kg; bùn sinh học từ nhà máy xử lý nước thải: 20 – 133.000 µg/kg [35].

1.3.1.2. TCS và TCC trong môi trường khác

Các nghiên cứu chỉ ra TCS và TCC đi vào môi trường khác như bùn, đất từ nguồn nước bị nhiễm hai hợp chất này, khi được sử dụng để làm phân bón để cải tạo đất hoặc đào thải. TCC có thời gian bán hủy trong khoảng thời gian tới 60 ngày. Do đó, TCC trong bùn thường rất cao, có thể lên tới 13.100 ng/g [33, 34].

Nghiên cứu tại Trung Quốc và Hoa Kỳ cho thấy TCC trong đất được cải tạo bằng bùn từ nhà máy xử lý nước thải có nồng độ trung bình lần lượt là 1,584 µg/kg và 65,1 µg/kg [33]. Một trong những nguồn phát tán chủ yếu TCS và TCC là từ các sản phẩm chăm sóc cá nhân hàng ngày, bao gồm kem đánh răng, sản phẩm chăm sóc da và đồ chơi. Một nghiên cứu gần đây cho thấy hàm lượng TCS đo được trong mẫu bụi trong nhà nằm trong khoảng từ 25,0 đến 1,828 ng/g (trung bình 220 ng/g) tại Bỉ và từ 240 đến 2,200 ng/g (trung bình 702 ng/g) tại Tây Ban Nha [2].

Tại Việt Nam, nghiên cứu của nhóm tác giả tại Trường Đại học Quốc gia Hà Nội đã báo cáo cho thấy TCS và TCC tìm thấy trong hạt bụi được thu thập trong nhà với nồng độ TCS trong khoảng 5,0 – 1090 ng/g và 3,0 – 531 ng/g [37]. Hàm lượng hai hợp chất này có trong bụi cho thấy chúng bị hấp thụ và tích tụ trong các hạt rắn, kết quả này cũng đã được khẳng định hai hợp chất này có khả năng hấp phụ cao trong bùn, trầm tích, đặc biệt hấp thụ mạnh vào các hạt rắn (bùn) của nhà máy xử lý nước và trầm tích sông [34].

Kết quả nghiên cứu trên có thể nhận thấy TCS và TCC là chất gây ô nhiễm phổ biến trong môi trường, hợp chất này có thể được tìm thấy trong nhiều môi trường khác nhau như nước thải, nước mặt, trầm tích, bùn của các nhà máy xử lý nước, nồng độ dao động từ phần nghìn tỷ trong nước mặt đến phần triệu trong bùn sinh học. Nồng độ TCS cao trong bùn sinh học và trầm tích có thể là do việc sử dụng phổ biến và quá trình hấp phụ mạnh vào vật chất hữu cơ tồn tại trong môi trường.

1.3.2. Sự phát tán paraben trong môi trường

1.3.2.1. Paraben trong môi trường nước

Từ giữa những năm 1920, paraben đã được tổng hợp và sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như dược phẩm, mỹ phẩm và phụ gia thực phẩm nhờ đặc tính kháng khuẩn phổ rộng của chúng. Paraben cũng có thể được tìm thấy trong tự nhiên, chẳng hạn như trong một số loại vi khuẩn và thực vật. Trong ngành dược phẩm, paraben được dùng làm tá dược với hàm lượng dưới 1% để hạn chế sự phát triển của vi sinh vật, ngăn ngừa sự phân hủy của các thành phần hoạt tính và làm chất hóa dẻo cho vỏ thuốc [38].

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. Mặc dù một nghiên cứu chỉ ra paraben được xử lý với hiệu suất cao từ 96 đến 99,9% trong các nhà máy xử lý nước thải, 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 [39].

Hiện nay, các công trình nghiên cứu về paraben trong nước bề bơi trên thế giới còn chưa nhiều. Tuy nhiên, một số nghiên cứu đã chỉ ra sự hiện diện của chúng trong

môi trường nước tại các bể bơi trong nhà và ngoài trời. Năm 2015, một nghiên cứu tại 39 bể bơi tại Trung Quốc bao gồm bể bơi trong nhà và ngoài trời đã phát hiện hai thành phần phổ biến nhất là MeP và PrP. Cụ thể, MeP đo được trong khoảng nồng độ 0,16 – 872 ng/L, EtP (<MDL–110 ng/L), PrP (<MDL–266 ng/L), BuP (<MDL– 49,2 ng/L), BzP (<MDL– 6,52 ng/L) và octylparaben (OcP, <MDL– 0,69 ng/L). Ngoài ra, một vài dẫn xuất là sản phẩm phụ của quá trình clo hóa cũng được phát hiện trong các mẫu nước bể bơi [11].

Năm 2020, Yue Li và cộng sự công bố nghiên cứu cho thấy nồng độ MeP, EtP và một số sản phẩm phụ trong các mẫu nước từ bể bơi trong nhà cao hơn bể bơi ngoài trời. Khoảng nồng độ của các hợp chất này lần lượt là <MDL– 179 ng/L (MeP), <MDL–13,6 ng/L (EtP), <MDL– 92,6 ng/L (PrP) và <MDL– 19,5 ng/L (iPrP) [40].

Một nghiên cứu khác tại Trung Quốc cũng chỉ ra rằng MeP và PrP là hai hợp chất chiếm tỷ lệ cao nhất, lên đến 91,2% tổng paraben được phát hiện. Nồng độ paraben và các dẫn xuất trong bể bơi trong nhà (114 ng/mL) cao gấp 20 lần so với bể bơi ngoài trời (6,78 ng/mL). Các bể bơi của khách sạn có nồng độ cao nhất (361 ng/mL), tiếp theo là bể bơi trường học (75,6 ng/mL) và bể bơi công cộng (63,0 ng/mL). Đặc biệt, nồng độ paraben trong các bể bơi vào cuối tuần (174 ng/mL) cao hơn đáng kể so với các ngày trong tuần (52,3 ng/mL) [41].

Nghiên cứu hàm lượng paraben trong nước bể bơi và bồn tắm nước nóng của nam giới và nữ giới tại Iran cũng cho thấy nồng độ trung bình trong nước bể bơi của nữ giới (243 µg/L) cao hơn của trong nước bể bơi của nam giới (68,3 µg/L) và trong bồn tắm nước nóng (616 µg/L) cao hơn trong nước bể bơi (203 µg/L). Điều này được cho rằng do phụ nữ sử dụng nhiều mỹ phẩm hơn và trong nước nóng, sự hòa tan của paraben từ mỹ phẩm vào nước cao hơn [36].

Nghiên cứu trong môi trường nước mặt tại một số nước trên thế giới cũng đều công bố phát hiện paraben trong các mẫu nước sông, nước hồ. Tại Trung Quốc, nồng độ paraben trong nước sông Hoàng Hà trong khoảng 3,31–55,2 ng/L, trung vị: 11,8 ng/L, trong nước sông Hoài từ 15,0 đến 164 ng/L, trung vị 47,5 ng/L, trong đó nồng độ MeP chiếm 28,7–76,0% (1,92–32,6 ng/L, trung vị: 5,70 ng/L) trên tổng nồng độ của 6 paraben (MeP, EtP, PrP, BzP, BuP và HeP) trong nước sông Hoàng Hà và chiếm 73,1–94,0% (11,0–154 ng/L, trung vị: 39,5 ng/L) trong nước sông Hoài [42]. Tại Hàn Quốc, nồng độ của paraben đo được trong các mẫu nước tương đối thấp:

MeP (khoảng: < MDL–1,42 $\mu\text{g/L}$), EtP (< MDL–0,62 $\mu\text{g/L}$), PrP (< MDL–0,52 $\mu\text{g/L}$), BuP (< MDL– 0,02 $\mu\text{g/L}$) [43]. Nghiên cứu công bố nước sông tại Nam Phi cũng chỉ ra nồng độ paraben trung bình trong các mẫu nước sông nằm trong khoảng <MDL–16,4 $\mu\text{g/L}$, MeP và EtP là các hợp chất thường được phát hiện với tần suất nhiều nhất [44].

Ở Việt Nam, theo nghiên cứu năm 2021 nồng độ paraben trong nước mặt được phát hiện gồm MeP (khoảng: 0,01– 0,74 $\mu\text{g/L}$), EtP (0,01– 0,03 $\mu\text{g/L}$), PrP (0,01– 0,12 $\mu\text{g/L}$), BuP (MDL– 0,03 $\mu\text{g/L}$) [45]. Kết quả công bố của Việt Nam năm 2021 cho chỉ số paraben thấp hơn so với nghiên cứu tại Trung Quốc và Hàn Quốc và thấp hơn nhiều so với công bố tại Nam Phi.

1.3.2.2. Paraben trong môi trường khác

Do tính phổ biến và ứng dụng rộng rãi, paraben hiện diện ở hầu hết trong các môi trường sống xung quanh. Các nghiên cứu trên thế giới cho thấy paraben được phát hiện trong không khí và bụi. Một nghiên cứu từ năm 2006 đến 2012 đã thu thập 158 mẫu bụi trong nhà từ 13 thành phố thuộc 4 quốc gia: Hoa Kỳ, Trung Quốc, Hàn Quốc và Nhật Bản. Hai hợp chất MeP và PrP chiếm tỷ lệ cao nhất. MeP chiếm khoảng 42–73% tổng nồng độ paraben, với nồng độ khoảng từ 226 đến 1.670 ng/g, PrP chiếm 12– 46% với nồng độ khoảng từ 123 đến 761 ng/g. Các số liệu phân tích cũng cho thấy nồng độ paraben trong mẫu bụi trong nhà thu thập tại 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). Điều này phù hợp với mức tiêu thụ mỹ phẩm và sản phẩm chăm sóc da của nữ giới tại Hàn Quốc và Nhật Bản, cao hơn gấp 42 lần so với Hoa Kỳ và hơn 50 lần so với Trung Quốc, kết quả cho thấy sản phẩm chăm sóc cá nhân là một nguồn ô nhiễm paraben đáng kể cho môi trường [4]. Theo số liệu năm 2008, người ta ước tính paraben được sử dụng trong hơn 22.000 loại mỹ phẩm với hàm lượng tối đa 0,4% cho một hợp chất riêng lẻ hoặc 0,8% ở dạng hỗn hợp [4, 46]. Hơn nữa, với phổ hoạt động kháng khuẩn rộng, tính ổn định về pH, khả năng hòa tan trong nước vừa đủ để tạo thành dung dịch, không làm thay đổi màu sắc hay mùi, cùng chi phí sản xuất thấp, chúng trở thành lựa chọn tối ưu trong các ngành công nghiệp này.

MeP và PrP là hai loại paraben phổ biến nhất và thường được sử dụng kết hợp với nhau. Nghiên cứu 282 mẫu thực phẩm, khoảng 99% mẫu có chứa paraben. Nồng độ trung bình của paraben trong các sản phẩm thực phẩm là khoảng 39,3 ng/g.

Paraben cũng được tìm thấy trong các loại thực phẩm khác như rau có mức nồng độ cao nhất (109 ng/g), các gia vị (75,4 ng/g) và ngũ cốc (25,2 ng/g) [47]. Theo số liệu năm 2008, người ta ước tính paraben được sử dụng trong hơn 22.000 loại mỹ phẩm với hàm lượng tối đa 0,4% cho một hợp chất riêng lẻ hoặc 0,8% ở dạng hỗn hợp [4, 46]. Ngoài không khí và nước, nghiên cứu tại Nhật Bản và gần đây đã phát hiện sự hiện diện phổ biến của paraben và các chất chuyển hóa của chúng trong sinh vật biển, rừng ngập mặn, cũng như trong các môi trường như đất, bùn và trầm tích dưới đại dương [48, 49]. Do paraben có những tác dụng hữu ích, nên được sử dụng rộng rãi trong cuộc sống hàng ngày, dẫn đến sự xuất hiện của chúng ở khắp các môi trường. 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 và 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) [4].

1.3.3. Sự phát tán bisphenol trong môi trường

Bisphenol là các hợp chất được sản xuất nhân tạo và xâm nhập vào môi trường từ các hoạt động của con người. Chúng bay hơi vào khí quyển, hoặc lắng đọng vào bùn thải thông qua các quá trình rửa trôi, từ các nhà máy sản xuất, và nước thải công nghiệp. Nghiên cứu gần đây cho thấy bisphenol A có thể được tìm thấy trong giấy in nhiệt, khăn giấy làm từ giấy tái chế, các thành phần của xe, dầu bôi trơn, bitum, nhựa đường, sơn và trong cả quần áo mới lần đã qua sử dụng và đây là các nguồn chính phát tán bisphenol vào môi trường [28].

1.3.3.1. Bisphenol trong môi trường nước

BPA khi thải ra môi trường nước không chỉ từ các sản phẩm chứa BPA mà còn qua đường nước thải từ các nhà máy và bãi chôn lấp chất thải. Với mức tiêu thụ BPA ngày càng tăng, tình trạng ô nhiễm bisphenol ngày càng trở nên phổ biến, không chỉ ở nước mặt và nước thải công nghiệp mà còn có nguy cơ ô nhiễm đến cả nguồn nước ngầm. Do có độ tan trung bình trong nước, nhiều nghiên cứu đã công bố về sự ô nhiễm bisphenol trong môi trường nước, đặc biệt là nước thải và nước mặt, được xem là con đường chính đưa chúng ra môi trường nước.

Nghiên cứu tại Brazil và Trung Quốc cho thấy nồng độ bisphenol tương đối cao. Tại các hồ lớn của Trung Quốc như Thái Hồ, Liêu Hà và Hồn Hà, nồng độ bisphenol

trong nước nằm trong khoảng 5,4–173 ng/L và ở các vùng ven biển là 4,6–62 ng/L [50]. Nồng độ bisphenol trong nước sông tại các khu công nghiệp sản xuất nhựa cũng rất cao, ví dụ: sông Dư Diêu (0,24–5,68 $\mu\text{g/L}$), sông Ôn Châu (0,17–2,13 $\mu\text{g/L}$) và sông Thái Châu ($< \text{MDL}$ –1,20 $\mu\text{g/L}$) [29]. Các nghiên cứu ở các quốc gia khác cũng cho thấy sự phân bố phổ biến của bisphenol trong nước: Ấn Độ (2,8–136 ng/L), Nhật Bản (500–900 ng/L), Ba Lan (5,0–278 ng/L), Bồ Đào Nha (6,6–880 ng/L), Hoa Kỳ (0,9–44 ng/L) và Vương quốc Anh (5,3–24 ng/L) [51]. Đặc biệt, vùng sông Guandu ở Brazil có nồng độ bisphenol khá cao, khoảng 180 ng/L [52].

Một số loài động, thực vật sống trong nước cũng đã được phát hiện có chứa hàm lượng bisphenol, cho thấy sự tích tụ sinh học. Nồng độ bisphenol trong ốc dao động từ 71,6–477 ng/g và trong cá chép giòn là 39,6–120 ng/g [51]. Nồng độ bisphenol thậm chí còn được phát hiện trong nước uống và nước đóng chai. Nghiên cứu tại Hoa Kỳ, Ghana và Jamaica cho thấy hợp chất này có mặt trong nước uống với nồng độ từ 0,01 ng/mL đến 0,009 ng/mL và trong nước đóng chai là 0,003 ng/mL tại Hoa Kỳ và 0,008 ng/mL tại Jamaica [53].

1.3.3.2. Bisphenol trong môi trường khác

Trong không khí, bisphenol phân bố trong cả pha hơi và pha hạt, bao gồm các hạt bụi mịn, siêu mịn có kích thước $\leq 2,5 \mu\text{m}$. Sự phân bố này được lý giải là do chúng không có liên kết cộng hóa trị với vật liệu nên dễ dàng bám vào các hạt vật chất [54].

Các nghiên cứu đã cho thấy bisphenol được tìm thấy trong một số môi trường khác nhau như không khí, bụi trong nhà và bụi ngoài trời. Nhiều nghiên cứu ở các thành phố châu Á đã ghi nhận nồng độ BPA cao đáng kể trong không khí như: Hàng Châu (Trung Quốc) với 8.200 pg/m^3 , Vũ Hán (Trung Quốc) với 5.100 pg/m^3 , Chennai (Ấn Độ) với 4.550 pg/m^3 và Kumamoto (Nhật Bản) với 2.800 pg/m^3 . Các bisphenol khác như BPF và BPS cũng được phát hiện tại một số địa điểm trong khu công nghiệp [29]. Nghiên cứu tại một số thành phố ở Châu Âu cũng chỉ ra hàm lượng bisphenol cao trong không khí, ví dụ: Coruna (Tây Ban Nha) 108 pg/m^3 , Milan (Italy) 305 pg/m^3 và Paris (Pháp) 70–572 pg/m^3 [29, 30]. Nồng độ bisphenol trong bụi trong nhà cao hơn nhiều so với bụi ngoài trời, nguyên nhân do có nhiều vật dụng làm từ nhựa được sử dụng trong không gian kín, là nguồn phát tán chính của các hợp chất này. Nồng độ bisphenol cũng cao hơn ở các khu đô thị và công nghiệp so với khu vực nông thôn. Tại Việt Nam, nồng độ trung bình của bisphenol trong mẫu bụi không khí là 184 ng/g,

nằm trong khoảng từ 23 đến 1.750 ng/g [55]. Bisphenol còn tìm thấy trong môi trường đất, trầm tích, bùn thải. Các nghiên cứu ở khu vực châu Á đã phát hiện nồng độ bisphenol trong trầm tích và bùn thải cao đáng lo ngại. Điển hình, một nghiên cứu tại Hàn Quốc ghi nhận nồng độ bisphenol trong trầm tích tại nhà máy xử lý nước thải lên tới 0,5–25.600 ng/g [56]. Tại Trung Quốc, nồng độ bisphenol trong trầm tích tại các sông lớn trong khoảng từ 0,013 đến 8,3 ng/g, trong khi ở vùng biển cao hơn, từ 3,7–36 ng/g [50]. Nồng độ bisphenol trong đất và bùn cũng được ghi nhận ở nhiều quốc gia, như Đức (4,0–1.363 ng/g) và Tây Ban Nha (18,2–473 ng/g) [53]. Tại Việt Nam, nghiên cứu tại vùng biển Cửa Lò công bố cho thấy nồng độ bisphenol trong trầm tích từ 4,0–11,5 ng/g [57].

1.4. Độc tính của các chất nghiên cứu đến sức khỏe con người và sinh thái

1.4.1. Độc tính của TCS và TCC

Các nghiên cứu gần đây cho thấy TCS gây rối loạn nội tiết, ảnh hưởng đến hormone tuyến giáp, kích thích sự phát triển của tế bào ung thư và làm tăng nồng độ Ca^{2+} trong tế bào, từ đó tác động xấu đến sự phát triển và chức năng của hệ thần kinh [58, 59]. TCS được xếp vào nhóm có độc tính trung bình đối với con người và động vật có vú. Tuy nhiên, một trong những chất chuyển hóa của nó là dioxin đã được xác định là chất gây ung thư mạnh, có thể làm tổn hại hệ thống miễn dịch, gây vô sinh, rối loạn hormone sinh dục, sảy thai, dị tật bẩm sinh và ung thư [2].

TCS cũng là một hóa chất gây ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe và môi trường. Hợp chất này có thể gây kích ứng da và dị ứng, đồng thời góp phần làm tăng tình trạng kháng kháng sinh. Đối với hệ sinh thái dưới nước, TCS đặc biệt nguy hiểm. Hợp chất này có thể phá vỡ cấu trúc và chức năng của quần thể tảo, nền tảng của chuỗi thức ăn dưới nước, gây mất cân bằng sinh thái. Thậm chí, ở nồng độ thấp chỉ 0,15 g/L, TCS đã được chứng minh là gây ảnh hưởng đến chức năng tuyến giáp ở động vật lưỡng cư [2, 60]. Một nghiên cứu tại Hoa Kỳ chỉ ra rằng tắm trong 15 phút với xà phòng kháng khuẩn chứa 0,6% TCC có thể dẫn đến nồng độ TCC trong máu đủ để ức chế enzyme hydrolase epoxy hòa tan. Việc sử dụng kem đánh răng chứa 0,3% TCS theo khối lượng cũng là một nguồn phơi nhiễm đáng quan tâm khác do việc sử dụng kem đánh răng diễn ra hàng ngày [15, 61]. Nghiên cứu với những người tắm có sử dụng xà phòng chứa hàm lượng 0,6% TCC sau 72 giờ cũng cho phát hiện

thấy dư lượng của TCC trong nước tiểu của người tắm [62]. Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra nữ giới là nhóm người có nguy cơ phơi nhiễm với 02 loại hợp chất này cao hơn nam giới và trẻ em do thói quen sử dụng nhiều hơn với các sản phẩm chứa hai loại hợp chất này ở nữ giới [61].

Ngoài ra, con người vẫn có thể bị nhiễm TCS và TCC qua nhiều đường khác nhau như hít phải bụi trong nhà chứa các hợp chất này. Sử dụng nước uống bị ô nhiễm. Tiêu thụ thực phẩm nhiễm bẩn trong quá trình trồng trọt, thu hoạch hoặc từ vật liệu đóng gói thực phẩm. Việc tiếp xúc thường xuyên với TCS và TCC từ môi trường là điều khó tránh khỏi, vì các sản phẩm chăm sóc cá nhân vẫn được sử dụng rộng rãi hàng ngày.

Trong môi trường nước, TCS có nguy cơ gây độc tính đối với các sinh vật thủy sinh. Một nghiên cứu về độc tính cấp tính cho thấy hợp chất này có ảnh hưởng đến các loài giáp xác mềm (*Amphipod*) và tôm nhỏ (*Mysid*). Sau 24 giờ phơi nhiễm TCS, giá trị LC_{50} (liều gây chết 50% số cá thể) lần lượt là 187 và 202 mg/L. Sau 48 giờ, các giá trị này giảm mạnh xuống còn một nửa, và sau 96 giờ là 73,4 mg/L và 74,3 mg/L [60]. Nồng độ TCS gây độc đối với sinh vật biển nằm trong khoảng từ 3,6 đến 602 mg/L, được đo bằng giá trị LC_{50} và EC_{50} (nồng độ gây độc 50%). Các nghiên cứu cũng cho thấy TCS gây độc tính cấp và mãn tính đối với động vật chân đốt (*Chironomus xanthus*) và bọ nước (*Ceriodaphnia dubia*) sống trong trầm tích nước ngọt. Điều này cho thấy rằng trầm tích ô nhiễm TCS có nguy cơ cao, gây ra các tác động sinh học bất lợi cho các sinh vật sống trong môi trường này [63].

TCS và TCC được xếp vào nhóm “chất gây ô nhiễm mới nổi” vì các tác động tiêu cực lâu dài đến môi trường, đặc biệt là hệ sinh thái dưới nước [13]. Mặc dù được coi là tương đối vô hại với sức khỏe con người ở nồng độ thấp, TCS vẫn có khả năng gây rối loạn nội tiết, kích ứng da và mắt. Độc tính của TCS đối với sinh vật dưới nước cao hơn nhiều, đặc biệt là đối với tảo. Ví dụ, nồng độ không gây tác động (NOEC) đối với tảo lục (*Scenedesmus*) là 0,69 $\mu\text{g/L}$, trong khi nồng độ gây tác động (EC) là 1,4 $\mu\text{g/L}$. Ngoài ra, TCS còn tiềm ẩn nguy cơ gây kháng chéo kháng sinh [64].

Để bảo vệ các hệ sinh thái thủy sinh, một số quốc gia đã ban hành tiêu chuẩn giới hạn cho TCS như: Vương quốc Anh: tiêu chuẩn dài hạn là 0,1 $\mu\text{g/L}$ và ngắn hạn là 0,28 $\mu\text{g/L}$. Thụy Điển: giới hạn 0,05 $\mu\text{g/L}$ cho vùng nước bề mặt và 0,005 $\mu\text{g/L}$ cho các vùng nước mặt khác, cùng với giới hạn 0,2 $\mu\text{g/g}$ cho trầm tích [51].

Nghiên cứu tại Hoa Kỳ cũng khẳng định TCS và TCC là các chất độc đã được biết đến, nhưng vẫn còn thiếu dữ liệu về tác động bất lợi ở con người do tiếp xúc ngẫu nhiên và môi trường. Các tác động cấp tính và mãn tính được quan sát thấy ở người và động vật sau khi tiếp xúc bao gồm kích ứng mắt và da, nhạy cảm với các chất gây dị ứng, các phản ứng miễn dịch như dị ứng, độc tính đối với sự phát triển và sinh sản, ức chế chức năng cơ và độc tính di truyền [15].

TCC cũng có thể gây hại cho sức khỏe con người qua nhiều con đường. Hóa chất này làm gia tăng hormone giới tính như estrogen và testosterone, có khả năng liên quan đến nguy cơ ung thư vú và ung thư tuyến tiền liệt. Đặc biệt, TCC được chứng minh trong các nghiên cứu thí nghiệm là thúc đẩy khả năng kháng kháng sinh của vi khuẩn. Theo Trung tâm Kiểm soát và Phòng ngừa dịch bệnh Hoa Kỳ, tình trạng kháng kháng sinh là một vấn đề nghiêm trọng, với hơn 2,8 triệu ca nhiễm trùng kháng kháng sinh và hơn 35.000 ca tử vong xảy ra hàng năm tại Hoa Kỳ. Nếu tính cả nhiễm trùng *Clostridioides difficile*, tổng số ca tử vong tăng lên 48.000. Những ca nhiễm trùng này cũng góp phần làm tăng chi phí chăm sóc sức khỏe và giảm năng suất lao động [15, 24, 65]. Tính độc của TCS, TCC đối với các loài động vật được trình bày trong Bảng 1.5 và Bảng 1.6 [15, 24].

Bảng 1.5. LD₅₀ của một số động vật khi phơi nhiễm TCS và TCC

Động vật	Thời gian, con đường phơi nhiễm	Giá trị LD₅₀
Chuột	4 giờ, qua hít thở	0,15 mg/L
	2 giờ, qua da	9300 mg/kg-bw
Chim cút	Qua miệng	862 mg/kg-bw
Chó	Qua miệng	>5000 mg/kg-bw

Bảng 1.6. Tính độc cấp tính khi phơi nhiễm TCC

Động vật	Con đường phơi nhiễm	Giá trị LD₅₀
Chuột nhỏ	Qua đường miệng	> 2.000 mg/kg-bw
Chuột to	Qua đường miệng	> 5.000 mg/kg-bw
Chuột to	Qua hô hấp	2.100 mg/kg-bw
Thỏ	Qua da	> 10.000 mg/kg-bw

Trong môi trường, TCS và TCC dưới tác dụng của các yếu tố vật lý, hóa học và sinh học có thể bị phân hủy thành các hợp chất có độc tính và tồn tại bền hơn chẳng hạn như methyl-triclosan, monochlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin, dichlorodibenzodioxin, 4-chloroaniline và 3,4-dichloroaniline, polychlorinated biphenyl ether và dibenzodioxin polychlorinated (mono- và dichloroaniline) [2].

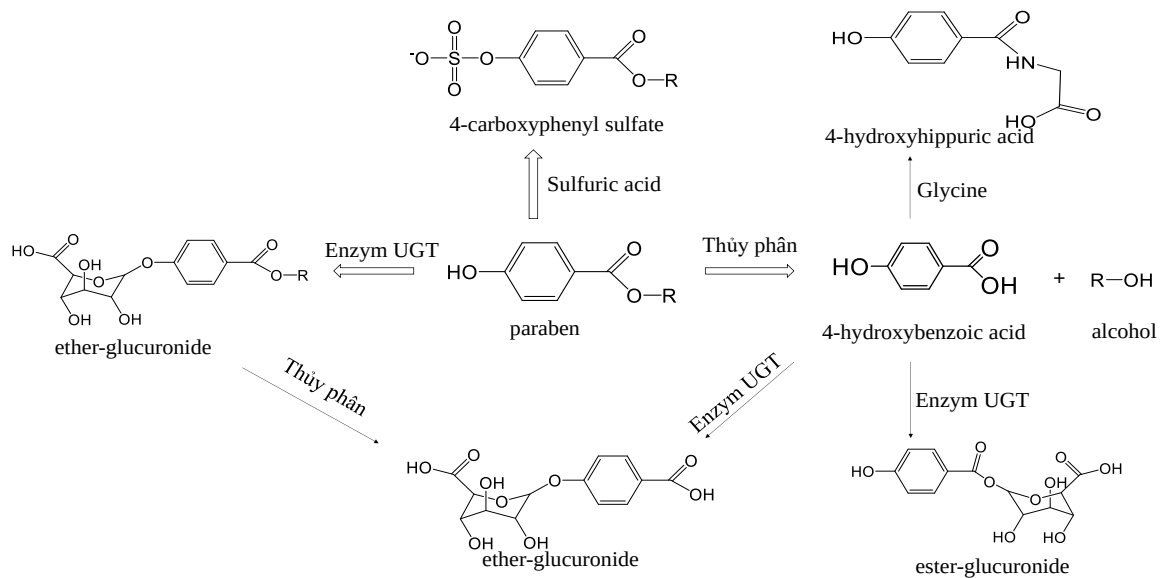
Phần lớn TCC bị rửa trôi vào hệ thống thoát nước, đi qua các nhà máy xử lý và lan truyền ra môi trường. Trong bùn thải và chất rắn sinh học, nồng độ TCC nằm trong khoảng từ 2,17 đến 5,97 ng/g mẫu khô. TCC được xếp vào nhóm "rất độc đối với sinh vật thủy sinh" và có thể tích tụ sinh học trong thực vật và động vật sống dưới nước như tảo, ốc sên và cá. Hợp chất này cũng tác động đến hành vi và quá trình phiên mã gen liên quan đến hormone tuyến giáp ở ếch và chuột. Ngoài ra, TCC có thể phá vỡ hệ vi sinh đường ruột và gây tổn hại các cơ quan sinh sản của con người khi tiếp xúc ở nồng độ cao [2, 66].

TCS, TCC và các dẫn xuất chuyển hóa sinh học của chúng đang thu hút rất nhiều sự quan tâm do khả năng gây hại cho môi trường và sức khỏe con người. Do đó, việc phát triển các phương pháp phân tích đơn giản, nhạy và chính xác để xác định mức độ ô nhiễm của các hợp chất này trong nước và trầm tích là rất quan trọng để đảm bảo an toàn cho môi trường và sức khỏe cộng đồng.

1.4.2. Độc tính của paraben

Paraben và các dẫn xuất của chúng là những hóa chất được biết đến với khả năng gây rối loạn nội tiết ở động vật và đang thu hút sự quan tâm lớn trong những năm gần đây do những bằng chứng về độc tính đối với cả động vật và con người [16]. Chẳng hạn, paraben được cho là ảnh hưởng xấu đến hormone sinh sản của động vật thí nghiệm. Do đó, các hóa chất này được Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (US EPA) xếp vào nhóm các hóa chất gây rối loạn nội tiết (EDCs) từ năm 2013 [2].

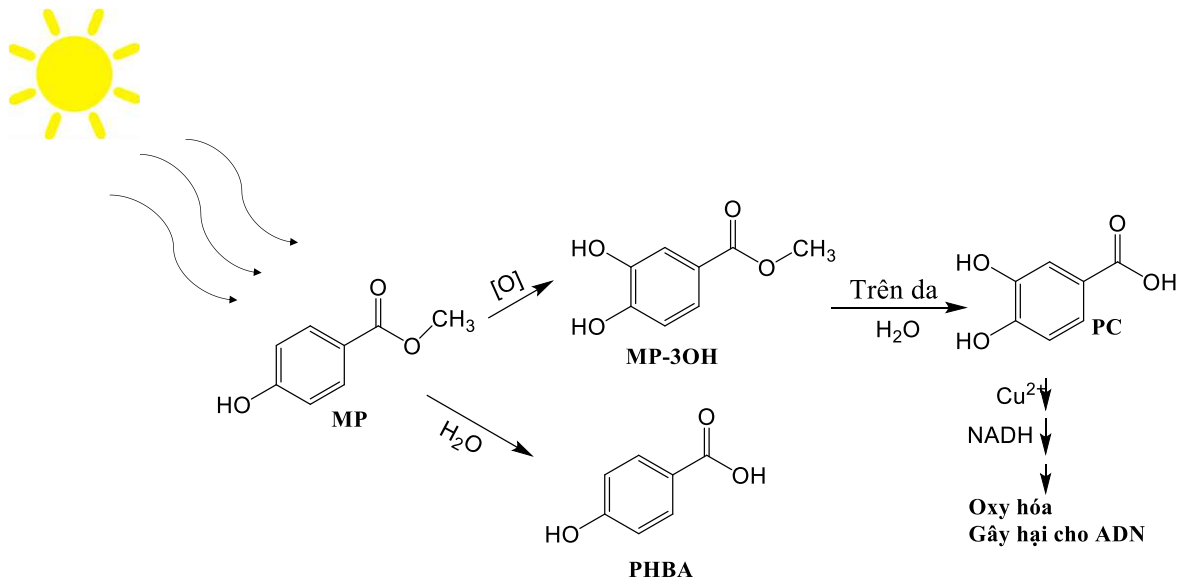
Mặc dù paraben đã được sử dụng rộng rãi gần một thế kỷ, nhiều tác động của chúng đến sức khỏe con người vẫn chưa được làm sáng tỏ hoàn toàn. Các nghiên cứu gần đây đang tập trung vào khả năng paraben gây rối loạn nội tiết ở cả người và động vật. Con đường phơi nhiễm và quá trình chuyển hóa của paraben được trình bày trong Hình 1.6:



Hình 1.6. Sự chuyển hóa sinh học của paraben [11]

Paraben có thể dễ dàng 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 [11]. Qua các nghiên cứu trong mẫu nước tiểu, sữa, và huyết tương, quá trình chuyển hóa sinh học của paraben ở người được mô tả như sau: Đầu tiên, chúng thủy phân thành 4-hydroxybenzoic acid dưới tác dụng của esterase enzyme. Sau đó, chúng liên hợp với sulfate nhờ sulfotransferase (ST) enzyme, với glucuronid nhờ UDP glucuronosyltransferase (UGT) enzyme hoặc với glycine nhờ acid amine transferase (AT) trước khi được bài tiết qua nước tiểu [2, 67]. Dạng liên hợp paraben glucuronid được sử dụng làm chất chỉ thị sinh học trong nước tiểu ở người thay vì 4-hydroxybenzoic acid – một chất chuyển hóa không đặc hiệu của tất cả các paraben [46].

Tác động của paraben đến sức khỏe con người như gây rối loạn nội tiết và ung thư. Các nghiên cứu cho thấy paraben có khả năng hoạt động như một loại estrogen nhân tạo. Chúng có thể liên kết với các thụ thể estrogen và ức chế enzyme bất hoạt estrogen, dẫn đến tăng cường biểu hiện của các gen liên quan. Mặc dù chưa có bằng chứng cụ thể, một số nghiên cứu đã gợi ý mối liên hệ giữa paraben và nguy cơ ung thư vú, vì sự gia tăng bất thường của estrogen là một trong những yếu tố thúc đẩy bệnh này.



Hình 1.7. Cơ chế gây hại ADN trên da của hợp chất paraben [68, 69]

Ảnh hưởng hệ sinh sản: Paraben cũng được cho là tác động tiêu cực đến sức khỏe sinh sản nam giới. Hợp chất này có thể làm giảm sản sinh hormone testosterone, gây độc cho ti thể ở tinh hoàn và làm suy giảm chức năng sinh sản, dẫn đến chất lượng tinh trùng kém hoặc số lượng tinh trùng thấp. Tình trạng này được xem là một trong những nguyên nhân chính gây vô sinh ở nam giới [48, 68, 70]. Paraben bắt chước estrogen bằng cách liên kết với ER(alpha) và ER(beta). Mặc dù ái lực liên kết yếu hơn estrogen tự nhiên hàng nghìn lần, nhưng sự tích lũy từ nhiều nguồn (kem dưỡng, sữa tắm) tạo ra tác động cộng dồn. Paraben còn ức chế các enzyme sulfotransferase ở da dày, vốn có nhiệm vụ bất hoạt estrogen, từ đó làm tăng nồng độ estrogen nội sinh tại chỗ [128]. Các thí nghiệm trên chuột đã chỉ ra paraben làm giảm nồng độ testosterone trong tinh trùng của chuột đực [71].

Dị ứng và tổn thương da: Paraben có thể gây viêm da dị ứng, đặc biệt khi sử dụng trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân. Trong đó, benzylparaben (BzP) được xem là có nguy cơ gây dị ứng cao nhất. Mặc dù cơ chế gây dị ứng chưa được làm rõ hoàn toàn, đã có nhiều trường hợp dị ứng liên quan đến paraben được ghi nhận [27].

Tăng nhạy cảm với tia UV: MeP làm tăng nguy cơ gây hại của tia cực tím bước sóng B (UVB, khoảng 290–320 nm) đối với da, đẩy nhanh quá trình lão hóa. Nghiên cứu cho thấy, khi sử dụng MeP với nồng độ 0,003% và tiếp xúc với tia UVB, tỉ lệ tế bào sừng bị hoại tử tăng đáng kể, mặc dù riêng tia UVB ở mức đó không gây tổn hại lớn. Điều này được giải thích là do MeP và các sản phẩm chuyển hóa của nó phản ứng với ánh nắng mặt trời, gây tổn thương DNA trên da như Hình 1.7 [68, 69].

Việc sử dụng rộng rãi paraben gây ra rủi ro cho hệ sinh vật sống dưới nước (tảo nước ngọt, cá) và sức khỏe con người, ngay cả với nồng độ thấp cỡ ng/L [11]. Theo các tác giả như Dobbins và cộng sự, độc tính của paraben đối với sinh vật sống dưới nước tỉ lệ thuận với sự tăng lên về chiều dài chuỗi carbon hoặc sự phân nhánh trong phân tử [72, 73].

Trên thực tế, paraben thường không được sử dụng riêng lẻ mà ở dạng hỗn hợp để tăng hiệu quả bảo quản sản phẩm [11]. Vì vậy tiếp xúc lâu dài với paraben ở hàm lượng vài chục đến hàng nghìn ng/g làm tăng nguy cơ mắc ung thư vú và các vấn đề về sinh sản do hấp thụ qua da. Ngoài ra, việc tiếp xúc với PrP và BuP có thể gây tổn thương tinh trùng ở nam giới và chứng dị ứng ở trẻ nhỏ [49].

1.4.3. Độc tính của 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 con người 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 [5].

Nguồn phơi nhiễm BPA chủ yếu là từ thực phẩm và đồ uống đóng hộp. Việc tiếp xúc với BPA qua thực phẩm diễn ra liên tục với liều lượng nhỏ, khiến nhiều người bị phơi nhiễm trong thời gian dài mà không hay biết. Các công nhân sản xuất nhựa epoxy PVC và giấy in nhiệt cũng là nhóm có nguy cơ phơi nhiễm BPA cao.

Tác động đến sức khỏe con người:

Bisphenol và các chất chuyển hóa của chúng đã được tìm thấy trong các mẫu sinh phẩm của con người (nước tiểu, máu và sữa mẹ), cho thấy mức độ phơi nhiễm đáng báo động. Hóa chất này có thể xâm nhập vào cơ thể qua ba con đường chính: da, đường tiêu hóa (qua thực phẩm bị ô nhiễm) và đường hô hấp. Đáng chú ý, BPA và BPF có khả năng hấp thụ qua đường ăn uống và phân bố khắp cơ thể, thậm chí đi vào hệ sinh sản và truyền sang thai nhi qua nhau thai [74].

Các nghiên cứu trên thế giới cho thấy bisphenol có trong nước tiểu của người từ 30 đến 35 tuổi tại nhiều quốc gia được tìm thấy với nồng độ đáng kể: Maywood

(Mỹ): 1,7–30,3 ng/mL; Nakwantakese (Ghana): 1,06–19,0 ng/mL; Kingston (Jamaica): 1,08–8,98 ng/mL [74-76].

Các nghiên cứu dịch tễ học cho thấy, việc tiếp xúc lâu dài với BPA có liên quan đến các vấn đề sức khỏe nghiêm trọng như béo phì, tiểu đường, ung thư tuyến tiền liệt, cùng các rối loạn về thần kinh và sinh sản, đặc biệt là ở trẻ em. BPA có thể truyền qua nhau thai, gây nguy hiểm cho sự phát triển của thai nhi. Một nghiên cứu đã chỉ ra rằng nồng độ BPA trong nước tiểu của bà mẹ mang thai tỉ lệ nghịch với cân nặng của trẻ sơ sinh [29].

BPA được cho là có liên quan đến bệnh thận mãn tính [28]. Một nghiên cứu đã chứng minh rằng những người trưởng thành đang chạy thận nhân tạo có nồng độ BPA trong máu cao hơn 6 lần so với người bình thường, do quy trình chạy thận sử dụng các phụ kiện có chứa BPA [6].

BPA cũng được tìm thấy trong tiền giấy. Nghiên cứu tiền giấy từ 21 quốc gia cho thấy hàm lượng BPA dao động từ 0,001 đến 82,7 µg/g. Điều này cho thấy con người cũng có khả năng phơi nhiễm BPA từ việc sử dụng và tiếp xúc với tiền giấy, sau đó có thể đưa chất này từ tay lên miệng. Ngoài ra, BPA còn có trong một số tạp chí, báo, đầu lọc thuốc lá, tờ rơi, thẻ hành lý, khăn giấy, giấy vệ sinh và danh thiếp [77-79].

Một nghiên cứu năm 2013 tại Albany, Hoa Kỳ, đã phát hiện BPA và các chất tương tự trong 267 mẫu thực phẩm, bao gồm đồ uống, thực phẩm hàng ngày, dầu ăn, hải sản, ngũ cốc, thịt, rau củ và hoa quả [76]. Trẻ em và trẻ sơ sinh là nhóm dễ bị phơi nhiễm BPA hàng ngày. Mức độ tiếp xúc tăng theo nhiệt độ (nước sôi làm tăng sự thôi nhiễm BPA gấp 55 lần so với nước ở nhiệt độ phòng) và số lần sử dụng vật chứa. Năm 2015, hơn 90% trẻ em đã bị nhiễm BPA [54].

Các nghiên cứu chỉ ra bisphenol có tác động đến hệ sinh thái, là một chất gây rối loạn nội tiết mới nổi, có khả năng liên kết với nhiều thụ thể hormone như estrogen, androgen, glucocorticoid và hormone tuyến giáp. BPA có cấu trúc phân tử tương tự estradiol. Nó liên kết vào các ER tiếp nhận, đóng vai trò như một chất chủ vận (agonist) yếu. Tuy nhiên, nó có thể gây ra phản ứng mạnh ở nồng độ thấp trong các giai đoạn phát triển nhạy cảm. Với androgen nhóm các hormone steroid, BPA hoạt động như một chất đối kháng (antagonist), ngăn chặn testosterone liên kết với thụ thể của nó, dẫn đến tác động kháng androgen [127].

Bisphenol cũng là chất ổn định và có khả năng tích lũy sinh học, gây rủi ro cho sức khỏe sinh vật và hệ sinh thái. Tương tự BPA, các bisphenol khác như BPs và BPF có thể làm thay đổi nồng độ hormone estrogen và androgen ở cá, dẫn đến giảm số lượng trứng, tỷ lệ nở, đồng thời tăng thời gian ấp và tỷ lệ biến dạng, gây rối loạn hệ sinh sản. Mức độ độc của chúng giảm dần theo thứ tự: BPP > BPAF > BPB > BPA > BPF > BPS [21].

Bisphenol cũng gây độc cho sinh vật thủy sinh và loài giáp xác. Các nghiên cứu chỉ ra rằng bisphenol gây hại cho cá rô phi, ảnh hưởng đến chức năng thận và gan của chúng. Ở nồng độ thấp (từ ng/L đến $\mu\text{g/L}$), BPA cũng có nguy cơ tác động tiêu cực đến quá trình sinh sản của nhiều sinh vật dưới nước như cá, lưỡng cư, động vật thân mềm, giáp xác và côn trùng. Cụ thể, BPA có thể gây dị tật ở cơ quan sinh dục của ốc sên, làm tuyến sinh dục phình to ra và dẫn đến tử vong ở ốc cái [80].

Ngoài ra, bisphenol còn ảnh hưởng đến thực vật. Ở nồng độ thấp (1,5 mg/L), BPA có thể thúc đẩy sự phát triển của rễ cây con. Tuy nhiên, ở nồng độ trung bình đến cao (7–50 mg/L), BPA lại gây ức chế sự phát triển của rễ, làm giảm hoạt động của các enzyme quan trọng, ngăn cản quá trình tổng hợp diệp lục và làm giảm tốc độ quang hợp [19].

Các nghiên cứu trên đã chứng minh rằng BPA và các chất tương tự có vai trò gây hại đối với con người, thực vật và các sinh vật dưới nước. Khi tiếp xúc với các hợp chất này, BPA và các dẫn xuất đều có tiềm ẩn gây tác hại cho sức khỏe và môi trường.

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

TCS được phép sử dụng làm chất bảo quản trong mỹ phẩm bôi ngoài da với nồng độ an toàn cho cả người lớn và trẻ em từ 0,5–18 tuổi, ngoại trừ trong sữa dưỡng thể.

Các quy định cụ thể về nồng độ an toàn của TCS như sau: Kem đánh răng: Nồng độ 0,3% TCS được coi là an toàn khi dùng riêng lẻ cho người lớn và trẻ em từ 0,5–18 tuổi. Tuy nhiên, nó không an toàn khi dùng kết hợp với các chất khác cho trẻ em dưới 3 tuổi. Nước súc miệng ở nồng độ 0,2% TCS thì an toàn cho người lớn khi dùng riêng lẻ, nhưng không an toàn khi dùng kết hợp. Đặc biệt, đối với trẻ em và thanh thiếu niên, mức 0,2% không được coi là an toàn, ngay cả khi dùng riêng lẻ [24]. Một

số quốc gia đã đưa ra các tiêu chuẩn riêng về hàm lượng TCS, được thể hiện trong Bảng 1.7 [24, 81, 82].

Tương tự TCS, TCC cũng có những quy định rõ ràng để đảm bảo an toàn cho người dùng. Mỹ phẩm bôi ngoài da có nồng độ tối đa 0,2% TCC được đánh giá là an toàn cho cả người lớn và trẻ em từ 0,5–18 tuổi, dù sử dụng riêng lẻ hay kết hợp. Sản phẩm tẩy rửa chứa TCC đảm bảo an toàn ở nồng độ tối đa 1,5%. Nước súc miệng ở nồng độ 0,2%, TCC không đáp ứng tiêu chuẩn an toàn cho cả trẻ em và người lớn. Kem đánh răng với nồng độ 0,2%, TCC không phù hợp cho trẻ em dưới 6 tuổi [24].

Bảng 1.7. Một số tiêu chuẩn về hàm lượng TCS trong một số sản phẩm

Quốc gia	Sản phẩm	Hàm lượng tối đa (%)
Liên minh châu Âu (EU)	Mỹ phẩm	0,3
Nhật bản	Mỹ phẩm	0,1
Canada	Mỹ phẩm	0,3
Canada	Nước súc miệng	0,03
Canada	Dung dịch sát khuẩn	0,1–1,0

1.5.1.2. Quy định sử dụng paraben

Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (US EPA) đã đưa paraben vào danh sách các chất gây ô nhiễm môi trường mới nổi. Mặc dù chưa có quy định cấm cụ thể, việc sử dụng paraben trong mỹ phẩm đang dần được giảm thiểu. Riêng trong lĩnh vực phụ gia thực phẩm, Cơ quan quản lý thực phẩm và dược phẩm Hoa Kỳ (FDA) cho phép sử dụng paraben với ngưỡng tối đa là 0,1% [83].

Tổ chức Y tế thế giới (WHO) đã đặt ngưỡng tiêu thụ hàng ngày của MeP, EtP và PrP ở mức 10 mg/kg trọng lượng cơ thể/ngày, Liên minh Châu Âu (EU) cho phép sử dụng paraben làm phụ gia thực phẩm theo quy định EC số 1333/2008. Tuy nhiên, PrP không được phép sử dụng trong các sản phẩm thương mại. Mỹ phẩm, Paraben được quản lý bởi quy định số 358/2014 của EU [24]. Đồng thời, quy định số 1004/2014 đã cấm sử dụng iPrP, iBuP, phenylparaben (PheP), BzP và pentylparaben (PeP). Trong khi đó, MeP, PrP, EtP và BuP vẫn được sử dụng phổ biến. Riêng PrP, BuP và các muối của chúng đã bị cấm trong các sản phẩm dành cho trẻ em dưới 3

tuổi. Dược phẩm, PrP bị hạn chế sử dụng ở mức ảnh hưởng có thể quan sát được là 100 mg/kg-bw/ngày [11]. Theo quy định của liên minh châu Âu (EU), tổng nồng độ paraben tối đa trong sản phẩm mỹ phẩm là 8 g/kg, trong đó nồng độ của một loại paraben đơn lẻ không vượt quá 4 g/kg. Riêng đối với các phân tử paraben các mạch alkyl dài, nồng độ tối đa cho phép là 1,9 g/kg-bw [11, 49].

Nhật Bản: EtP, PrP, iPrP, BuP, iBuP được phép sử dụng trong mỹ phẩm và phụ gia thực phẩm với hàm lượng tối đa là 1% tính theo tổng 4-hydroxybenzoic acid [49].

Trung Quốc: Là một trong những nước sản xuất paraben lớn nhất khu vực, Trung Quốc đã ban hành các tiêu chuẩn nghiêm ngặt. Nồng độ tối đa của MeP, EtP và PrP trong phụ gia thực phẩm là 0,5 g/kg. Ngoài ra, các chất liên quan như acid benzoic và sodium benzoate đã bị cấm làm chất bảo quản trong các loại thực phẩm được dán nhãn “xanh” (loại A) [27, 83].

Tại Ấn Độ, việc sử dụng paraben trong thuốc và mỹ phẩm được quản lý bởi tiêu chuẩn BIS IS 4707 (Phần 2): 2017. Về phụ gia thực phẩm, Cơ quan tiêu chuẩn an toàn thực phẩm Ấn Độ (FSSAI) có các quy định riêng, đồng thời áp dụng cả các tiêu chuẩn nghiêm ngặt hơn của Liên minh châu Âu (EU) [84].

1.5.1.3. Quy định sử dụng bisphenol

Cơ quan an toàn thực phẩm Châu Âu đã đưa ra mức cảnh báo giới hạn hấp thụ tối đa BPA là 4 µg/kg-bw/ngày và năm 2011 đã cấm sản xuất, nhập khẩu bình sữa trẻ em chứa BPA [85]. Tuy nhiên hiện nay chưa có quy định quốc tế nào thống nhất chung về sử dụng BPA trong các sản phẩm tiếp xúc với thực phẩm, nhưng cũng có các tổ chức, quốc gia quy định hạn chế thậm chí cấm việc sử dụng BPA trong các sản phẩm tiếp xúc trực tiếp với thực phẩm như Ủy ban châu Âu, Nhật Bản và Canada [86].

Bộ môi trường Đài Loan đã đưa ra “Đạo luật kiểm soát chất hóa học độc hại và hóa chất có liên quan” và phân loại bisphenol nằm trong nhóm loại 4 là chất có đặc tính gây rối loạn nội tiết hoặc chất gây ô nhiễm, hóa chất môi trường gây nguy hiểm cho sức khỏe con người, hàm lượng bisphenol trong sản phẩm không vượt quá 30% [30].

1.5.2. Quy định sử dụng TCS, TCC, paraben và bisphenol tại Việt Nam

Tại Việt Nam, việc quản lý TCS và TCC trong mỹ phẩm được thực hiện theo quy định của Bộ Y tế dựa trên Hiệp định Mỹ phẩm ASEAN. Theo quy định này, TCS và

TCC được phép sử dụng làm chất bảo quản với hàm lượng tối đa 0,3% và có thể được áp dụng cho các mục đích khác liên quan đến tác dụng kháng khuẩn của chúng [14].

Theo Cục quản lý dược (Bộ Y tế) hai hóa chất thuộc nhóm paraben là isopropylparaben (iPrP) và benzylparaben (BzP) đã bị cấm sử dụng trong mỹ phẩm. Cục quản lý dược đã ban hành công văn số 6577/QLD-MP quy định về việc sử dụng paraben trong mỹ phẩm, trong đó cấm sử dụng iPrP, iBuP, PheP, BzP, PeP, PrP, BuP và các muối của chúng được dùng riêng lẻ với nồng độ tối đa 0,14% (tính theo acid) và dạng hỗn hợp các paraben với tổng nồng độ tối đa là 0,8% (tính theo acid). Tuy nhiên, các quy định về việc sử dụng những hóa chất này trong các sản phẩm thương mại khác và kiểm soát sự phát tán của chúng trong môi trường vẫn cần được hoàn thiện và ban hành sớm để hướng tới mục tiêu phát triển kinh tế-xã hội bền vững [14].

Việc quản lý bisphenol trong mỹ phẩm được thực hiện theo quy định của Bộ Y tế dựa trên Hiệp định Mỹ phẩm ASEAN. Đối với dụng cụ từ nhựa PC được quy định trong QCVN-12-1:2011/BYT đối với BPA như Bảng 1.8 [14].

Bảng 1.8. Quy định về BPA trong vật liệu tiếp xúc với thực phẩm ở Việt Nam

Thử vật liệu		Thử thôi nhiễm			
Chỉ tiêu kiểm tra	Giới hạn tối đa	Chỉ tiêu kiểm tra	Điều kiện ngâm thôi	Dung dịch ngâm thôi	Giới hạn tối đa
BPA	≤ 500 $\mu\text{g/g}$	BPA	25 °C trong 1 giờ	Heptane	2,5 $\mu\text{g/mL}$

1.6. Tổng quan các phương pháp phân tích hiện nay

1.6.1. 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. Một số kỹ thuật xử lý mẫu phổ biến bao gồm:

Chiết Soxhlet: Đây là một phương pháp truyền thống mang lại hiệu suất thu hồi cao, phù hợp để phân tích các hợp chất hữu cơ bán bay hơi trong mẫu môi trường.

Tuy nhiên, nhược điểm của nó là tốn nhiều thời gian (8–48 giờ) và tiêu thụ lượng dung môi lớn, không thân thiện với môi trường.

Vi chiết pha rắn (SPME): Ra đời năm 1989, SPME hoạt động bằng cách hấp phụ chất phân tích từ mẫu lỏng vào sợi chiết, sau đó giải hấp bằng nhiệt để phân tích bằng sắc ký. Mặc dù là phương pháp dựa trên sự cân bằng và không thu hồi được 100% chất phân tích, SPME lại có nhiều ưu điểm vượt trội như thao tác đơn giản, thời gian nhanh, và không cần dùng dung môi. Một cải tiến từ SPME là Chiết hấp thụ trên thanh khuấy (SBSE), sử dụng lượng pha chiết lớn hơn để tăng hiệu quả thu hồi, được ứng dụng rộng rãi trong phân tích thực phẩm và mẫu sinh học [87].

Chiết lỏng-lỏng (LLE): Mặc dù phổ biến, LLE có nhiều hạn chế như cần lượng lớn mẫu và dung môi, cùng với thời gian xử lý dài, dễ làm phân hủy các chất phân tích.

Chiết lỏng-rắn: Đây là một phương pháp bền vững, được đánh giá cao nhờ thời gian chiết ngắn và tiết kiệm dung môi. Kỹ thuật này sử dụng dòng xoáy để tăng hiệu quả chiết tách, phù hợp với nhiều loại mẫu.

Phương pháp xử lý mẫu QuEChERS: QuEChERS cụm từ viết tắt Quick – Easy – Cheap – Effective – Rugged – Safe. Phương pháp này ra đời vào năm 2003, được phát triển bởi Michelangelo Anastassiades và Steven J Lehotay, phương pháp này đã được cải tiến liên tục để tăng hiệu suất chiết và khả năng ứng dụng trên các nền mẫu khác nhau. Ưu điểm của phương pháp này so với các phương pháp truyền thống như LLE, Chiết Soxhlet, chiết lỏng rắn là sử dụng ít mẫu, ít dung môi, thời gian nhanh, dụng cụ thiết bị đơn giản, tạo ra ít chất thải và độ an toàn cao. Đặc biệt phương pháp này có thể ứng dụng linh hoạt phổ biến cho nhiều loại hợp chất hữu cơ từ các nền mẫu khác nhau chẳng hạn như rau củ, nước trái cây, cá, mật ong, thuốc lá, rượu vang, trứng, sữa, sữa chua, thịt bò, nước, trầm tích [126].

Phương pháp chiết pha rắn: Phương pháp chiết (SPE) đã khắc phục được nhược điểm của các phương pháp truyền thống, giúp quy trình xử lý nhanh hơn, tiết kiệm dung môi và thân thiện với môi trường. SPE cho phép làm giàu các chất phân tích từ một thể tích mẫu lớn, loại bỏ các tạp chất gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích dễ dàng, đạt được độ nhạy và độ thu hồi cao, thời gian xử lý nhanh hơn rất nhiều so với Soxhlet và LLE, đồng thời tiết kiệm đáng kể lượng dung môi. Điều này giúp giảm chi phí và tăng năng suất phân tích và SPE xem như phương pháp xanh trong phân

tích hóa họ và được sử dụng nhiều trong xử lý mẫu nước [88]. Do đó trong nghiên cứu này đã lựa chọn phương pháp chiết pha rắn (SPE) trong thực nghiệm.

1.6.2. Phương pháp phân tích triclosan, triclocarban, paraben, bisphenol

Các phương pháp phân tích hiện đại hiện nay như LC-MS, GC-MS, HPLC-UV/PDA thường sử dụng các kỹ thuật sắc ký với các đầu dò có độ nhạy cao kết hợp các phương pháp chiết pha rắn được sử dụng rất nhiều trong phân tích hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol. Dưới đây là những phương pháp phổ biến được áp dụng hiện nay.

Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC): Đây là một trong những phương pháp chính để phân tích các hợp chất này. HPLC cho phép tách và định lượng các chất một cách hiệu quả, đặc biệt là khi kết hợp với các đầu dò phù hợp [89, 90].

Sắc ký lỏng hiệu năng cao với đầu dò khối phổ (LC-MS/MS): Đây được coi là phương pháp mạnh mẽ nhất và được sử dụng rộng rãi. LC-MS/MS có độ nhạy và độ chọn lọc cao, cho phép phát hiện và định lượng đồng thời nhiều hợp chất, ngay cả khi chúng có nồng độ ở mức lượng vết trong các nền mẫu phức tạp (như mẫu sinh học, mỹ phẩm, hoặc môi trường) [55, 87, 91].

Sắc ký lỏng hiệu năng cao với các đầu dò khác: HPLC-UV-Vis/PDA: Phương pháp này sử dụng đầu dò quang phổ tử ngoại-khả kiến (UV-Vis) hoặc đầu dò mảng diode (PDA) để định lượng các hợp chất có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng UV-Vis. Phương pháp này đơn giản và phổ biến, thường được dùng để phân tích paraben trong mỹ phẩm [89].

Sắc ký khí khối phổ (GC-MS): Phương pháp này chủ yếu được sử dụng để phân tích các hợp chất bay hơi hoặc bán bay hơi. Mặc dù triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol không phải là các chất bay hơi, chúng có thể được phân tích bằng GC-MS sau khi được dẫn xuất hóa để tăng độ bay hơi.

GC - MS/MS: Tương tự như LC-MS/MS, việc ghép nối sắc ký khí với đầu dò khối phổ kép giúp tăng cường độ nhạy và độ chọn lọc, giảm nhiễu từ nền mẫu. Phương pháp này thường được áp dụng để phân tích các hợp chất bisphenol trong mẫu nước sau khi đã qua bước dẫn xuất hóa [92, 93].

LC-MS/MS là phương pháp kết hợp ưu điểm của cả sắc ký lỏng, phân tích các chất không bay hơi và đầu dò khối phổ có độ nhạy, độ chọn lọc cao, phân tích đồng thời nhiều nhóm chất mục tiêu trong một lần chạy, nâng cao năng suất của phòng thí nghiệm. Các chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol thường tồn tại trong môi trường nước ở nồng độ rất thấp cỡ ng/L. Do đó phương pháp LC-MS/MS phù hợp phân tích các hợp chất trên trong môi trường nước (Bảng 1.9).

Bảng 1.9: Một số nghiên cứu phân tích TCS, TCC, paraben và bisphenol

Hợp chất	Vmẫu (mL)	MDL (ng/L)	Dung môi	Re (%)	Phương pháp	Tài liệu tham khảo
TCS, TCC, MTCS	300	TCC: 1,0 TCS: 2,5	15 mL MeOH 50%	89,5–96,8	HPLC-ESI-MS, MSPE	[94]
TCS	100	10	10 mL MeOH	73–104	HPLC-SPE	[89]
TCS, TCC MTCS	5	45,1–236	THF và C ₆ H ₄ Cl ₂	96–121	UHPLC-TUV, DLLME	[95]
TCS, TCC, paraben	500	TCS: 0,23 TCC: 0,008 Paraben: 0,05-0,44	4 mL MeOH	TCS: 93,8 TCC: 92,5 Paraben: 87–99	LC-MS/MS SPE	[96]
TCS, TCC	-	TCS: 40 TCC: 170	MeOH	TCS: 98,90 TCC: 87,37	HPLC-DAD, SPE	[97]
Paraben	100	0,04-0,27	3 mL MeOH	96 - 99	UHPLC-MS/MS, SPE	[88]
Paraben, TCS, bisphenol	50	TCS: 29,1 Prb: 3,94-29 BPs: 25,7- 141	6 mL MeOH	TCS: 93 Paraben: 63-114 BPs: 81-103	UHPLC-MS/MS, SPE	[98]

Tóm lại: Các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol đều là các hóa chất tổng hợp được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm tiêu dùng hằng ngày. Do được sử dụng phổ biến và là thành phần trong nhiều sản phẩm thương mại nên chúng phát tán vào các môi trường sống khác nhau trong đó có môi trường nước. Sự quan tâm của các nhà khoa học và cộng đồng tăng lên do những bằng chứng về độc tính của chúng

đối với động vật phòng thí nghiệm. TCS, TCC, paraben và bisphenol được xếp vào nhóm các hóa chất gây rối loạn nội tiết mới nổi.

Tuy nhiên, hiện nay còn thiếu các phương pháp phân tích chính xác các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong mẫu môi trường, đặc biệt là môi trường nước. Các dữ liệu hiện có về mức độ ô nhiễm và rủi ro của chúng đối với môi trường nước vẫn chưa đầy đủ. Năng lực phân tích các hợp chất này của các phòng thí nghiệm, trung tâm/viện nghiên cứu tại Việt Nam còn khá khiêm tốn. Một số tổ chức và quốc gia đã có quy định về giới hạn cho phép (thậm chí là cấm sử dụng) trong một số sản phẩm thương mại. Tuy nhiên, những tiêu chuẩn/quy chuẩn phân tích các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol chưa đồng bộ. Vì vậy, việc thực hiện đề tài “Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triciclarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội” là cần thiết, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn. Từ những ưu điểm của phương pháp LC-MS/MS, phương pháp chiết pha rắn và điều kiện hiện có, nhóm nghiên cứu đã lựa chọn thực nghiệm với 04 nhóm hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol bằng phương pháp LC-MS/MS kết hợp chiết pha rắn cho các đối tượng nước sông hồ của Hà Nội.

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 và HepP.

Hai hợp chất nhóm bisphenol: BPA và BPF.

Mẫu nước mặt của 1 sông và 5 hồ nước trên địa bàn Hà Nội được lựa chọn để nghiên cứu trong luận án bao gồm: Sông Tô Lịch, hồ Tây, hồ Thiền Quang, hồ Hoàn Kiếm, hồ Ba Mẫu, hồ Yên Sở. Trong đó, sông Tô Lịch độ dài 14,6 km chảy trong nội đô Hà Nội đi qua nhiều quận trên địa bàn, hàng ngày vẫn tiếp nhận một phần lớn nước thải sinh hoạt đô thị trên địa bàn Hà Nội.

Mẫu nước bề bơi: Các bề bơi trong nhà được lựa chọn nghiên cứu và phân bố trên 4 quận (cũ) 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

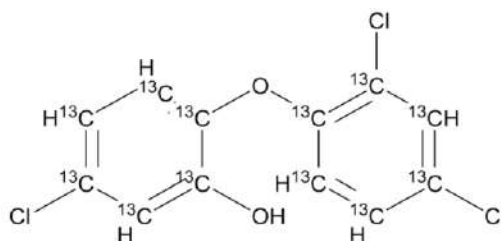
- Thiết bị sắc ký lỏng ghép nối khối phổ (LC/MS/MS 8040, Shimadzu – Nhật Bản) và cột Kinetex C₁₈-column 150 × 2,1 mm, 2,6 μm (Sigma-Aldrich - Đức) .
- Cột Zorbax SB-C₁₈ (100 mm × 2.1 mm × 3,5 μm, Agilent Technologies).
- Cân phân tích độ chính xác 0,1 mg; cân kỹ thuật (Sartorius - Đức).
- Bể siêu âm 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 cô mẫu sử dụng dòng khí nitrogen.
- 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-Hoa Kỳ; Oasis HLB 500 mg, 5 mL (P/N WAT094226, Water).
- Máy ly tâm EBA 21 (Hettich - Đức) tốc độ tối đa 18000 vòng/phút, lực ly tâm tối đa 25718 RCF.
- Micropipette: Eppendorf 10-100 μL, 100-1000 μL (Cyberlab – Mỹ).

- Dụng cụ thủy tinh: Bình cầu 100 mL, ống đong 100 mL; bình tam giác 250 mL; bình định mức 50 mL, 100 mL, 1000 mL; pipette Pasteur.

2.2.2. Hóa chất

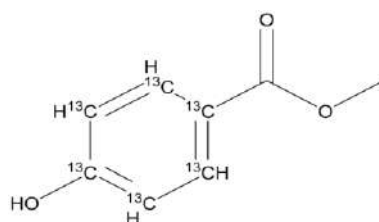
Trong luận án sử dụng các chất chuẩn và chất chuẩn đồng hành cho các thí nghiệm được chỉ ra như ở Bảng 2.1. Trong đó:

TCS- $^{13}\text{C}_{12}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$) là các đồng vị ^{13}C thay thế cho ^{12}C trong TCS (12 nguyên tử carbon của hai vòng benzene), sử dụng như là chất đồng hành cho TCS và TCC.

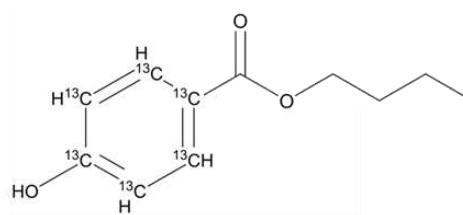


TCS- $^{13}\text{C}_{12}$

MeP- $^{13}\text{C}_6$, BuP- $^{13}\text{C}_6$ là các đồng vị ^{13}C thay thế cho ^{12}C trong MeP và BuP (6 nguyên tử carbon của vòng benzene), sử dụng làm chất đồng hành cho nhóm paraben.



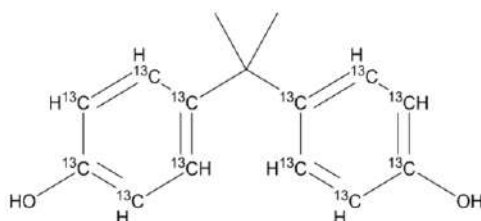
MeP- $^{13}\text{C}_6$



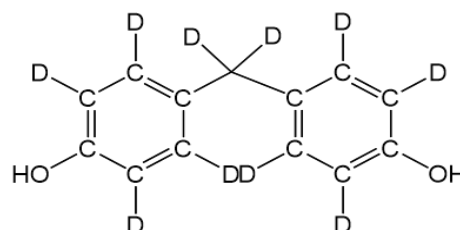
BuP- $^{13}\text{C}_6$

BPA- $^{13}\text{C}_{12}$ là các đồng vị ^{13}C thay thế cho đồng vị ^{12}C trong BPA (12 nguyên tử carbon của hai vòng benzene), sử dụng làm chất đồng hành cho BPA.

BPF- d_{10} là một dạng đồng vị ^2D thay thế có ^1H trong BPF (8 nguyên tử hydro của hai vòng benzene và 2 nguyên tử hydro của nhóm methylene), sử dụng làm chất đồng hành cho BPF.



BPA- $^{13}\text{C}_{12}$



BPF- d_{10}

- Các chất chuẩn đồng hành đóng vai trò quan trọng để đánh giá hiệu suất thu hồi và độ chính xác của phương pháp vì các chất này không có trong tự nhiên do đó loại bỏ được khả năng ô nhiễm mẫu từ nguồn nước và từ mẫu trắng.

- Các chất chuẩn gốc được cân trên cân phân tích (độ chính xác 0,01 mg) và chuẩn bị thành các dung dịch chuẩn đơn nồng độ 1000 µg/mL trong MeOH (TCS, TCC, paraben, BPA, BPF), bảo quản ở -20 °C trong các lọ đựng mẫu tối màu.

Bảng 2.1. Danh sách chất chuẩn trong nghiên cứu

Chất chuẩn	Loại chuẩn, độ tinh khiết	Hãng
TCS, TCC	>99%	Accustandard (Hoa Kỳ)
TCS- ¹³ C ₁₂	SS, chuẩn đơn 99,5%	Accustandard (Hoa Kỳ)
MeP, EtP, PrP, iPrP, BuP, BzP, HepP	NS, chuẩn đơn, rắn, >99%	Tokyo Chemical Industry (Nhật Bản)
MeP- ¹³ C ₆ , BuP- ¹³ C ₆	SS, chuẩn đơn, rắn, >99%	Sigma-Aldrich (Đức)
BPA, BPF	NS, chuẩn đơn, rắn, >99%	Tokyo Chemical Industry (Nhật Bản)
BPA- ¹³ C ₁₂ , BPF-d ₁₀	SS, chuẩn đơn, rắn, >99%	Toronto Chemical (Canada)

Ngoài ra, nghiên cứu cũng đã sử dụng một số dung môi và hóa chất như ở Bảng 2.2.

Bảng 2.2. Các hóa chất khác dùng thực nghiệm

Hóa chất	Thông tin
Khí nitrogen	99,99%
Dung môi	Dichloromethane (DCM), <i>n</i> -hexane, acetone, acetonitrile (ACN), methanol (MeOH) độ tinh khiết dùng cho sắc ký (VWR, Pháp)
Nước deion	Máy lọc nước deion Milli-Q Integral 3 (Merck Millipore – Đức)
Muối	Na ₂ SO ₄ khan (Merck), nung ở 400 °C trong 4 giờ
Acid, muối	Formic acid (FA), acetic acid, ammonium formate (HCOONH ₄) độ tinh khiết dùng cho sắc ký (Merck)

Bảng 2.3. Độ tan của 4 nhóm chất nghiên cứu trong các dung môi

Tên chất	Acetone	Methanol	ACN	NH ₄ COOH	TLTK
Triclosan (TCS)	Rất tốt (100mg/100 mL)	Rất tốt > 500 g/L	Tốt	Không tan	[24] [81]
Triclocarban (TCC)	Tốt (1,0 – 1,5 g/100g)	Trung bình 0,6 g/100g	Kém	Không tan	
Paraben	Rất tốt (39% w/w)	Rất tốt (37% w/w)	Tốt	Không tan	
Bisphenol	Rất tốt	Rất tốt	Tốt	Không tan	

2.3. Thu mẫu và phân tích

Mẫu nước để nghiên cứu xác định thành phần các chất ô nhiễm TCS, TCC, paraben và bisphenol là các mẫu nước mặt được lấy tại sông Tô Lịch (11 mẫu). Mẫu nước hồ được lấy tại các hồ Thiên 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 thu mẫu trong 02 đợt tháng 8/2023 và tháng 8/2024. Mẫu nước hồ được lấy dưới bề mặt nước khoảng 30 cm để tránh tác động của ánh sáng và oxy xâm nhập vào mẫu. Mẫu nước được thu vào chai thủy tinh tối màu hủ phách dung tích 500 mL đã được thêm 0,25 g/L NaN₃ để cố định mẫu (diệt các vi sinh vật gây phân hủy và biến đổi thành phần các chất trong mẫu), bảo quản lạnh 4 °C và chuyển về phòng thí nghiệm, các mẫu sau đó được lọc qua giấy lọc Whatman (kích thước màng 11 µm), bảo quản trong tủ lạnh ở 4 °C và tiến hành phân tích trong 48 giờ. Thông tin vị trí lấy mẫu được đưa ra trong các Bảng ở phụ lục.

Mẫu nước bề bơi trên địa bàn các quận (theo địa giới hành chính cũ) của Hà Nội. Sông Tô Lịch là nơi tiếp nhận nước thải sinh hoạt chảy dài qua các quận Cầu Giấy, Thanh Xuân và Hoàng Mai. Mẫu sẽ được lấy ở vị trí sâu 30 cm từ mặt nước và được đựng trong chai thủy tinh đã được làm sạch, sấy khô. Mẫu sau khi lấy được chuyển về phòng thí nghiệm và được lọc qua giấy lọc Whatman (kích thước 11 µm) để loại bỏ các hạt lơ lửng, sau đó tiến hành phân tích trong thời gian không quá 5 ngày.

Mẫu nước sông được thu thập tại 11 vị trí trên con sông Tô Lịch là nơi tiếp nhận một phần nước thải sinh hoạt của người dân trên địa bàn thành phố Hà Nội (phụ Lục).

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.

2.4. Phương pháp và nội dung nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp lấy mẫu

Do TCS, TCC, paraben và bisphenol thường được sử dụng trong rất nhiều sản phẩm, cả sản phẩm nhựa nên để hạn chế nhiễm chéo, các dụng cụ thí nghiệm, dụng cụ chứa mẫu được sử dụng bằng chai thủy tinh xăm màu và được tráng rửa nhiều lần bằng acetone, hexane, sau đó sấy ở 105 °C trong khoảng 8 giờ.

Trong nghiên cứu này nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu theo tiêu chuẩn Việt Nam như:

+ 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.

Mẫu nước được múc bằng gầu kim loại hoặc xô inox vào bình thủy tinh có nắp đậy bằng teflon hoặc polytetraflourethylene (PTFE). Nước được lấy đầy bình để tránh không khí xâm nhập vào mẫu. Mẫu đảm bảo được lấy vào ngày tạnh ráo, không có mưa. Mẫu được bảo quản lạnh ở nhiệt độ 0–4 °C trong điều kiện không có ánh sáng để hạn chế sự biến đổi tính chất của mẫu.

2.4.2. Nội dung nghiên cứu xây dựng quy trình phân tích

Trong nghiên cứu này, kỹ thuật sắc ký lỏng ghép nối khối phổ (LC-MS/MS) được sử dụng để phân tích các chất mục tiêu. Đây là một kỹ thuật phân tích hiện đại kết hợp khả năng tách của sắc ký lỏng (LC) với khả năng xác định khối lượng của phổ khối (MS) và được nâng cấp với một MS thứ hai (MS/MS) để tăng cường độ nhạy và độ đặc hiệu để định danh và định lượng các chất dựa trên tỷ lệ khối lượng trên điện tích của chúng. Kỹ thuật này thường được sử dụng trong các ứng dụng sinh hóa, dược phẩm, và môi trường [99-101].

Thiết bị LC-MS/MS 8040 (Shimadzu) được sử dụng 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 Zorbax SB-C₁₈ (100 mm × 2.1 mm × 3,5 μm, Agilent Technologies), với paraben và bisphenol sử dụng với cột XDB-C₁₈, 100 × 4,6 mm, vật liệu nhồi C₁₈, kích thước hạt 3,0 μm, kích thước lỗ 120 Å, và diện tích bề mặt 170 m²/g. Cột có khoảng pH làm việc: 3-7. Cột chiết pha rắn (SPE) đồng thời được lựa chọn để nghiên cứu tách và thu các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong mẫu nước.

2.4.2.1., Khảo sát điều kiện phân tích triclosan và triclocarban

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 bơm 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 peak đạt cao nhất rồi chọn đó làm thông số tối ưu.

Khảo sát tốc độ dòng của pha động bằng cách phân tích 10 μL dung dịch chuẩn nồng độ 1000 ng/mL ở chế độ quét toàn dải với các tốc độ 0,3; 0,6 và 0,8 mL/phút với hệ dung môi pha động là acetonitrile và 0,1% formic acid (HCOOH). Dựa trên hiệu quả tách các chất để lựa chọn tốc độ pha động tối ưu.

Tiếp theo, khảo sát hệ dung môi pha động bao gồm:

- + Hệ (I): dung dịch 0,05% acetic acid và MeOH
- + Hệ (II): Acetonitrile và dung dịch 0,1% HCOOH

Bảng 2.4. Các mảnh khối dự kiến được lựa chọn để phân tích TCS và TCC

Chất phân tích			Chất nội chuẩn		
Chất	Mảnh mẹ (<i>m/z</i>)	Mảnh con (<i>m/z</i>)	Chất	Mảnh mẹ (<i>m/z</i>)	Mảnh con (<i>m/z</i>)
TCS	287	35	TCS- ¹³ C ₁₂	299	35
TCC	313	160;126			

Mặt khác, trong phân tích MS/MS, năng lượng va chạm để tạo thành 2 ion phân mảnh đặc trưng cũng là một thông số quan trọng do ảnh hưởng đến độ nhạy và độ ổn định của phương pháp phân tích. Thông số này được tối ưu bằng cách bơm dung dịch chuẩn hỗn hợp của TCS và TCC với nồng độ 100 ng/mL ở các năng lượng va chạm khác nhau rồi lấy diện tích các peak của từng chất ở từng năng lượng va chạm khác nhau và so sánh. Diện tích peak ở quá trình phân mảnh cho tín hiệu cao hơn được chọn để định lượng.

2.4.2.2. Khảo sát điều kiện phân tích paraben

Đầu tiên, tối ưu các thông số trong bộ phận MS gồm tốc độ dòng khí mang, điện thế, khí bắn phá, mảnh mẹ dự kiến bằng cách thêm trực tiếp 10 μ L 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.

Tiếp theo, khảo sát tốc độ pha động bằng cách phân tích 10 μ L dung dịch chuẩn nồng độ 1000 ng/mL ở chế độ quét toàn dải với các tốc độ 0,1; 0,3 và 0,6 mL/phút với hệ dung môi pha động dự kiến khảo sát bao gồm:

- + Hệ (I): 4 mM HCOONH₄/MeOH:H₂O=2:98 (v:v) và 4 mM HCOONH₄/H₂O
- + Hệ (II): 0,05% Ac/H₂O và MeOH [55]

Từ các thông số khảo sát đã lựa chọn được, phân tích 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 quá trình phân mảnh thích hợp của mỗi chất.

2.4.2.3. 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 thể của các chất phân tích.

Trong sắc ký lỏng thì tốc độ dòng pha động là một yếu tố hết sức quan trọng, ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả của phương pháp phân tích. Việc tìm ra một tốc độ dòng phù hợp đem lại rất nhiều lợi ích như khả năng tách chất ra khỏi nhau, tín hiệu phân tích tốt, hình dạng peak cân đối. Vì vậy, tốc độ dòng pha động được lựa chọn là 0,1 và 0,3 mL/phút và hệ dung môi pha động là (A) H₂O và (B) MeOH giữ nguyên các điều kiện còn lại.

Sau khi đã tìm được tốc độ dòng tối ưu cho quá trình phân tách sắc ký, tiến hành thêm khảo sát dung môi pha động để tối ưu cho quá trình phân tích. Sử dụng hệ dung môi (A): H₂O (B): MeOH và hệ dung môi (A): MeOH (B): 2 mM HCOONH₄ trong H₂O: MeOH = 9:1 (v/v). Nhằm tìm ra được hệ dung môi phù hợp để phân tích BPA và BPF [45,55].

Hệ dung môi tách hai bisphenol được chọn để tiến hành khảo sát là:

+ Hệ (I): (A): MeOH (B): 2 mM HCOONH₄ H₂O: MeOH = 9:1 (v:v).

+ Hệ (II): (A): H₂O (B): MeOH tinh khiết.

2.4.3. Khảo sát xác định độ thu hồi, IDL, IQL và xây dựng đường chuẩn

2.4.3.1. Độ ổn định và độ thu hồi

Độ ổn định của tín hiệu phân tích được đánh giá qua giá trị độ lệch chuẩn tương đối của chất (RSD,%) bằng cách bơm lặp lại 10 lần các dung dịch chuẩn nồng độ 50 ng/mL đối với TCS và TCC, với paraben tiến hành phân tích lặp 3 lần dung dịch chuẩn 7 paraben và dung dịch chuẩn 2 chất đồng hành với nồng độ 50 ng/mL, với bisphenol khảo sát đồng thời 7 lần 02 chất chuẩn BPA và BPF với nồng độ 50 ng/mL tương ứng (50 ng BPA và BPF) và 02 chất chuẩn đồng hành 200 µg/L tương ứng (200 ng BPA-¹³C₁₂ và BPF-*d*₁₀). Thí nghiệm thực hiện ở các điều kiện đã tối ưu, dựa vào thời gian lưu (RT) và diện tích peak giữa các lần bơm để đánh giá phương pháp và tính phù hợp phương pháp được kiểm tra bằng cách so sánh với độ lệch chuẩn tương đối RSD% không được lớn hơn giá trị của AOAC (phụ lục) ở nồng độ chất tương ứng. Theo quy định của Hiệp hội các nhà phân tích hóa học chính thống (AOAC), yêu cầu giá trị RSD tương ứng với mức nồng độ 50 ng/mL ≤ 15%. Độ thu

hồi được tính là trung bình của các lần làm lặp lại. So sánh với các giá trị độ thu hồi trong bảng tham chiếu AOAC [102].

Khảo sát độ lặp lại và độ đúng: Hút 1 mL dung dịch chuẩn hỗn hợp 10 µg/L cho vào 100 mL mẫu trắng (nước cất siêu sạch) và lắc đều, để ổn định trong khoảng 20 phút. Xử lý mẫu theo quy trình đã được chuẩn hóa và đo mẫu song song với mẫu trắng. Tiến hành làm lặp lại thí nghiệm 10 lần. Sau đó, đưa ra nồng độ thực tế thu được (đã trừ nền mẫu trắng) sau quá trình xử lý mẫu và tiến hành phân tích nhằm xác định độ thu hồi của phương pháp.

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

Giới hạn phát hiện của thiết bị (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 ($S/N \sim 10$) [103].

$$IDL = C \times V_{\text{mẫu}} \quad \left(\text{với } \frac{S}{N} \approx 3\right)$$

$$IQL = C \times V_{\text{mẫu}} \quad \left(\text{với } \frac{S}{N} \approx 10\right) \quad \text{hay} \quad IQL = 3 \times IDL$$

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 dung dịch chuẩn như đối với TCS và TCC đều là 1 ng/mL.

Xác nhận được giá trị giới hạn phát hiện LOD và tính toán giá trị giới hạn phát hiện của thiết bị IDL bằng cách chuẩn bị một dãy dung dịch chuẩn bisphenol với các nồng độ từ cao xuống thấp: 10,0; 5,0; 1,0; 0,5; 0,3; 0,2; 0,1 và 0,05 ng/mL. Các dung dịch này được lần lượt đem phân tích trên thiết bị LC-MS/MS với thể tích bơm mẫu là 2 µL. Đến khi thu được tín hiệu cao gấp 3 lần đường nền ($S/N \approx 3$) và thực hiện lặp lại 3 lần. Nồng độ nhỏ được bơm lên thiết bị mà detector MS/MS cho tín hiệu $S/N \approx 3$ nhân với thể tích bơm mẫu được gọi là giới hạn phát hiện của thiết bị. Giới hạn định lượng của thiết bị được xác định bằng công thức $IQL = 3 \times IDL$ trên.

2.4.3.3. Xây dựng đường chuẩn

Đường chuẩn làm việc trong nghiên cứu này được xây dựng theo phương pháp ngoại chuẩn, bằng cách bơm dung dịch các điểm chuẩn của các chất phân tích được chuẩn bị từ các dung dịch chuẩn trung gian nồng độ 50 µg/mL, 1 µg/mL, 25 ng/mL như trong Bảng 2.5.

Phương trình đường chuẩn là đường tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa peak với nồng độ chất tương ứng, có dạng “ $Y = (a \pm \Delta a) X + (b \pm \Delta b)$ ”, được xác nhận thông qua hệ số tương quan hồi quy tuyến tính R^2 . Yêu cầu $0,995 \leq R^2 \leq 1,000$, khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn. Khoảng tuyến tính là khoảng nồng độ của chất phân tích mà phương pháp phân tích cho kết quả phân tích tỉ lệ thuận với nồng độ chất phân tích và ở đó có sự phụ thuộc tuyến tính giữa đại lượng đo được và nồng độ chất phân tích.

Bảng 2.5. Đường chuẩn làm việc của các nhóm chất

	Cal 1	Cal 2	Cal 3	Cal 4	Cal 5	Cal 6	Cal 7	Dung môi
TCS và TCC								
C _{NS} (ng/mL)	0,5	1	5	10	20	50	100	Acetonitrile
Nhóm paraben								
C _{NS} (ng/mL)	1	2	5	10	20	50	100	MeOH
BPA và BPF								
C _{NS} (ng/mL)	1	5	10	50	100	200	500	MeOH

Sau khi xác định khoảng nồng độ làm việc cần xây dựng đường chuẩn và xác định hệ số hồi quy tương quan. Tiến hành xây dựng đường chuẩn cho từng chất phân tích với dãy nồng độ chất chuẩn được pha như trong Bảng 2.4 và xác định được phương trình hồi quy tuyến tính, hệ số tương quan giữa nồng độ chất chuẩn có trong mẫu và giá trị cường độ thu được trên các sắc kí đồ bằng phương pháp bình phương tối thiểu. Yêu cầu của phương pháp phân tích đối với đường chuẩn đó là đường chuẩn phải có hệ số tương quan $r \geq 0,997$ hay $R^2 \geq 0,995$.

2.5. Khảo sát xử lý mẫu

2.5.1. 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, BPA và 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 cất deion (điện trở suất $\approx 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). Mẫu trắng được xử lý theo các bước giống với quy trình xử lý mẫu nước sông, hồ.

2.5.2. Xử lý mẫu nước

2.5.2.1. Xử lý mẫu nước xác định TCS và TCC

Thực hiện các khảo sát xử lý mẫu nước, tiến hành khảo sát lần lượt các các thông số như: cột chiết pha rắn (SPE), dung môi rửa giải và tỷ lệ dung môi và được trình bày trong Bảng 2.6:

Bảng 2.6. Các thí nghiệm khảo sát quy trình xử lý mẫu

Khảo sát	Thông số
Cột chiết pha rắn SPE	Poly Sery HLB, Copure HLB, Oasis HLB
Thể tích dung môi rửa giải	5, 7 và 10 (mL)
Dung môi rửa giải	MeOH
	Acetonitrile
	Acetonitrile:MeOH

a, Khảo sát lựa chọn cột chiết pha rắn SPE: Sử dụng 03 loại cột SPE HLB thể tích 3 mL chứa 60 mg vật liệu nhồi gồm: Poly Sery HLB, Copure HLB và Oasis HLB, 1 mL chất chuẩn nồng độ 50 ng/mL của chất chuẩn và chất đồng hành của TCS và TCC trong acetonitrile. Cột SPE được hoạt hóa với 5 mL acetonitrile. Mẫu sau khi nạp lên cột được loại bỏ tạp chất với 1 thể tích nhất định 10 mL *n*-hexane và rửa giải chất phân tích bằng 10 mL acetonitrile:MeOH (1:1). Chất phân tích trong dung dịch rửa giải được cô đặc dưới dòng khí N₂ ở 40 °C về 1 mL. Mẫu được lọc qua màng lọc có kích thước lỗ 0,45 µm, dung dịch được chuyển vào lọ thí nghiệm và phân tích trên thiết bị LC-MS/MS. Kết quả phân tích thu được được đánh giá, so sánh giá hiệu quả của từng loại cột [45,55,112].

b, Khảo sát thể tích dung môi rửa giải TCS và TCC trên cột SPE: Sử dụng cột SPE được lựa chọn để khảo sát thể tích dung môi rửa giải đối với chất chuẩn TCS, TCC. Chuẩn bị 1 mL acetonitrile:MeOH chứa 50 ng/mL chất nội chuẩn và chất đồng hành. Trước đó, cột đã được hoạt hóa với 5 mL acetonitrile. Nạp mẫu lên cột, loại tạp chất với 10 mL *n*-hexane và rửa giải chất phân tích với các thể tích 5; 7 và 10 mL của hỗn hợp dung môi acetonitrile:MeOH (1:1). Dung dịch rửa giải được cô đặc dưới dòng khí N₂ tới thể tích 1 mL, chuyển sang lọ thí nghiệm và đem phân tích để so sánh hiệu suất thu hồi từ đó lựa chọn thể tích dung môi rửa giải tối ưu [111, 112].

c, Khảo sát dung môi rửa giải: 500 mL mẫu được thêm 50 ng/mL chuẩn và chất chuẩn đồng hành (100 ng/mL) và chiết qua cột SPE và rửa giải bằng dung môi khảo sát ở Bảng 2.5. Cột SPE đã được hoạt hóa với 5 mL acetonitrile trước đó. Sau khi nạp mẫu lên cột, chất mục tiêu TCS và TCC được rửa giải bằng cách thay đổi các loại dung môi khác nhau: acetonitrile, MeOH và acetonitrile:MeOH (1:1). Dịch chiết cô đặc về 1 mL bằng dòng khí N₂, lọc qua màng lọc có kích thước lỗ 0,45 µm và chuyển vào lọ thí nghiệm và tiến hành phân tích trên thiết bị.

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.

2.5.2.2. Xử lý mẫu nước xác định paraben

a, Khảo sát ảnh hưởng khi thay đổi pH: Luận án thực hiện khảo sát với 6 mẫu với 100 mL mẫu nước đã thêm đồng thời vào mỗi mẫu 50 µL hỗn hợp chất chuẩn paraben nồng độ 1000 ng/mL và 50 µL hỗn hợp chất đồng hành nồng độ 1000 ng/mL, để cân bằng trong 15 phút. Ba mẫu được thêm vào acid formic tinh khiết để điều chỉnh pH xuống pH = 3. Ba mẫu còn lại không thêm acid để ổn định pH.

Cột chiết pha rắn Oasis 60 (mg) được hoạt hóa bằng 3 mL MeOH và 3 mL nước siêu tinh khiết. Nạp mẫu từ từ qua cột chiết với tốc độ khoảng 2 giọt/giây. Sau khi mẫu chạy hết qua cột, tiến hành rửa tạp chất bằng 5 mL MeOH 5% [45,55]. Cuối cùng rửa giải bằng 5 mL MeOH, thu được dung dịch rửa giải đem cô dưới dòng khí N₂ đến V = 1 mL và chuyển vào lọ thí nghiệm và phân tích xác định hiệu suất thu hồi tại hai điểm pH để xác định điều kiện pH tối ưu.

b, Khảo sát thể tích dung môi rửa giải: Trong thí nghiệm này của luận án, quy trình xử lý mẫu được tiến hành lần lượt giống với quy trình khảo sát pH. Thể tích dung môi rửa giải được khảo sát lần lượt là V₁ = 3 mL và V₂ = 5 mL.

Để hoàn thành quy trình phân tích mẫu thật, tính toán hiệu suất thu hồi và độ lệch chuẩn tương đối.

2.5.2.3. Xử lý mẫu nước xác định bisphenol

Mẫu nước: lấy 100 mL nước chỉnh pH~3 bằng formic acid. Mẫu nước được thêm chuẩn 200 µL hỗn hợp chất đồng hành nồng độ 1000 ng/mL (tương ứng với

200 ng mỗi chất), để yên trong 30 phút tạo cân bằng giữa các pha rồi chuyển sang bước chiết kết hợp làm sạch trên cột chiết pha rắn.

Làm sạch mẫu: Cột chiết pha rắn được hoạt hóa lần lượt với 5 mL MeOH tinh khiết và 5 mL nước cất siêu sạch trước khi nạp mẫu lên cột. Mẫu được nạp qua cột và các chất không mong muốn được loại bỏ bằng 10 mL MeOH 5%. Sau đó, các bisphenol được rửa giải với 5 mL MeOH rồi cô dung dịch bằng cách thổi khí nitrogen về chính xác 1 mL. Mẫu được lọc qua màng lọc có kích thước 0,45 μm để loại bỏ các hạt lơ lửng, chuyển vào lọ thí nghiệm và phân tích trên thiết bị LC-MS/MS.

a, 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 μL hỗn hợp chất đồng hành 1000 ng/mL tương ứng (200 ng BPA-¹³C₁₂ và BPF-*d*₁₀), chỉnh pH~3 bằng formic acid 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 đặc dưới dòng khí N₂ về 1 mL, sau đó lọc qua màng lọc có kích thước hạt 0,45 μm , chuyển vào lọ GC-vial để 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.

b, Khảo sát thể tích dung môi MeOH rửa giải

Để tìm ra lượng dung môi rửa giải hợp lý. Chuẩn bị 100 mL nước siêu sạch vào cốc thủy tinh, thêm chuẩn 200 μL hỗn hợp chất đồng hành 1000 ng/mL tương ứng (200 ng BPA-¹³C₁₂ và BPF-*d*₁₀), điều chỉnh pH ~ 3 bằng formic acid và để yên 30 phút để cân bằng giữa các pha sau đó chiết pha rắn. Sử dụng cột đã hoạt hóa lần lượt với 5 mL MeOH tinh khiết và 5 mL nước siêu sạch [45,55,96]. 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 đặc dưới dòng khí N₂ về 1 mL, lọc bằng màng lọc 0,45 μm vào GC-vial và phân tích trên thiết bị. Quy trình được 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.

2.5.3. Đề xuất 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

V mL mẫu được thêm 50 ng/mL chuẩn chuẩn và chất đồng hành (100 ng/mL) và chiết qua cột SPE và rửa giải bằng dung môi đã khảo sát được. Cột SPE đã được hoạt hóa với 5 mL acetonitrile trước đó. Sau khi nạp mẫu lên cột, TCS và TCC được rửa giải bằng cách thay đổi các hệ dung môi khác nhau acetonitrile, MeOH, acetonitrile:MeOH. Toàn bộ dịch chiết được gộp lại và cô đặc về 1,0 mL dưới dòng khí nitrogen và chuyển vào lọ đựng mẫu (1mL) để phân tích trên thiết bị.

Bước 1: Lấy một lượng thể tích mẫu phù hợp (dự kiến 200 đến 500 mL) vào cốc thí nghiệm, sau đó thêm vào 200 μ L dung dịch chuẩn TCS, TCC và dung dịch chất đồng hành có cùng nồng độ 100 ng/mL để yên 15 phút;

Bước 2: Hoạt hóa cột chiết pha rắn (SPE) lần lượt với MeOH sau đó với nước cất siêu sạch;

Bước 3: Nạp mẫu vào cột SPE;

Bước 4: Rửa tạp chất được giữ lại trong cột với dung dịch MeOH 5%;

Bước 5: Chiết TCS và TCC trong cột với MeOH và tốc độ khoảng 1 giọt/giây;

Bước 6: Cô đặc mẫu về 1 mL dưới dòng khí nitrogen;

Bước 7: Lọc dung dịch mẫu qua màng lọc 0,45 μ m vào GC-vial;

Bước 8: Tiến hành phân tích định lượng chất mục tiêu trên thiết bị LC-MS/MS.

- Đề xuất quy trình xử lý mẫu nước xác định paraben

Bước 1: Lấy một lượng thể tích mẫu phù hợp (dự kiến 100 mL) vào cốc thí nghiệm, sau đó điều chỉnh pH về khoảng 3 bằng formic acid;

Bước 2: Thêm vào 100 μ L dung dịch chuẩn hỗn hợp paraben và chất đồng hành có cùng nồng độ 1000 ng/mL tương ứng là 200 ng, để yên ở nhiệt độ phòng 15 phút;

Bước 3: Hoạt hóa cột chiết pha rắn (SPE) lần lượt với MeOH và nước cất siêu sạch;

Bước 4: Nạp mẫu vào cột SPE;

Bước 5: Rửa tạp chất được giữ lại trong cột với 10 mL dung dịch MeOH 5%;

Bước 6: Chiết hợp chất paraben với 5 mL MeOH và tốc độ khoảng 1 giọt/giây;

Bước 7: Cô đặc mẫu về 1 mL dưới dòng khí nitrogen;

Bước 8: Lọc dung dịch mẫu qua màng lọc 0,45 μ m vào lọ GC-vial;

Bước 9: Tiến hành phân tích định lượng chất mục tiêu trên thiết bị LC-MS/MS.

- ***Đề xuất quy trình xử lý mẫu nước xác định bisphenol***

Bước 1: Lấy một lượng thể tích mẫu phù hợp (dự kiến 100 mL) vào cốc thí nghiệm, sau đó điều chỉnh pH về khoảng 3 bằng formic acid;

Bước 2: Thêm vào 200 μ L dung dịch chuẩn hỗn hợp paraben và chất đồng hành có cùng nồng độ 1000 ng/mL tương ứng là 200 ng, sau để yên ở nhiệt độ phòng 30 phút.

Bước 3: Hoạt hóa cột chiết pha rắn (SPE) lần lượt với 5 mL MeOH và 5 mL nước cất.

Bước 4: Nạp mẫu vào cột SPE;

Bước 5: Rửa tạp chất được giữ lại trong cột với 10 mL MeOH 5%;

Bước 6: Chiết hợp chất paraben với 5 mL MeOH và tốc độ khoảng 1 giọt/giây

Bước 7: Cô đặc mẫu về 1 mL dưới dòng khí nitrogen;

Bước 8: Lọc dung dịch mẫu qua màng lọc 0,45 μ m vào lọ GC-vial;

Bước 9: Tiến hành phân tích định lượng chất mục tiêu trên thiết bị LC-MS/MS.

2.5.4. Thẩm định, xác định giới hạn phát hiện và định lượng của phương pháp

Từ kết quả xác định 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 giá trị IDL. Trong đó IDL là giới hạn phát hiện của thiết bị được xác định từ thực nghiệm bằng cách tiến hành pha các nồng độ từ cao đến thấp với mỗi bisphenol, sau đó bơm từng nồng độ thấp dần vào máy. Đến khi thu được tín hiệu cao gấp khoảng 3 lần đường nền thì từ giá trị nồng độ bơm vào máy khi đó nhân với thể tích dung dịch chuẩn được bơm vào máy có thể xác định giới hạn phát hiện của thiết bị. Từ giá trị IDL vừa xác định được có thể xác định giá trị giới hạn định lượng của thiết bị (IQL) theo công thức kinh

thực nghiệm: $IQL \approx IDL \times 3$. Giới hạn định lượng của phương pháp (MQL) được xác định theo công thức: $MQL \approx MDL \times 3$ [103].

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 ($S/N \approx 10$). Khi tiến hành thực nghiệm, MDL được ước lượng dựa trên giá trị IDL của thiết bị, sau đó chuẩn bị mẫu thêm chuẩn nồng độ thấp trong khoảng 5–7 lần MDL ước lượng rồi tiến hành xử lý mẫu và phân tích ở điều kiện tối ưu đã chọn. Trong khuôn khổ luận án, 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 [103]:

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

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

MQL giới hạn định lượng của phương pháp (ng/L)

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

Rủi ro sinh thái là các ảnh hưởng mà các sinh vật bị tác động tiêu cực gặp phải khi tiếp xúc với các chất ô nhiễm trong môi trường nước. Chỉ số rủi ro (RQ) được sử dụng để xác định những ảnh hưởng môi trường tới các loài thực vật thủy sinh trong nước bị tác động như tảo, giáp xác và cá..., được tính toán dựa trên nồng độ chất phân tích đo được trong môi trường và nồng độ dự đoán không ảnh hưởng của chất này tới sinh vật và chia thành 3 cấp độ ảnh hưởng thấp, trung bình, cao tương ứng với $RQ < 0,1$; $0,1 \leq RQ < 1$ và $RQ \geq 1$ [107].

$$RQ = \frac{MECi}{PNECi}$$

Trong đó: 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), được tính toán như sau:

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

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

Trong đó: LC₅₀: liều lượng gây chết 50% động vật thí nghiệm

EC₅₀: nồng độ gây ảnh hưởng 50% động vật thí nghiệm

NOEC: nồng độ không gây ảnh hưởng 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.

Nghiên cứu này đã lựa chọn ba 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 nước ngọt (*Cyprinus carpio*) để đánh giá rủi ro sinh thái. Hệ số PNEC của các chất nghiên cứu tới loài giáp xác nước ngọt (*Daphnia magna*), tảo xanh (*green algae*) và cá chép (*Cyprinus carpio*) trong nước mặt đã được công bố có thể áp dụng trong nghiên cứu này [107-110].

Bảng 2.7. Một số thông số ước tính rủi ro sinh thái của các chất nghiên cứu

Hợp chất	EC ₅₀ (µg/L- 96 giờ)			PNEC (µg/L)			AF
	Tảo	D.magnia	Cá chép	Tảo	D.magnia	Cá chép	
MeP	-	-	-	2100	240	160	AF _{Tảo} =3 AF _{Cá} =3 AF _{D.ma} =2
EtP	-	-	-	1800	160	80	
PrP	-	-	-	740	100	40	
BuP	-	-	-	80	80	30	
TCS	0,97	390	446	-	-	-	
TCC	-	-	-	-	-	-	
BPA	-	-	-	-	5000	8,04	
BPF	-	-	-	-	-	34,2	

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

PNEC : Nồng độ dự báo không gây hại

Tác động tổng hợp của 4 nhóm hợp chất trên đến ba loài sinh vật như loài giáp xác nước ngọt (*Daphnia magna*), tảo xanh (*Green algae*) và cá chép nước ngọt (*Cyprinus carpio*) cũng được ước tính để đánh giá theo công thức :

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

n: Số lượng các chất có trong hỗn hợp.

MEC_i : Nồng độ môi trường đo được của chất thứ i.

$PNEC_i$: Nồng độ dự báo không gây hại của chất thứ i (được tính bằng cách lấy giá trị độc tính thấp nhất chia cho hệ số AF).

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

3.1.1. Điều kiện phân tích TCS và TCC

3.1.1.1. Điều kiện sắc ký phân tích TCS và TCC

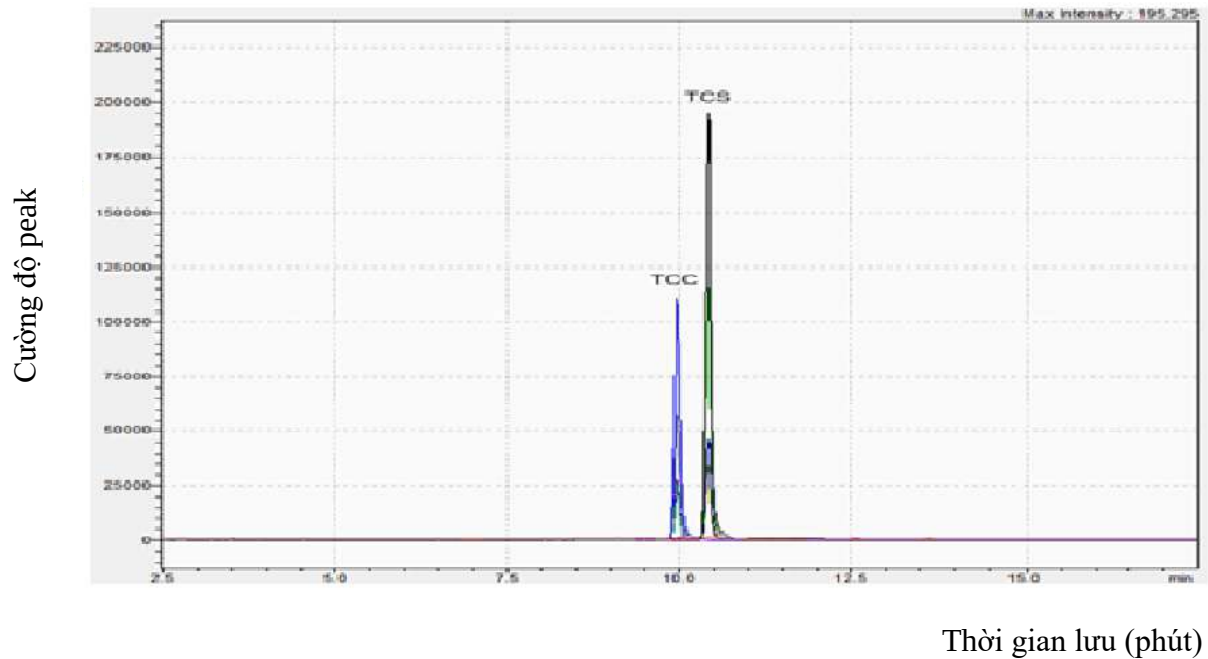
Kết quả khảo sát tốc độ pha động trong nghiên cứu này cho thấy tốc độ dòng 0,3 mL/phút cho cường độ tín hiệu, hình dạng peak, diện tích peak tốt nhất và có thời gian phân tích ngắn nên được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Với tốc độ pha động 0,3 mL/phút đã xác định được ở trên, nghiên cứu này đã khảo sát lựa chọn tỷ lệ pha động gồm 0,05% acetic acid/H₂O và MeOH. Kết quả cho thấy sử dụng hệ dung môi 0,05% acetic acid/H₂O và MeOH cho cường độ của các peak tốt, chân peak cân đối không bị chèn ngọn. Thời gian lưu của các chất phân tích dài hơn so với hệ dung môi acetonitrile và 0,1% formic acid. Hai peak sắc ký của TCS và TCC được tách khỏi nhau rõ ràng. Do đó, lựa chọn hệ pha động 0,05% acetic acid/H₂O và MeOH làm hệ dung môi pha động cho LC-MS/MS để xác định TCS và TCC trong nghiên cứu.

Bảng 3.1. Điều kiện sắc ký phân tích TCS và TCC trên LC-MS/MS

Thông số	Giá trị
Pha động	0,05% acetic acid/H ₂ O và MeOH
Tốc độ pha động	0,3 mL/phút
Chương trình pha động	10% B (1 phút) → 70 % B (2 phút) → 95 % B (10 phút) → 10% B (giữ 10 phút)
Thể tích bơm mẫu	10 μ L
Điện thế	3,0 kV
Nhiệt độ buồng tạo ion	320 °C
Nhiệt độ hóa hơi	300 °C
Khí CID	2 mTorr
Khí mang ở MS	N ₂
Khí va chạm	Ar
Chế độ định lượng	Ion hóa âm, nguồn ESI, định lượng MRM

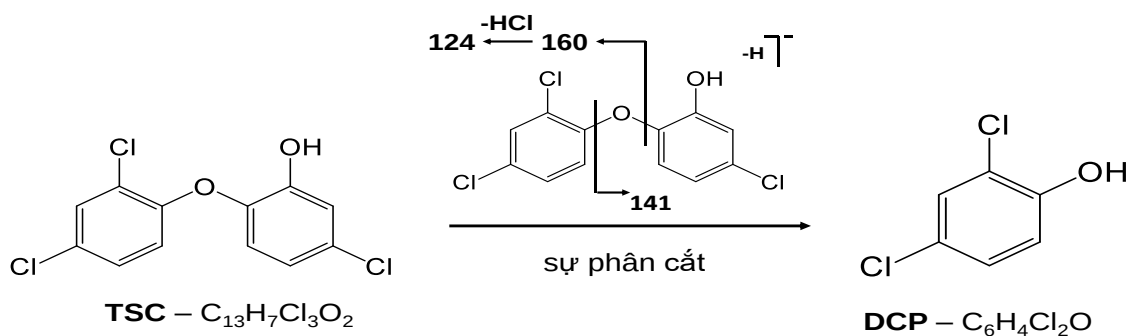
Với các điều kiện phân tích được đưa ra trong bảng trên, sắc đồ tách TCS và TCC được trình bày trong Hình 3.1 cho thấy các peak được tách rõ ràng, khá cân đối, không bị kéo đầu hoặc kéo đuôi, trong đó cặp chất TCS và TCC cơ bản được tách ra khỏi nhau. Từ các thông số khảo sát đã được lựa chọn tiến hành áp dụng vào phân tích dung dịch chuẩn 100 ng/mL ở chế độ quét toàn dải, so sánh phổ các chất thu được với thư viện phổ.



Hình 3.1. Sắc ký đồ tách TCS và TCC trên LC-MS/MS

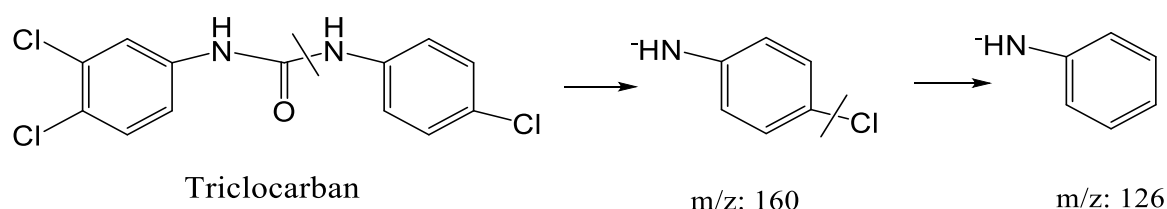
Quá trình phân mảnh của TCS và TCC đều diễn ra theo cơ chế tương ứng dưới đây:

+ Cơ chế phân mảnh của TCS (Hình 3.2): Với chế độ ion hóa âm, triclosan (TCS) chủ yếu phân mảnh bằng cách cắt liên kết ether và thông qua sự mất Cl, dẫn đến sự hình thành các ion phân mảnh quan trọng. Con đường phân mảnh chính liên quan đến việc mất nhóm phenolic (C_6H_5O) cũng như mất các nguyên tử Cl khỏi vòng thơm cũng được chỉ ra trong các nghiên cứu trước [1, 96, 111].



Hình 3.2. Cơ chế phân mảnh của TCS ở chế độ ion hóa âm

+ Cơ chế phân mảnh của TCC (Hình 3.3): Trong phép đo phổ khối ion âm, sự phân mảnh TCC chủ yếu liên quan đến việc mất một nguyên tử clo hoặc một nhóm chlorophenyl, và đôi khi là mất một nhóm chlorophenyl kèm theo sự mất carbon dioxide. Các ion mảnh vỡ thu được sau đó có thể tiếp tục phân mảnh, dẫn đến một mô hình phân mảnh phức tạp và sẽ cho biết thông tin cấu trúc về phân tử và các chất chuyển hóa của nó.



Hình 3.3. Cơ chế phân mảnh của TCC ở chế độ ion âm

Bảng 3.2. Thời gian lưu, năng lượng phân mảnh của TCS, TCC và TCS- $^{13}\text{C}_{12}$

Chất chuẩn	RT (phút)	Năng lượng va chạm (CE, eV)		Chất chuẩn đồng hành	RT (phút)	Năng lượng va chạm (CE, eV)	
		Định lượng	Định tính			Định lượng	Định tính
TCS	9,95	287>35	289>35	TCS- $^{13}\text{C}_{12}$	9,95	299>35	301>35
TCC	10,48	313>160	315>126				

Kết quả theo cơ chế phân mảnh cùng với phổ quét ở chế độ toàn dải, các mảnh ion mẹ và con đặc trưng của TCS và TCC được lựa chọn và thời gian lưu (RT) và năng lượng va chạm (CE) tối ưu tương ứng tạo ra 2 phân mảnh đặc trưng của TCS, TCC và TCS- $^{13}\text{C}_{12}$ được trình bày trong Bảng 3.2.

Kết quả nghiên cứu cho thấy hệ dung môi pha động (MeOH:H₂O), tốc độ dòng pha động là 0,3 mL/phút, năng lượng phân mảnh, thời gian phân tích sắc kí tương đương với công bố trước của Hana Dejmkova và cộng sự [101] và Yinan Wang [94] nhưng tốc

độ dòng pha động thấp hơn so với 0,6 mL/phút và 8 mL/phút, dẫn đến lượng dung môi sử dụng ít hơn từ 2 và 26 lần so với công bố trên.

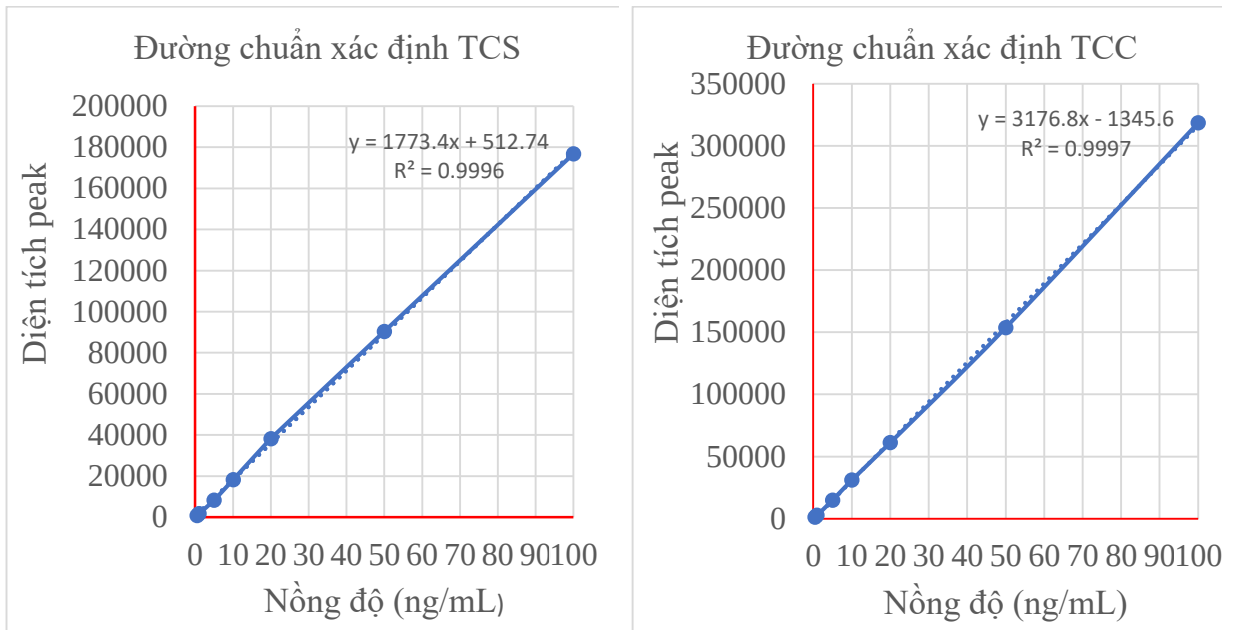
3.1.1.2. Kết quả khảo sát độ ổn định, độ lặp lại và độ tái lập, đường chuẩn

Độ ổn định được đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD, %) của diện tích peak các chất chuẩn TCS và TCC được thực hiện thí nghiệm trong ngày (độ lặp lại) và liên ngày (độ tái lập). Kết quả thí nghiệm với chất chuẩn nồng độ 50 ng/mL được bơm lặp 7 lần trong 1 ngày và 3 ngày liên tục trên hệ LC-MS/MS ở các điều kiện đã tối ưu. Kết quả trong Bảng 3.3 cho thấy giá trị RSD của tín hiệu phân tích lần lượt với TCS là 4,3% (độ lặp lại) và 6,2% (độ tái lập), TCC là 3,8 và 5,6% nằm trong khoảng quy định [102].

Bảng 3.3. Độ ổn định, đường chuẩn, giới hạn phát hiện IDL và IQL

Chất	Độ ổn định của tín hiệu phân tích (RSD, %)		Đường chuẩn làm việc	IDL (ng)	IQL (ng)
	Độ lặp lại	Độ tái lập			
TCS	4,3	6,1	$y = 1773,4x + 512,74$ $R^2 = 0,9996$	0,00039	0,00117
TCC	3,8	5,6	$y = 3176,8x - 1345,6$ $R^2 = 0,9997$	0,00048	0,00144

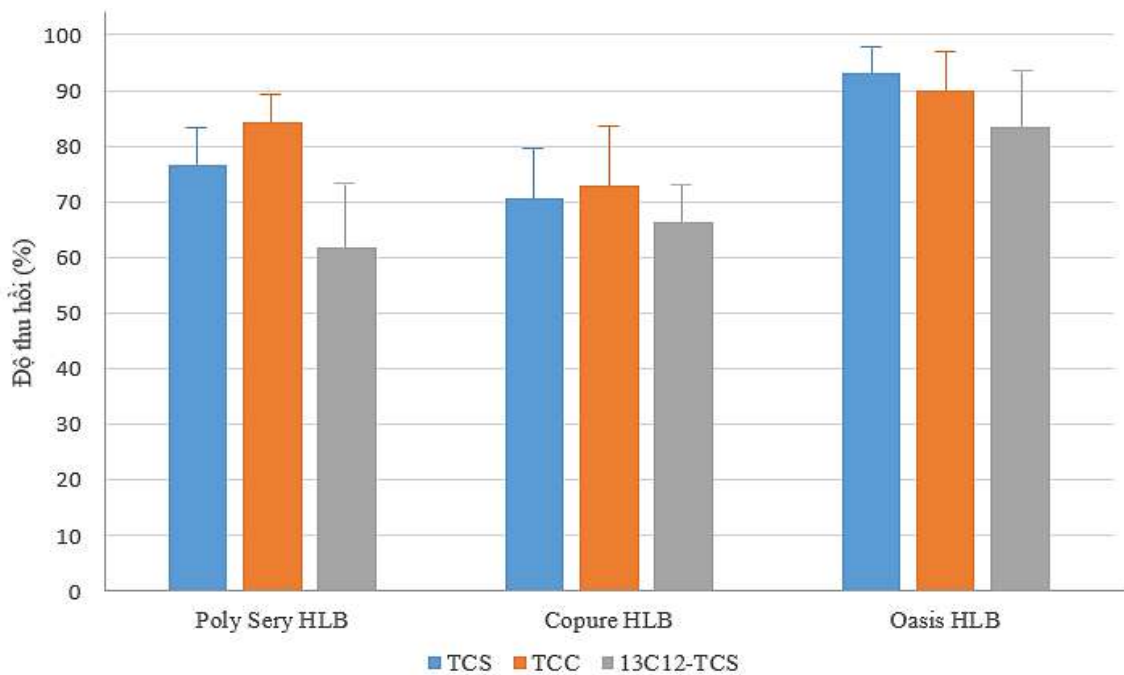
Khoảng tuyến tính làm việc của đường chuẩn từ 0,5–200 ng/mL với nồng độ chất nội chuẩn là 100 ng/mL. Các phương trình đường chuẩn làm việc có hệ số tương quan hồi quy $R^2 \geq 0,995$ phù hợp quy định AOAC (Hình 3.4). Kết quả thực nghiệm cho thấy hệ số R^2 tốt hơn với nghiên cứu của Yinan Wang [94], tuy nhiên khoảng tuyến tính hẹp hơn, giới hạn phát hiện dưới thấp hơn 10 lần so với nghiên cứu của Yinan Wang (5–2000 ng/L).



Hình 3.4. Phương trình đường chuẩn của TCC và TCS

3.1.1.3. Kết quả khảo sát cột SPE

Khảo sát với ba loại cột Poly Sery HLB, Copure HLB và Oasis HLB cho thấy độ thu hồi của TCS, TCC sử dụng ba loại cột đều cho giá trị cao. Tuy nhiên sử dụng cột Oasis HLB cho hiệu suất thu hồi cao nhất 93,2% với TCS và 90,1% với TCC. Kết quả với chất đồng hành cũng chỉ thấy độ thu hồi đạt cao nhất khi sử dụng cột Oasis HLB 60 mg. Do đó cột Oasis HLB 60 mg được lựa chọn sử dụng trong thí nghiệm, kết quả được trình bày trong Bảng 3.4 và Hình 3.5.



Hình 3.5. Độ thu hồi của TCS và TCC khi sử dụng các cột SPE

Bảng 3.4. Độ thu hồi của các TCS và TCC khi sử dụng các loại cột SPE (%)

Chuẩn	Poly Sery HLB	Copure HLB	Oasis HLB	SS	Poly Sery HLB	Copure HLB	Oasis HLB
TCS	76,6	70,5	93,2	TCS- ¹³ C ₁₂	61,9	66,4	83,5
TCC	84,4	73,0	90,1				

Kết quả so sánh hiệu quả của ba loại cột chiết pha rắn (SPE) khác nhau là Poly Sery HLB, Copure HLB, và Oasis HLB trong việc thu hồi hai chất mục tiêu: TCS và TCC, cùng với chất đồng hành TCS-¹³C₁₂ được chỉ ra như ở biểu đồ Hình 3.5. Nhìn vào biểu đồ, có thể thấy rõ ràng cột Oasis HLB cho kết quả vượt trội hơn hẳn so với hai loại cột còn lại. Độ thu hồi của cả TCS, TCC và TCS-¹³C₁₂ khi sử dụng cột này đều cao nhất, đạt trên 80% (TCS khoảng 93%, TCC khoảng 90%, TCS-¹³C₁₂ khoảng 84%). Các cột Poly Sery HLB và Copure HLB cho độ thu hồi thấp hơn đáng kể. Độ thu hồi của chúng dao động trong khoảng từ 60% đến 84%, cho thấy hiệu suất chiết tách không cao bằng Oasis HLB. Trong từng loại cột, độ thu hồi của TCS và TCC tương đối gần nhau. Điều này cho thấy các cột này có khả năng chiết tách đồng thời hai hợp chất này một cách hiệu quả, mặc dù hiệu suất tổng thể có khác nhau.

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

Mẫu sử dụng thí nghiệm là 500 mL nước cất siêu sạch được thêm vào 50 ng/mL chất chuẩn hỗn hợp TCS, TCC và 100 ng/mL chất đồng hành và được chiết qua cột Oasis HLB 60 mg sử dụng các tỷ lệ dung môi rửa giải khác nhau bao gồm acetonitrile 100%, MeOH 100% và hỗn hợp MeOH: acetonitrile (1:1, v:v). Kết quả được chỉ ra trong Bảng 3.5 và Hình 3.6.

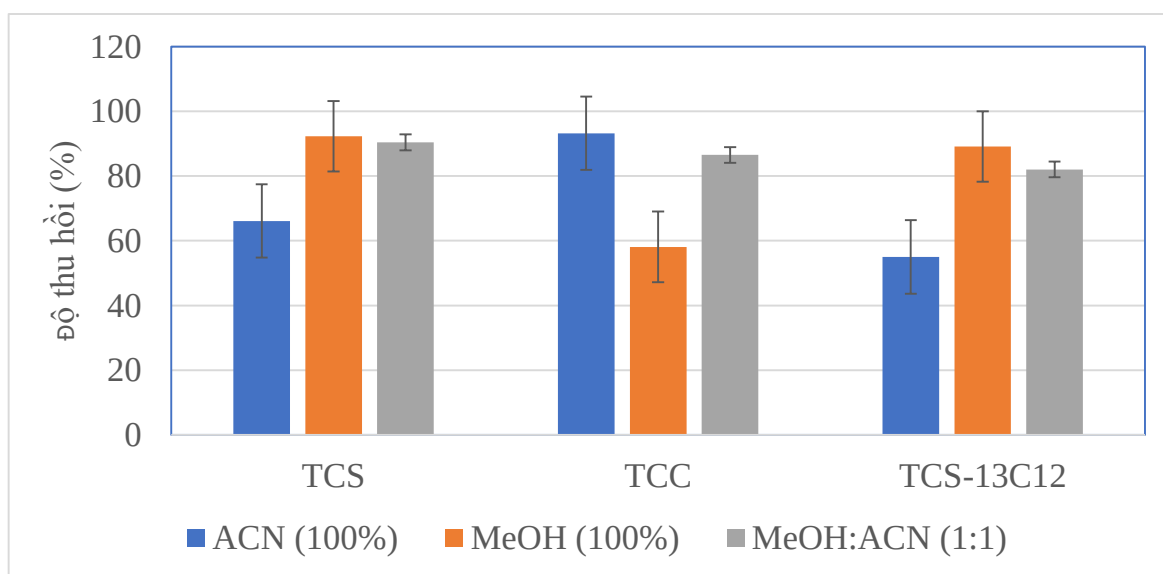
Kết quả thu được cho thấy khi sử dụng dung môi rửa giải là MeOH thì TCS và TCS-¹³C₁₂ có độ thu hồi rất tốt lần lượt là 92,3% và 89,1%, nhưng TCC lại có độ thu hồi rất thấp với chỉ 58,1%. Ngược lại, khi sử dụng dung môi acetonitrile làm dung môi rửa giải, nhận thấy rằng TCC có độ thu hồi rất tốt với 93,2%, trong khi TCS và TCS-¹³C₁₂ chỉ lần lượt là 66,1% và 55%. Các kết quả này là phù hợp với lý thuyết, bởi cấu trúc phân

tử của TCS và TCS- $^{13}\text{C}_{12}$ có một nhóm $-\text{OH}$, do đó khi sử dụng MeOH làm dung môi rửa giải, hai chất này sẽ được rửa giải ra khỏi cột SPE tốt hơn.

Khi sử dụng acetonitrile làm dung môi rửa giải, TCC có chứa hai nhóm $-\text{NH}$, tương thích tốt với dung môi acetonitrile. Do đó, TCC được rửa giải ra khỏi cột SPE tốt hơn, dẫn tới độ thu hồi của TCC khi sử dụng acetonitrile là rất cao. Do đó, nhóm nghiên cứu đã lựa chọn hệ dung môi MeOH: acetonitrile (1:1, v:v) để rửa giải TCS và TCC ra khỏi cột SPE, độ thu hồi của TCS, TCC và TCS- $^{13}\text{C}_{12}$ lần lượt là 90,4%; 86,5% và 82,0%.

Bảng 3.5. Độ thu hồi của TCS và TCC thông qua khảo sát tỉ lệ dung môi (%)

Tên chất	Acetonitrile	MeOH	MeOH: Acetonitrile (1:1, v:v)
TCS	66,1	92,3	90,4
TCC	93,2	58,1	86,5
TCS- $^{13}\text{C}_{12}$	55	89,1	82,0



Hình 3.6. Kết quả khảo sát dung môi rửa giải TCS và TCC

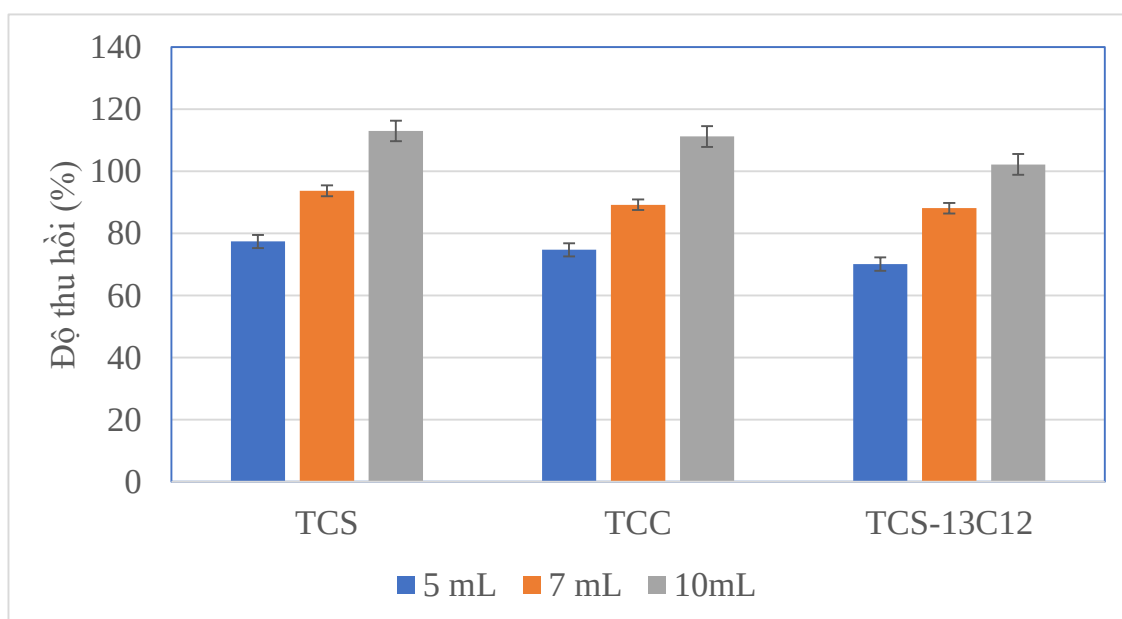
Để tìm thể tích dung môi rửa giải thích hợp tiến hành thí nghiệm với mẫu trắng được thêm vào chất chuẩn và chất đồng hành, sau đó chiết qua cột Oasis HLB 60 mg, tiếp đến rửa giải chất với dung môi MeOH: acetonitrile tại các thể tích khác nhau: 5, 7 và 10 mL. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.6 và Hình 3.7.

Kết quả cho thấy thể tích với 10 mL dung môi MeOH: acetonitrile (1:1, v:v) cho hiệu suất thu hồi là tốt nhất. Tuy nhiên, việc rửa giải bằng 10 mL hỗn hợp MeOH: acetonitrile (1:1, v:v) tiêu tốn rất nhiều thời gian thời cô cạn dung môi do tính chất khó

bay hơi của MeOH. Ngược lại với thể tích 7 mL cho hiệu suất tương đối cao dù thấp hơn khi sử dụng 10 mL, tuy nhiên hiệu suất vẫn đảm bảo phù hợp với giá trị cho phép của AOAC mà không tốn thời gian, lượng dung môi sử dụng giảm, dễ dàng cô cạn về thích tích thấp nhất mong muốn. Do vậy với thể tích 7 mL là phù hợp để lựa chọn cho nghiên cứu của luận án.

Bảng 3.6. Độ thu hồi (%) TCS và TCC (V=5, 7 và 10 mL)

Tên chất	Thể tích dung môi		
	5 mL	7 mL	10 mL
TCS	77,4	93,7	113
TCC	74,7	89,2	111,2
TCS- ¹³ C ₁₂	70,1	88,1	102,2



Hình 3.7. Kết quả khảo sát thể tích dung môi rửa giải TCS và TCC

3.1.1.5. Xác nhận, thẩm định phương pháp xác định TCS và TCC

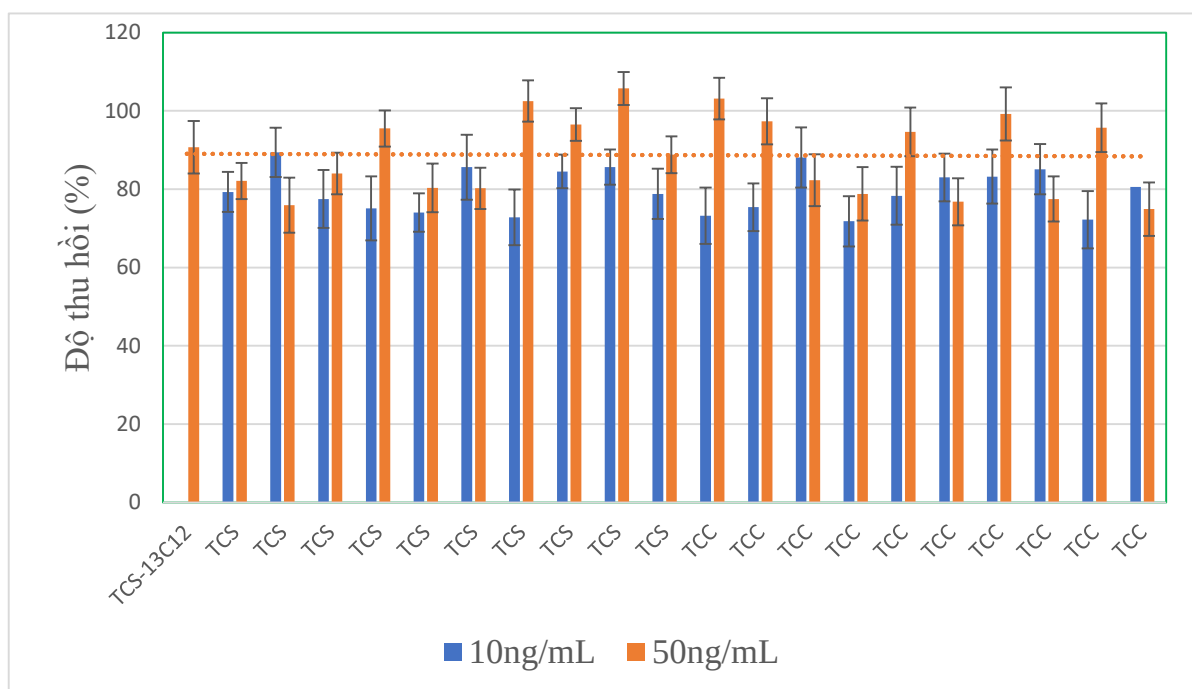
Để xác định các thông số MDL, MQL và độ thu hồi (Re%), nghiên cứu đã thực hiện thí nghiệm lặp lại 10 lần với mẫu trắng thêm chuẩn nồng độ 10 ng/mL, sau đó phân tích trong điều kiện tối ưu đã tìm được ở trên. Kết quả cho tín hiệu peak được nhận dạng tốt khi tỉ lệ tín hiệu/nhiều nền đạt ≥ 3 ($S/N \geq 3$). Giá trị MDL nằm trong khoảng 0,04–0,29 ng/L.

Bảng 3.7. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích TCS và TCC

Thí nghiệm	Tên chất	Độ thu hồi (%)		MDL (ng/mL)	MQL (ng/mL)
		Thêm chuẩn 10 ng/mL	Thêm chuẩn 50 ng/mL		
-	TCS- ¹³ C ₁₂	-	90,7 ± 6,7	-	-
Lần 1	TCS	79,3 ± 5,2	82,1 ± 4,6	0,09	0,21
Lần 2	TCS	89,4 ± 5,1	75,9 ± 7,0	0,08	0,2
Lần 3	TCS	77,5 ± 6,3	84,0 ± 5,3	0,06	0,32
Lần 4	TCS	75,1 ± 7,4	95,5 ± 4,6	0,14	0,21
Lần 5	TCS	74,0 ± 8,2	80,3 ± 6,2	0,08	0,45
Lần 6	TCS	85,6 ± 4,9	80,2 ± 5,3	0,14	0,36
Lần 7	TCS	72,8 ± 8,3	102,5 ± 5,3	0,1	0,41
Lần 8	TCS	84,5 ± 7,1	96,5 ± 4,2	0,07	0,39
Lần 9	TCS	85,6 ± 4,3	105,7 ± 4,2	0,11	0,34
Lần 10	TCS	78,8 ± 4,5	88,8 ± 4,7	0,07	0,32
Lần 1	TCC	73,2 ± 6,4	103,1 ± 5,3	0,08	0,54
Lần 2	TCC	75,4 ± 7,2	97,3 ± 5,9	0,1	0,37
Lần 3	TCC	88,1 ± 6,1	82,3 ± 6,6	0,14	0,41
Lần 4	TCC	71,8 ± 7,7	78,8 ± 6,8	0,14	0,39
Lần 5	TCC	78,3 ± 6,4	94,6 ± 6,2	0,14	0,54
Lần 6	TCC	83,0 ± 7,4	76,8 ± 6,0	0,15	0,53
Lần 7	TCC	83,2 ± 6,1	99,2 ± 6,8	0,16	0,49
Lần 8	TCC	85,1 ± 6,9	77,5 ± 5,8	0,17	0,37
Lần 9	TCC	72,2 ± 6,4	95,7 ± 6,2	0,11	0,4
Lần 10	TCC	80,6 ± 7,3	74,9 ± 6,8	0,11	0,4

Độ thu hồi được đánh giá thông qua mẫu trắng thêm chuẩn ở hai mức nồng độ 10 ng/mL và 50 ng/mL, với mỗi mức lặp lại 10 lần. Kết quả cho thấy, ở mức 10 ng/mL, độ thu hồi của TCS dao động từ 72,8±8,3% đến 89,4±5,1%; ở mức 50 ng/mL,

độ thu hồi dao động từ $75,9 \pm 7,0\%$ đến $105,7 \pm 4,2\%$; độ thu hồi của TCC ở mức 10 ng/mL dao động từ $71,8 \pm 7,7\%$ đến $88,1 \pm 6,1\%$, ở mức 50 ng/mL dao động khoảng $74,9 \pm 6,8\%$ đến $103,1 \pm 5,3\%$. Các giá trị này đều nằm trong giới hạn chấp nhận được theo quy định của AOAC [50, 102]. Kết quả chứng minh rằng phương pháp có độ nhạy tốt để phân tích TCS và TCC trong mẫu với hàm lượng vết (ppb) và được trình bày trong Bảng 3.7 và Hình 3.8.



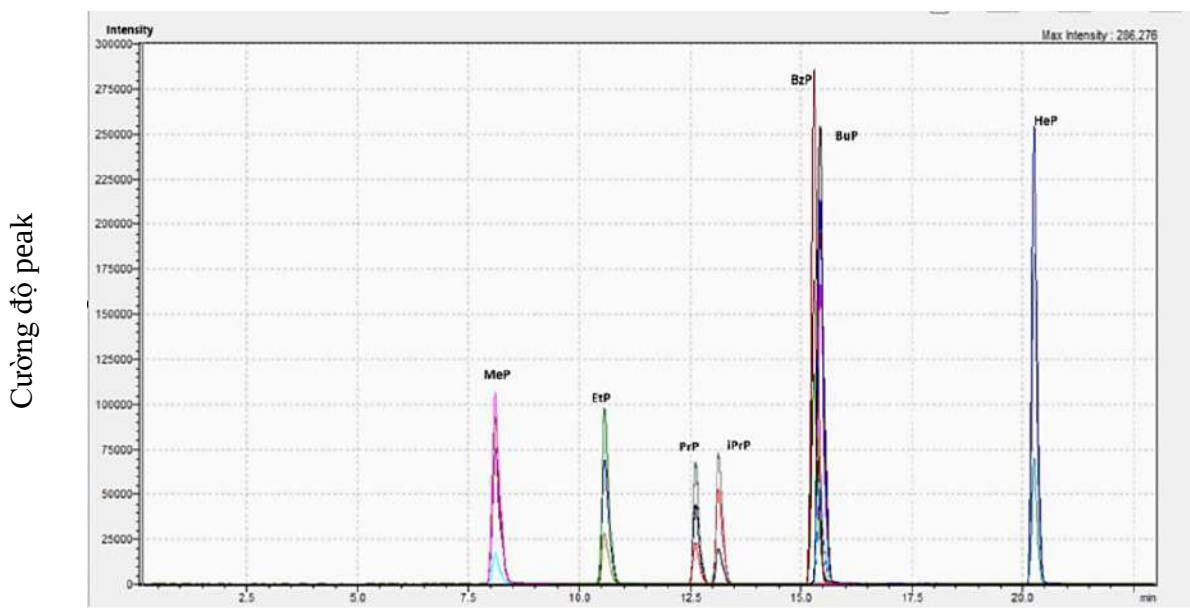
Hình 3.8. Độ thu hồi phương pháp xác định TCS và TCC (10 ng/mL, 50 g/mL)

Kết quả cũng cho thấy giá trị MDL và MQL của phương pháp phù hợp với mục tiêu phân tích lượng vết trong nền mẫu nước sông và nước hồ. Giá trị MDL của cả TCS và TCC lần lượt là 0,06–0,14 ng/mL và 0,08–0,17 ng/mL, nằm ở mức thấp, đảm bảo khả năng phát hiện các chất ở nồng độ vết. MQL của TCS và TCC đáp ứng được yêu cầu định lượng với tín hiệu rõ ràng, đảm bảo tín hiệu/nhiều đường nền đạt tiêu chuẩn ($S/N \geq 10$). Tuy nhiên, MQL của TCC cao hơn một chút so với TCS, điều này có thể do mức nhiễu nền cao hơn. Dù vậy, các giá trị này vẫn nằm trong khoảng chấp nhận được, thể hiện độ tin cậy của phương pháp trong phân tích mẫu môi trường nước.

3.1.2. Xác định điều kiện phân tích paraben

3.1.2.1. Điều kiện sắc kí phân tích paraben

Các sắc ký đồ của 07 chất được trình bày trong (Hình 3.9). Các chất phân tích cho tín hiệu phân tích tốt. Thời gian lưu tương ứng của 7 paraben (MeP, EtP, PrP, iPrP, BuP, BzP và HeP) 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- $^{13}\text{C}_6$ và BuP- $^{13}\text{C}_6$, 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); tuy nhiên, chúng vẫn có thể được định lượng vì các mảnh của chúng khác nhau (m/z của BzP: 227 và m/z của BuP: 193). 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.



Thời gian lưu (phút)

Hình 3.9. Sắc đồ phân tích các paraben

Dựa theo cơ chế phân mảnh này cùng với phổ quét ở chế độ toàn dải, các mảnh ion mẹ và con đặc trưng của các paraben được lựa chọn trong Bảng 3.8. Cơ chế phân mảnh trong nghiên cứu này cũng phù hợp với kết quả được chỉ ra trong nghiên cứu của Iria González-Marin và cộng sự [96].

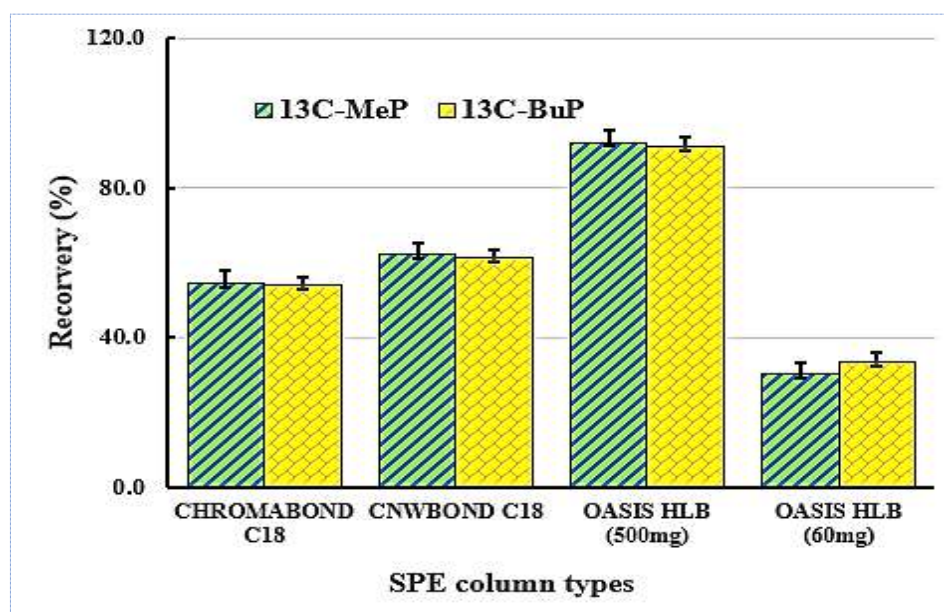
Bảng 3.8. Các mảnh khối được lựa chọn để phân tích paraben

Chất phân tích			Chất đồng hành		
Chất	Mảnh mẹ	Mảnh con	Chất	Mảnh mẹ	Mảnh con
MeP	151	136; 92	MeP- ¹³ C ₆	157	142; 98
EtP	165	136; 92			
PrP	179	136; 92			
iPrP	179	136; 92			
BuP	193	136; 92	BuP- ¹³ C ₆	199	142; 98
BzP	227	136; 92			
HeP	235	136; 92			

3.1.2.2. Kết quả xác định loại cột chiết pha rắn

Quy trình chiết pha rắn được khảo sát với bốn loại cột: Chromabond C₁₈ và CNWBOND C₁₈, Oasis HLB 500 mg, và Oasis HLB 60 mg. 100 ng (lấy 100 µL dung dịch nồng độ 1000 ng/mL) mỗi chất chuẩn đồng hành MeP-¹³C₆ và BuP-¹³C₆ đã được thêm vào 100 mL nước siêu tinh khiết. Mẫu được điều chỉnh đến pH≈3 bằng formic acid và sau đó được cân bằng trong 15 phút ở nhiệt độ phòng. Mẫu được nạp lên các cột SPE đã được hoạt hóa trước đó với 3 mL MeOH và 3 mL nước siêu tinh khiết. Các hợp chất sau đó được rửa giải bằng 5 mL methanol.

Dung dịch rửa giải chứa chất phân tích được cô đặc đến 1 mL dưới dòng khí N₂ và chuyển vào lọ nhỏ GC-vial để phân tích trên thiết bị. Kết quả cho thấy cột Oasis HLB (500 mg) cho độ thu hồi tốt nhất cho hai chất đồng hành, nằm trong khoảng 91,1–92,2%, so với 53,9–54,5% đối với cột Chromabond C₁₈ và 61,2–62,2% đối với cột CNWBOND C₁₈. Cột Oasis HLB 60 mg cho kết quả thấp là 30,2–33,4%, được cho là do lượng vật liệu nhồi ít không đủ để giữ chất phân tích trên cột. Do đó, HLB-SPE (500 mg) đã được chọn để chiết paraben trong mẫu nước bể bơi (Hình 3.10).



Hình 3.10. So sánh hiệu suất chiết giữa các cột SPE

3.1.2.3. Đường chuẩn xác định paraben

Phương trình đường chuẩn của các paraben được xây dựng dựa trên sự tuyến tính giữa diện tích peak của chất phân tích và nồng độ của chất phân tích, ở các nồng độ 1 ng/mL, 2 ng/mL, 5 ng/mL, 10 ng/mL, 20 ng/mL, 50 ng/mL, 100 ng/mL và 200 ng/mL. Đường chuẩn của từng paraben được đưa ra như trong Bảng 3.9.

Bảng 3.9. Phương trình hồi quy của các paraben

STT	Chất phân tích	Phương trình đường chuẩn
1	MeP	$y = 7196,5x + 17413$ ($R^2 = 0,9995$)
2	EtP	$y = 6097,1x + 1455,6$ ($R^2 = 0,9999$)
3	PrP	$y = 1985,9x + 2919,6$ ($R^2 = 0,9993$)
4	iPrP	$y = 4669x + 6971,9$ ($R^2 = 0,9992$)
5	BuP	$y = 14671x + 34680$ ($R^2 = 0,9971$)
6	BzP	$y = 14661x + 25130$ ($R^2 = 0,9990$)
7	HeP	$y = 13560x + 22415$ ($R^2 = 0,9995$)

Phương trình đường chuẩn của các paraben được xây dựng trong khoảng nồng độ làm việc từ 1 ng/mL đến 200 ng/mL đều có hệ số tương quan R^2 lớn hơn 0,995 chứng tỏ có mối quan hệ tuyến tính giữa diện tích peak của chất phân tích và nồng độ của chất phân tích khá chặt chẽ và phù hợp với quy định của AOAC. Phương trình

này sẽ được sử dụng để tính nồng độ chất phân tích có trong mẫu qua diện tích peak của chất phân tích.

3.1.2.3. Xác nhận, thẩm định phương pháp xác định paraben

Tương tự như TCS, TCC, kết quả thẩm định phương pháp xác định paraben cũng được thực hiện bằng cách xác định giá trị MDL, MQL và độ thu hồi của phương pháp và kết quả được chỉ ra trong Bảng 3.10.

Bảng 3.10. Giá trị MDL, MQL và độ thu hồi của phương pháp

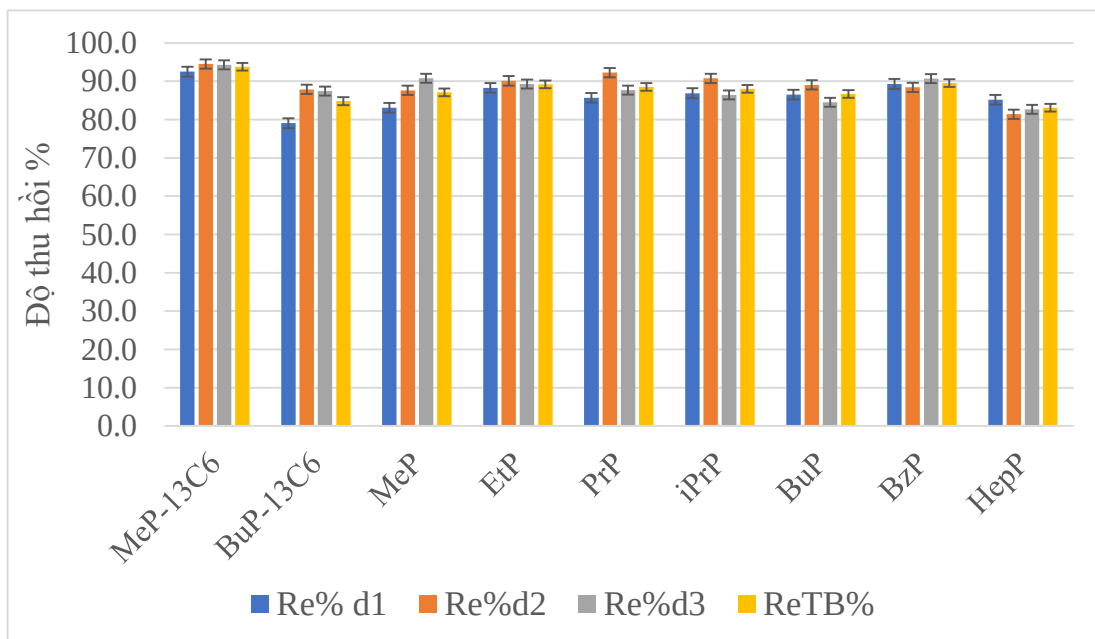
TT	Tên chất	MDL (ng/mL)	MQL (ng/mL)
1	MeP	0,07	0,21
2	EtP	0,05	0,15
3	PrP	0,07	0,21
4	iPrP	0,08	0,24
5	BuP	0,11	0,33
6	BzP	0,28	0,84
7	HeP	0,13	0,39

Giới hạn phát hiện (MDL) của các chất trong mẫu nước dao động từ 0,05 ng/mL đến 0,28 ng/mL và giới hạn định lượng (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 và đo lường nồng độ paraben trong nền mẫu thực ở mức vết và siêu vết.

Độ thu hồi và độ lệch chuẩn tương đối của 7 chất paraben được xác định bởi thử nghiệm 3 lần với việc thêm các chất chuẩn (bao gồm 7 chất phân tích ở nồng độ 1000 ng/mL ở thể tích 50 μ L) và chất đồng hành (bao gồm 2 chất đồng vị MeP- $^{13}\text{C}_6$ và BuP- $^{13}\text{C}_6$ với nồng độ 1000 ng/mL ở thể tích 50 μ L) vào nền mẫu trắng, tiến hành lặp lại 3 lần ở cùng nồng độ trong 3 ngày liên tiếp. Kết quả thu được sau khi khảo sát như Bảng 3.11 và Hình 3.11.

Bảng 3.11. Độ thu hồi và độ lệch chuẩn của các paraben trong mẫu nước

Ngày	Lần	MeP- ¹³ C ₆	BuP- ¹³ C ₆	MeP	EtP	PrP	iPrP	BuP	BzP	HeP
1	1	92,7	78,5	82,7	88,3	80,5	90,3	82,6	91,2	91,3
	2	91,3	76,9	83,2	87,6	87,9	84,7	87,6	87,3	82,7
	3	93,5	81,7	83,3	88,9	88,6	85,6	89,3	89,4	81,5
2	1	95,1	90,1	85,9	90,2	93,5	90,1	92,2	85,7	86,3
	2	95,3	85,2	86,8	90,3	92,2	92,3	85,6	90,9	77,8
	3	93,1	88,3	90,1	89,8	91,0	89,8	89,3	88,6	80,1
3	1	94,6	86,1	90,9	91,9	87,6	93,7	78,6	87,5	78,5
	2	93,0	87,3	91,3	88,3	88,9	79,9	86,1	91,2	79,6
	3	95,2	88,9	90,0	87,6	86,5	85,6	88,8	93,4	89,9
Re (%)		93,8	84,8	87,1	89,2	88,5	88,0	86,7	89,5	83,1
RSD (%)		1,3	4,4	3,3	1,4	3,6	4,1	3,8	2,3	4,7

**Hình 3.11.** Độ thu hồi của paraben

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%. Độ thu hồi và độ lệch chuẩn tương đối 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 và phù hợp với quy định của AOAC [102].

3.1.3. Xác định điều kiện phân tích bisphenol

3.1.3.1. Điều kiện sắc kí

Nghiên cứu đã tiến hành khảo sát các điều kiện điện áp từ 10,0 V đến 25 V, năng lượng va chạm điện tích từ 10,0–30,0 eV để 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. 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.

Với BPA ở kênh phân tích 1 mảnh mẹ 226,95 (m/z) là đại diện cho phân tử này đã ion hóa (Bảng 3.12). Mảnh con 211,95 (m/z) được hình thành từ quá trình phân mảnh của mảnh ion mẹ tại buồng va chạm mất đi 15 đơn vị khối lượng tương ứng với 1 nhóm ($-CH_3$) và được sử dụng để định tính và định lượng BPA qua chế độ MRM (Multiple Reaction Monitoring). Điện thế áp dụng tại Q1 (Quadrupole 1) là 16 V để chọn mảnh ion mẹ, tại Q3 là 19V là nơi phân tích và ghi nhận mảnh ion con. Năng lượng va chạm là 17 eV để phá vỡ mảnh ion mẹ thành các mảnh ion con. Ở kênh 2 mảnh ion mẹ mất 94 đơn vị khối lượng tương ứng với vòng phenol mảnh ion con với điện áp Q3 được tăng lên 21 V so với Q1 là 16 V, năng lượng va chạm là 25 eV tối ưu hóa cho việc chọn mảnh ion con là 132,9 (m/z). Ở kênh 3 mảnh ion mẹ mất đi 16 đơn vị khối lượng tương ứng với 1 nhóm ($-OH$) điện áp Q1 là 15 V, Q3 là 19 V năng lượng va chạm là 29 eV phù hợp với mảnh ion con 210,95 (m/z).

Bảng 3.12. Thông tin mảnh ion của BPA và BPA- $^{13}C_{12}$

BPA	Mảnh ion mẹ (m/z)	Mảnh ion con (m/z)	Q1 (V)	Q3 (V)	CE (eV)
Ch1	226,95	211,95	16,0	19,0	17,0
Ch2	226,95	132,9	16,0	21,0	25,0
Ch3	226,95	210,95	15,0	19,0	29,0
BPA-$^{13}C_{12}$	Mảnh ion mẹ (m/z)	Mảnh ion con (m/z)	Q1 (V)	Q3 (V)	CE
Ch1	239,3	224,2	11,0	14,0	19,0
Ch2	239,3	139,15	11,0	25,0	25,0
Ch3	239,3	223,25	11,0	13,0	30,0

Tương tự với các quá trình của BPA thì BPA- $^{13}\text{C}_{12}$ có mảnh ion mẹ là 239,3 (m/z) lớn hơn 12 đơn vị khối lượng tương ứng với việc thay 12 nguyên tử carbon C^{13} , các mảnh ion con tương ứng là 224,2 (m/z), 139,15 (m/z) và 223,25 (m/z). Q1 được lựa chọn là 11 V cho cả 3 kênh Q3 thay tối từ 14 V tăng lên 25 V sau đó giảm xuống 13 V và năng lượng va chạm là 19, 25 và 30 eV.

Bảng 3.13. Thông tin mảnh ion của BPF và BPF- d_{10}

BPF	Mảnh ion mẹ (m/z)	Mảnh ion con (m/z)	Q1 (V)	Q3 (V)	CE
Ch1	199,1	93,05	13,0	15,0	22,0
Ch2	199,1	104,85	13,0	15,0	21,0
Ch3	199,1	77,05	13,0	12,0	25,0
BPF-d_{10}	Mảnh ion mẹ (m/z)	Mảnh ion con (m/z)	Q1 (V)	Q3 (V)	CE
Ch1	209,1	97,15	10,0	18,0	22,0
Ch2	209,1	110,1	10,0	20,0	23,0
Ch3	209,1	125,05	24,0	22,0	20,0

Đối với BPF mảnh ion mẹ được lựa chọn là 199,1 (m/z) (Bảng 3.13) các mảnh ion con tương ứng là 93,05 (m/z); 104,85 (m/z); 77,05 (m/z). Q1 được lựa chọn là 13 V, Q3 là 15 V ở 2 kênh đầu sau đó giảm xuống 12 V ở kênh 3, năng lượng va chạm tương ứng là 22, 21 và 25 eV.

BPF- d_{10} có mảnh ion mẹ là 209,1 (m/z) lớn hơn BPF 10 đơn vị khối lượng tương ứng với việc thay 10 nguyên tử H bằng 10 đồng vị deuteri, các mảnh ion con tương ứng là 97,15 (m/z); 110,1 (m/z); 125,05 (m/z) với Q1 được lựa chọn là 10, 10, 24 V, Q3 là 18, 20 và 22 V. Năng lượng va chạm là 22, 23 và 20 eV cho 3 kênh phân tích.

3.1.3.2. Xác định giới hạn phát hiện (IDL) và giới hạn định lượng IQL

Với giới hạn phát hiện LOD là 0,1 ng/mL với thể tích mẫu bơm vào là 2 μL từ kết quả trên xác định được giới hạn phát hiện của thiết bị (IDL) và giới hạn định lượng của thiết bị (IQL) và được trình bày trong Bảng 3.14. Vậy 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.

Bảng 3.14. Giới hạn phát hiện IDL và giới hạn định lượng của thiết bị IQL

Nhóm chất	Thể tích bơm (μL)	IDL (ng)	IQL (ng)
BPA	2	0,0002	0,0006
BPF	2	0,0002	0,0006

3.1.3.3. 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. Các chất phân tích và các chất đồng hành cho tín hiệu và hình dạng peak đẹp dễ quan sát, thời gian phân tích (thời gian lưu) mẫu nhanh. Ngược lại với tốc độ dòng là 0,1 mL/phút thì cường độ tín hiệu không tốt và thời gian phân tích (thời gian lưu) tương đối xa dẫn đến lãng phí thời gian, sử dụng nhiều dung môi, khí, điện, thời gian phân tích chậm hơn tới gần 10 phút so với chạy với tốc độ dòng 0,3 mL/phút. 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.

Kết quả thí nghiệm 2 hệ dung môi Hệ (I) MeOH : 2 mM HCOONH₄ (H₂O: MeOH = 9:1) và hệ (II) H₂O : MeOH tinh khiết đều cho cường độ tín hiệu tốt, hình dạng peak cân đối, tốt, các chất tách ra khỏi nhau một cách rõ ràng, nhưng do hệ dung môi (I) đơn giản, chuẩn bị một cách nhanh chóng, dễ dàng, không tốn thời gian pha như hệ dung môi II vì vậy lựa chọn hệ dung môi I: (A): H₂O (B): MeOH tinh khiết để phân tích nhóm chất bisphenol, kết quả tốc độ dòng tối ưu và dung môi pha động được trình bày trong Bảng 3.15.

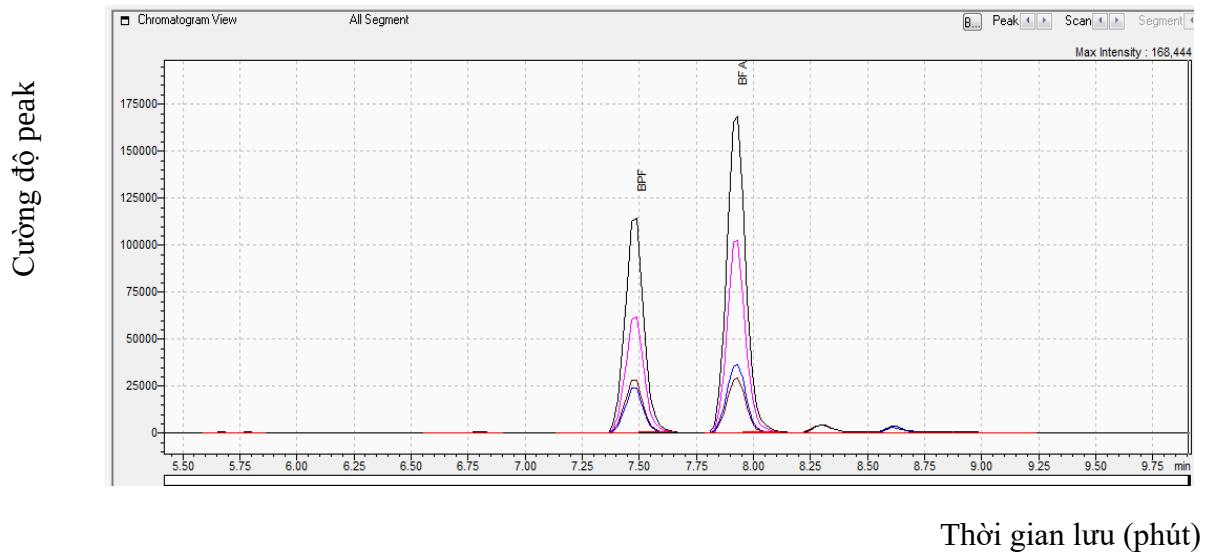
Bảng 3.15. Tốc độ dòng và pha động phân tích BPA và BPF bằng LC-MSMS

Thông số	Giá trị
Tốc độ dòng	0,3 mL/phút
Thể tích bơm mẫu	2 μL
Nhiệt độ cột	40 °C
Dung môi	A: H ₂ O B: MeOH

Điều kiện phân tích bisphenol trên hệ thống LC-MS/MS phù hợp được xác định là: tốc độ dòng 0,3 mL/phút, thể tích bơm mẫu là 2 μL , nhiệt độ của cột Agilent

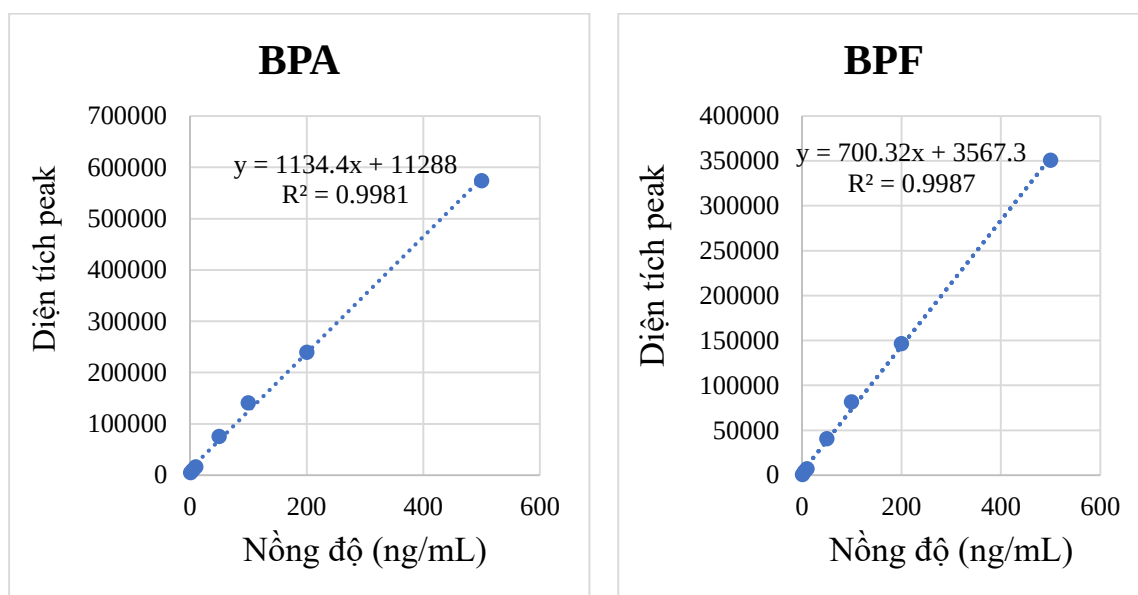
XDB-C₁₈ 100 x 4,6 mm, 1,8 μ m là 40 °C với hệ dung môi là H₂O và MeOH dùng cho sắc ký lỏng. Chương trình gradient của pha động là từ 0,01–2 phút 80 % H₂O và 20 % MeOH. Từ phút thứ 2 đến phút thứ 3 giảm H₂O xuống còn 25% và tăng MeOH lên 75% và tiếp tục tăng lên 95% cho đến phút từ 15 và sau đó giảm xuống 20% đến phút 18 và kết thúc ở phút thứ 20.

Kết quả khảo sát dung dịch chuẩn với BPA và BPF cho thấy sắc ký đồ cho hình dáng peak đẹp và tín hiệu peak tương tốt (Hình 3.12). Thời gian lưu của 2 chất phân tích BPA 7,92 phút và BPF 7,62 phút.



Hình 3.12. Sắc ký đồ của BPA và BPF

Khoảng tuyến tính của phương pháp từ 1 đến 500 ng/mL. Sau khi tìm được khoảng tuyến tính tiến hành xây dựng đường chuẩn từng chất với 7 điểm chuẩn gồm: 1, 5, 10, 50, 100, 200 và 500 ng/mL tiến hành bơm lặp ba lần với mỗi điểm chuẩn. Kết quả trên cho thấy sự tương quan tuyến tính chặt chẽ giữa diện tích peak và nồng độ chất phân tích trong khoảng nồng độ được khảo sát. Cả hai phương trình đường chuẩn xác định BPA và BPF đều có hệ số hồi quy tuyến tính (R^2) lớn hơn 0,995 đáp ứng quy định của AOAC.



Hình 3.13. Đường chuẩn phân tích BPA và BPF

3.1.3.4. Kết quả khảo sát lựa chọn cột chiết pha rắn

Đối với mẫu nước tiến hành khảo sát cột chiết pha rắn nhằm tìm ra cột thích hợp nhất và kết quả được chỉ ra trong Bảng 3.16 dưới đây.

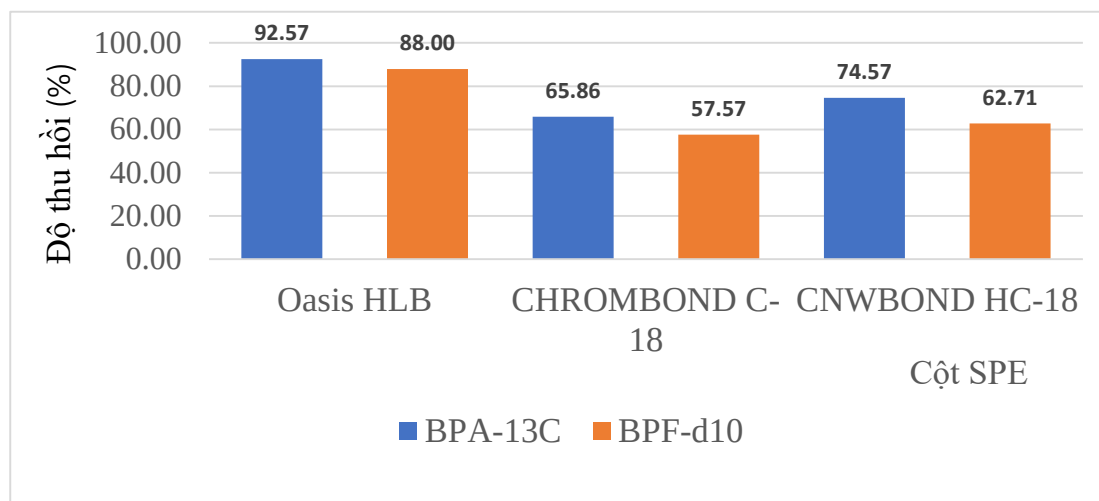
Cả ba loại cột Oasis HLB, CHROMBOND- C_{18} , CNWBOND- C_{18} đều có khả năng tách chiết bisphenol ra khỏi nền mẫu (Bảng 3.16). Từ kết quả của bảng trên ta vẽ đồ thị biểu diễn mối tương quan giữa hiệu suất thu hồi của các loại cột chiết pha rắn.

Bảng 3.16. Độ thu hồi chất đồng hành bisphenol theo cột chiết pha rắn

Chất đồng hành bisphenol	Độ thu hồi (%)		
	CHROMBOND C_{18}	CNWBOND C_{18}	Oasis HLB
BPA- $^{13}C_{12}$	$65,9 \pm 4,67$	$74,6 \pm 5,22$	$92,6 \pm 3,55$
BPF- d_{10}	$57,6 \pm 5,19$	$62,7 \pm 5,35$	$88,0 \pm 3,92$

Cột CHROMBOND- C_{18} cho hiệu suất thấp hơn cột CNWBOND- C_{18} tương ứng là 65,9–57,6 % và 74,6–62,7% BPA- $^{13}C_{12}$, BPF- d_{10} cột CNWBOND- C_{18} cho kết quả cao hơn vì pha tĩnh của cột này là (Silica- C_{18}) có hàm lượng carbon mạch được tối ưu hơn cột CHROMBOND- C_{18} (Hình 3.14). Tuy nhiên để chiết bisphenol ra khỏi nền mẫu nước đạt kết quả tốt thì nên sử dụng cột Oasis HLB với hiệu suất đạt 92,6–88,0%. Loại cột Oasis HLB với chất nhồi cột là poly(divinylbenzene-co-N-vinylpyrrolidone) có khả năng tương tác tốt với bisphenol hơn Silica- C_{18} (octadecyl

modified silica phase, endcapped (ODS, C18 ec, RP18 ec)). Ưu điểm của cột này là phù hợp cho cả hợp chất ưa nước và kỵ nước ở khoảng pH rộng, kích thước hạt nhỏ, kích thước lỗ xốp lớn nên rất phù hợp cho việc chiết bisphenol ra khỏi nền mẫu. Vì vậy cột Oasis HLB được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 3.14. Biểu đồ độ thu hồi chất đồng hành bisphenol theo cột chiết pha rắn

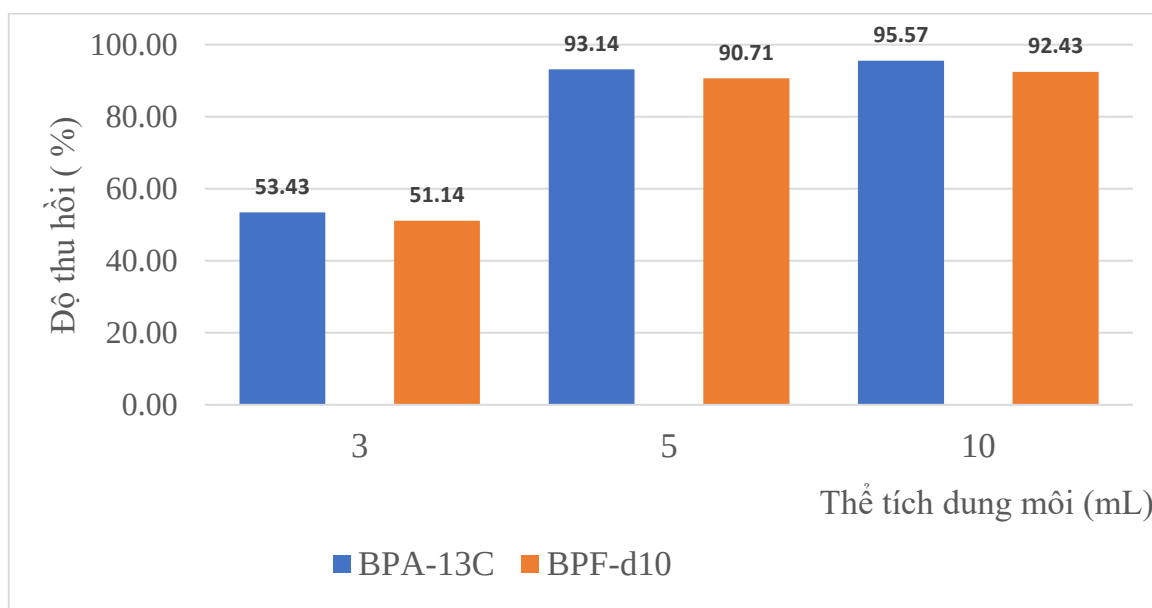
3.1.3.5. Khảo sát thể tích dung môi rửa giải

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,... Tiến hành làm khảo sát lượng dung môi rửa giải trên cột Oasis HLB và kết quả được đánh giá thông qua độ thu hồi (%) 2 chất đồng hành.

Kết quả cho thấy ở thể tích rửa giải 3 mL thì độ thu hồi của 2 chất đồng hành bisphenol lần lượt là 53,4 và 51,1% hiệu suất tương đối thấp, hai bisphenol dường như chưa được rửa giải ra khỏi cột chiết pha rắn hoàn toàn (Bảng 3.17 và Hình 3.15). Khi tăng lên thể tích methanol rửa giải là 5 mL thì độ thu hồi tương đối tốt hơn hẳn là 93,1 và 90,7% và tiếp tục tăng 95,6% và 92,4% cho 10 mL dung môi.

Bảng 3.17. Độ thu hồi chất đồng hành bisphenol theo thể tích MeOH rửa giải

Chất đồng hành bisphenol	Độ thu hồi (%)		
	3 mL	5 mL	10 mL
BPA- ¹³ C ₁₂	53,4 ± 4,20	93,1 ± 3,72	95,6 ± 3,41
BPF-d ₁₀	51,1 ± 2,41	90,7 ± 4,03	92,4 ± 2,30



Hình 3.15. Biểu đồ độ thu hồi chất đồng hành theo thể tích MeOH rửa giải

Tuy nhiên việc rửa giải 10 mL dung môi thì khá tốn dung môi và thời gian cô cạn lượng dung môi. Do đó, với 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.

3.1.3.6. Xác nhận, thẩm định phương pháp xác định bisphenol

➤ *Xác nhận giá trị MDL và MQL:* Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp được xác định qua thực nghiệm với 100 mL mẫu, giới hạn phát hiện thấp nhất LOD là 0,1 ng/mL. Giới hạn phát hiện của phương pháp là 0,0012 ng/mL và giới hạn định lượng là 0,0036 ng/mL với mẫu nước và được chỉ ra trong Bảng 3.18. Kết quả này là phù hợp có thể chấp nhận phương pháp này là phù hợp và đáp ứng quy định của AOAC để phân tích định lượng bisphenol [102].

Bảng 3.18. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng trong nước

Loại mẫu	Chất phân tích	MDL (ng/mL)	MQL (ng/mL)
Mẫu nước	BPA	0,0012	0,0036
	BPF	0,0012	0,0036

➤ *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 ng/mL (Bảng 3.19).

Bảng 3.19. Độ thu hồi và độ lệch chuẩn tương đối của các bisphenol trong nước

Lần thí nghiệm	1	2	3	4	5	6	7	R _{eTB} (%)	RSD%
BPA	87,4	92,5	94,3	89,7	95,1	88,4	93,5	91,6	3,32
BPF	80,1	82,5	85,4	84,7	87,3	82,4	85,5	84,0	2,90
BPA- ¹³ C ₁₂	89,1	92,3	85,7	84,2	88,5	86,4	90,2	88,1	3,18
BPF-d ₁₀	83,8	88,2	81,9	83,5	84,1	80,8	90,4	84,7	4,05

3.2. Xây dựng phương pháp phân tích mẫu nước

Từ các khảo sát trên, nghiên cứu đề xuất quy trình xử lý mẫu và phân tích các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol phù hợp cho các loại mẫu nước hồ và nước sông:

3.2.1. Phương pháp phân tích TCS và TCC

Bước 1: Chuẩn bị mẫu ban đầu: Lấy một lượng mẫu ban đầu là 500 mL. Đây có thể là mẫu nước bề mặt hoặc nước thải. Thêm 100 ng chất đồng hành vào mẫu để kiểm soát quá trình chuẩn bị mẫu.

Bước 2: Chiết pha rắn: Đây là bước quan trọng nhất để làm giàu và làm sạch mẫu, bao gồm các giai đoạn hoạt hóa cột, nạp mẫu, rửa tạp chất và chiết mẫu:

Hoạt hóa cột SPE: Trước khi nạp mẫu, cột SPE được hoạt hóa bằng 5 mL dung môi acetonitrile (ACN). Mục đích của bước này là làm ướt pha rắn và chuẩn bị cho quá trình tương tác với các chất mục tiêu. Nạp mẫu: Toàn bộ 500 mL mẫu đã được thêm chất chuẩn và chất đồng hành sẽ được nạp từ từ qua cột SPE. Trong quá trình này, các chất mục tiêu (TCS và TCC) và các chất chuẩn sẽ được giữ lại trên pha rắn, trong khi nền mẫu (matrix) sẽ chảy qua. Rửa tạp chất: Sau khi nạp mẫu, cột SPE được rửa bằng 10 mL

hỗn hợp nước và methanol ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 95:5). Bước này nhằm loại bỏ các tạp chất không mong muốn vẫn còn trên cột mà không làm mất đi các chất mục tiêu.

Chiết các chất mục tiêu: Các chất mục tiêu (TCS, TCC) và các chất chuẩn sẽ được rửa giải khỏi cột SPE bằng 7 mL hỗn hợp methanol và acetonitrile (MeOH/ACN , 1:1). Dung môi này có khả năng hòa tan tốt các chất mục tiêu, giúp tách chúng ra khỏi pha rắn.

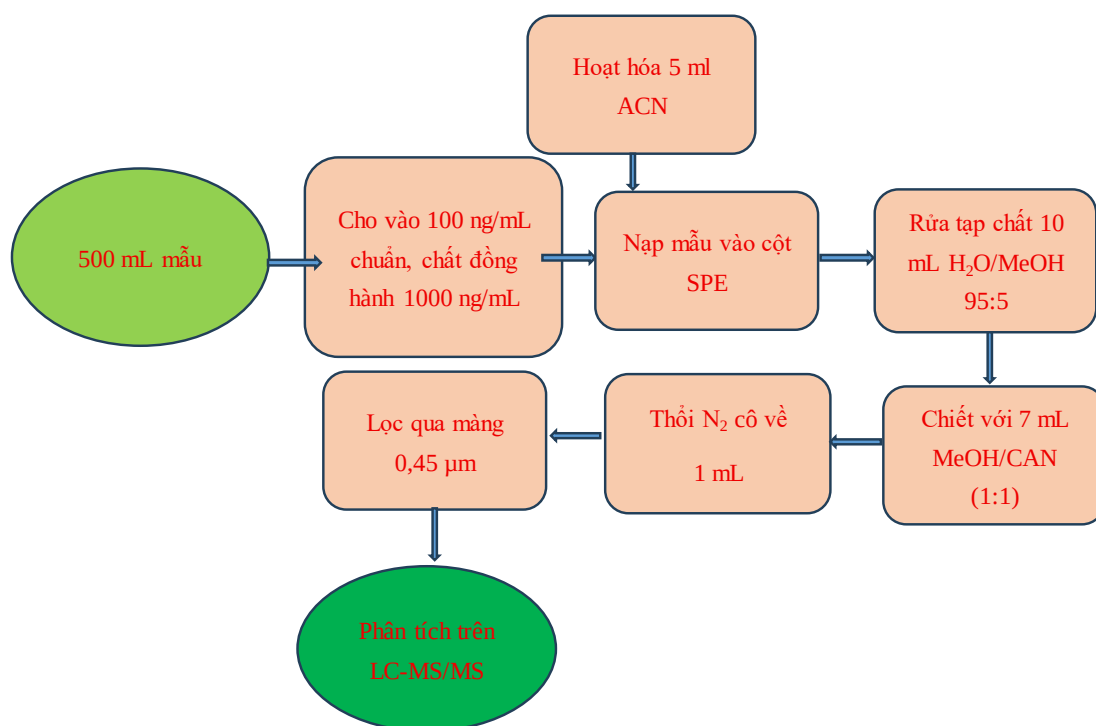
Bước 3: Cô đặc và chuẩn bị phân tích:

Cô dung môi: Dung dịch thu được từ bước chiết được cô đặc bằng khí nitrogen cho đến khi thể tích còn lại là 1 mL. Việc này giúp tăng nồng độ của các chất mục tiêu lên nhiều lần, cải thiện giới hạn phát hiện và độ nhạy của phương pháp.

Lọc mẫu: Sau khi cô đặc, dung dịch được lọc qua màng lọc có kích thước lỗ 0,45 μm . Bước này nhằm loại bỏ các hạt rắn nhỏ còn sót lại, bảo vệ cột sắc ký và hệ thống phun mẫu của thiết bị LC-MS/MS.

Bước 4: Phân tích trên thiết bị:

Phân tích trên LC-MS/MS: Mẫu cuối cùng đã được xử lý và chuẩn bị sẽ được đưa vào thiết bị sắc ký lỏng khối phổ (LC-MS/MS) để phân tích định tính và định lượng các chất mục tiêu.



Hình 3.16. Phương pháp xử lý mẫu và phân tích TCS và TCC

3.2.2. Phương pháp phân tích paraben

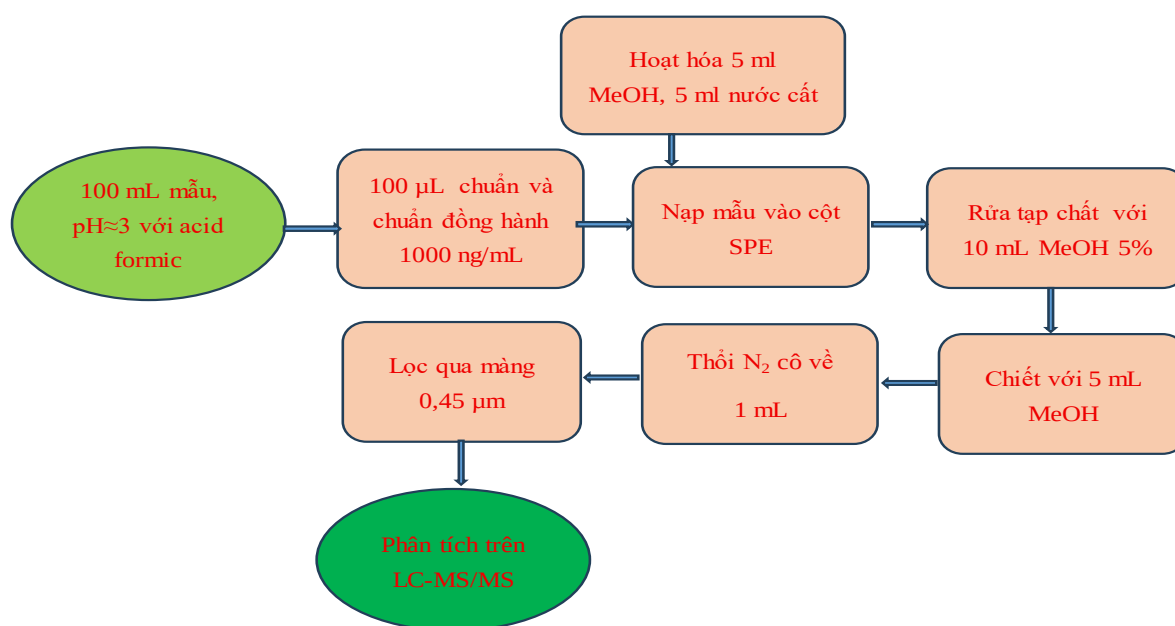
Bước 1: Chuẩn bị mẫu: Lấy một lượng mẫu ban đầu là 100 mL, chỉnh pH điều chỉnh pH của mẫu về khoảng pH ~ 3 bằng formic acid. Thêm chất chuẩn 100 μ L chất chuẩn và chất đồng hành có nồng độ 1000 ng/mL vào mẫu.

Bước 2: Chiết pha rắn, hoạt hóa cột SPE trước khi nạp mẫu, cột SPE được hoạt hóa bằng 3 mL methanol (MeOH), sau đó là 3 mL nước cất. Bước này nhằm làm sạch cột và chuẩn bị pha rắn để tương tác hiệu quả với các chất mục tiêu. Nạp mẫu, toàn bộ 100 mL mẫu đã được chuẩn bị sẽ được nạp qua cột SPE. Trong quá trình này, các phân tử paraben sẽ bị giữ lại trên pha rắn. Rửa tạp chất sau khi nạp mẫu, cột SPE được rửa bằng 10 mL MeOH 5%. Bước này giúp loại bỏ các tạp chất có độ phân cực thấp hơn và không mong muốn, trong khi vẫn giữ lại các chất paraben trên cột. Chiết các chất paraben sẽ được rửa giải khỏi cột SPE bằng 5 mL MeOH.

Bước 3: Cô mẫu, cô dung dịch thu được từ bước chiết được bằng khí N_2 cho đến thể tích còn lại là 1 mL. Việc này giúp tăng nồng độ của các chất, cải thiện giới hạn phát hiện và độ nhạy của phương pháp. Lọc mẫu qua màng lọc có kích thước lỗ 0,45 μ m. Bước này nhằm loại bỏ các hạt rắn nhỏ còn sót lại, bảo vệ cột sắc ký và hệ thống phun mẫu của thiết bị LC-MS/MS khỏi bị tắc nghẽn.

Bước 4: Phân Tích, phân tích trên LC - MS/MS

Quy trình này được thiết kế để tối ưu hóa việc làm sạch và làm giàu mẫu, giúp loại bỏ ảnh hưởng của nền mẫu và đạt được độ nhạy cần thiết để phân tích paraben ở nồng độ vết.



Hình 3.17. Phương pháp xử lý mẫu và phân tích paraben

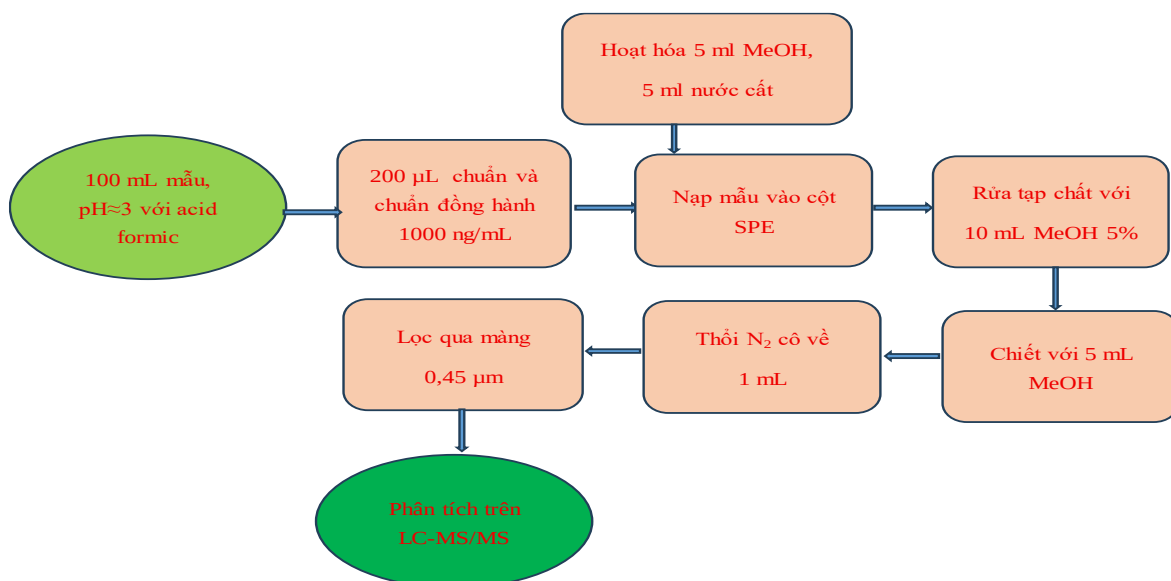
3.2.3. Phương pháp phân tích bisphenol

Bước 1: Chuẩn bị mẫu, lấy 100 mL mẫu, chỉnh pH về khoảng pH ~ 3 bằng acid formic, thêm 100 μ L dung dịch chất đồng hành có nồng độ 1000 ng/mL.

Bước 2: Hoạt hóa cột SPE trước khi nạp mẫu, cột SPE được hoạt hóa bằng 3 mL methanol (MeOH), sau đó là 3 mL nước cất. Nạp mẫu toàn bộ 100 mL mẫu qua cột SPE. Rửa tạp chất sau khi nạp mẫu bằng 10 mL MeOH 5%, bước này giúp loại bỏ các tạp chất có độ phân cực thấp hơn và không mong muốn, trong khi vẫn giữ lại các chất bisphenol trên cột. Chiết các chất mục tiêu: Các bisphenol sẽ được rửa giải khỏi cột SPE bằng 5 mL MeOH.

Bước 3: Cô đặc và chuẩn bị phân tích: Dung dịch thu được từ bước chiết được cô đặc bằng khí N_2 cho đến khi thể tích còn lại là 1 mL. Lọc mẫu sau khi cô đặc qua màng lọc có kích thước lỗ 0,45 μ m. Bước này nhằm loại bỏ các hạt rắn nhỏ còn sót lại, bảo vệ cột sắc ký và hệ thống phun mẫu của thiết bị LC-MS/MS.

Bước 4: Phân tích, phân tích trên LC-MS/MS



Hình 3.18. Phương pháp phân tích bisphenol

Phương pháp phân tích TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nước bằng kỹ thuật SPE kết hợp LC-MS/MS đã đề xuất trên đảm bảo độ thu hồi, tính lặp lại tốt, đạt độ nhạy và độ tin cậy cao. Phương pháp này rất phù hợp cho phân tích cho cả mẫu nước hồ, ước sông và các nền mẫu nước sạch như nước ngầm, nước sinh hoạt, nước ăn uống, Và tiến tới có thể tiếp tục phát triển để phân tích đồng thời cả 4 nhóm hợp chất trong cùng một nền mẫu nước nói trên.

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

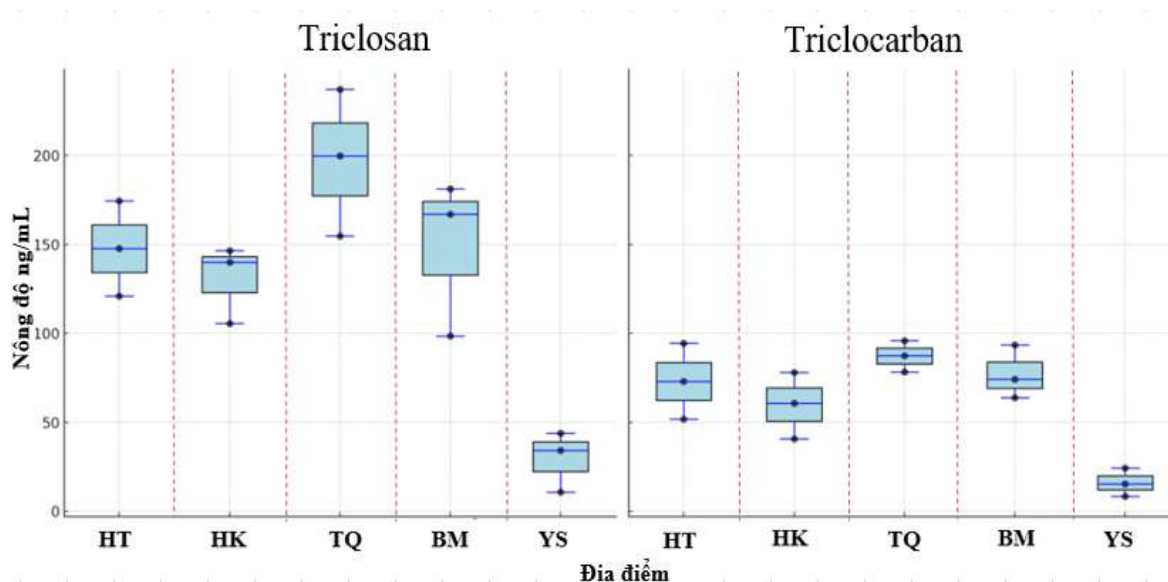
Nhìn chung, nồng độ TCS và TCC phân tích trong các mẫu nước bề mặt thu thập từ các hồ tại Hà Nội có sự khác biệt rõ rệt giữa các khu vực khác nhau. Ở các hồ trong khu vực đô thị đông dân cư (hồ Tây, hồ Hoàn Kiếm, hồ Thiền Quang, hồ Ba Mẫu), nồng độ TCS nằm trong khoảng 98,5–237 ng/mL (trung bình/trung vị: 158/160 ng/mL), nồng độ TCC nằm 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) với nồng độ TCS trong khoảng 10,8–157 ng/mL (trung bình/trung vị: 59,8/38,7), nồng độ TCC trong khoảng 36,1-94,4 ng/mL (trung bình/trung vị 30,8/19,3 ng/mL).

Sự chênh lệch này có thể được giải thích bởi các nguồn phát sinh chính của triclosan và triclocarban, bao gồm nước thải sinh hoạt chưa qua xử lý và sự tích lũy của chúng trong bùn, trầm tích được sinh từ các sản phẩm chăm sóc cá nhân hoặc chất kháng khuẩn. Các khu vực đô thị với mật độ dân cư cao thường chứa nhiều nguồn phát thải trực tiếp hơn, dẫn đến nồng độ cao hơn. Ngược lại, tại các hồ ít chịu ảnh hưởng bởi nguồn thải, nồng độ các chất này thường thấp hơn và không đáng kể.

Kết quả nồng độ TCS và TCC trong các mẫu nước hồ của Hà Nội được trình bày trong Bảng 3.20.

Bảng 3.20. Nồng độ của TCS và TCC trong mẫu nước hồ

Tên hồ	TCS (ng/mL)			TCC (ng/mL)		
	Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị	Khoảng nồng độ	Trung bình	Trung vị
HT	121-174	146	147,6	51,8-94,4	71,6	73,1
HK	106-146	130	140,1	40,7-78,1	61,9	60,7
TQ	155-237	198	199,7	78,4-95,97	87,4	87,6
BM	98,5-182	155	167,1	64,0-93,4	76,2	74,3
YS	10,8-43,8	32,6	34,29	8,50-24,3	14,7	15,5

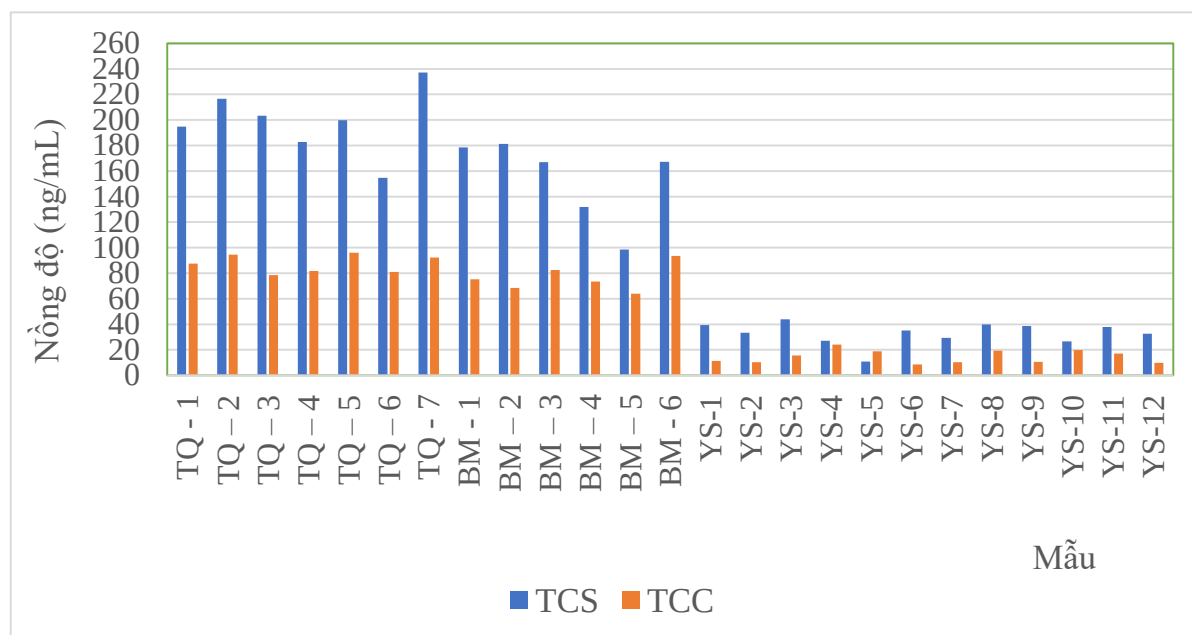


Hình 3.19. Nồng độ trung bình TCS và TCC trong các mẫu nước hồ

Kết quả nghiên cứu cho thấy sự khác biệt rõ rệt trong phân bố nồng độ TCS và TCC tại các hồ (Bảng 3.20 và Hình 3.19). Hồ Thiên Quang có nồng độ TCS trung bình đạt 198 ng/mL và trung vị 200 ng/mL, cao hơn đáng kể so với các hồ còn lại, trong khi đó khoảng nồng độ từ 155 đến 237 ng/mL cho thấy sự biến động lớn. Đối với TCC, nồng độ trung bình tại hồ này cũng cao nhất với 87,4 ng/mL, trung vị 87,6 ng/mL, và phạm vi dao động từ 78,4 đến 96,0 ng/mL, cho thấy mức độ ô nhiễm đáng báo động. Hồ Thiên Quang thuộc khu vực quận Hai Bà Trưng, nơi có mật độ dân cư rất cao ở Hà Nội (33.420 người/km², số liệu thống kê năm 2022).

Ngoài ra, diện tích hồ Thiên Quang (5 ha) nhỏ hơn rất nhiều so với hồ Tây (500 ha). Hồ Ba Mẫu và Hồ Tây có mức độ ô nhiễm ở mức trung bình, với nồng độ triclosan trung bình lần lượt là 155 ng/mL và 146 ng/mL, nhưng Hồ Tây lại có sự ổn định hơn khi nồng độ thấp hơn (121 đến 174 ng/mL). Hồ Hoàn Kiếm có mức độ ô nhiễm thấp hơn, với nồng độ TCS trung bình chỉ đạt 130 ng/mL và trung vị 140 ng/mL, phản ánh sự ổn định và ít chịu ảnh hưởng từ các nguồn ô nhiễm lớn mà chủ yếu từ nước chảy tràn vào hồ. Đặc biệt, hồ Yên Sở là khu vực ít bị ảnh hưởng nhất, với nồng độ TCS trung bình chỉ 32,6 ng/mL và trung vị 34,3 ng/mL, trong khi nồng độ TCC trung bình và trung vị lần lượt là 14,7 ng/mL và 15,5 ng/mL, nồng độ cao nhất thấp nhất 237 ng/mL trong các hồ. So với kết quả các nghiên cứu trên thế giới nồng độ TCS và TCC trong nghiên cứu này của các hồ cao hơn kết quả của Chiao-

Yin Cheng năm 2011 là 0,4–0,9 $\mu\text{g/L}$ và nghiên cứu của Yinan Wang năm 2013 là 0,062–0,245 ng/mL đối với TCS [94, 112].

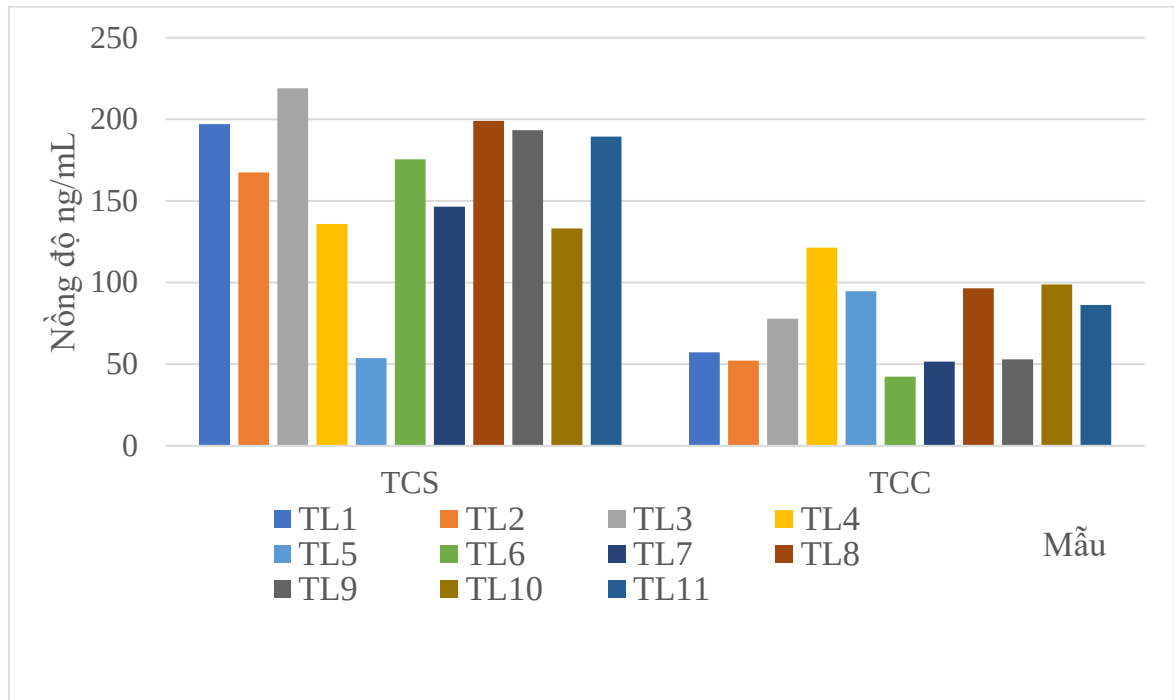


Hình 3.20. Nồng độ của TCS và TCC trong nước hồ tại Hà Nội

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

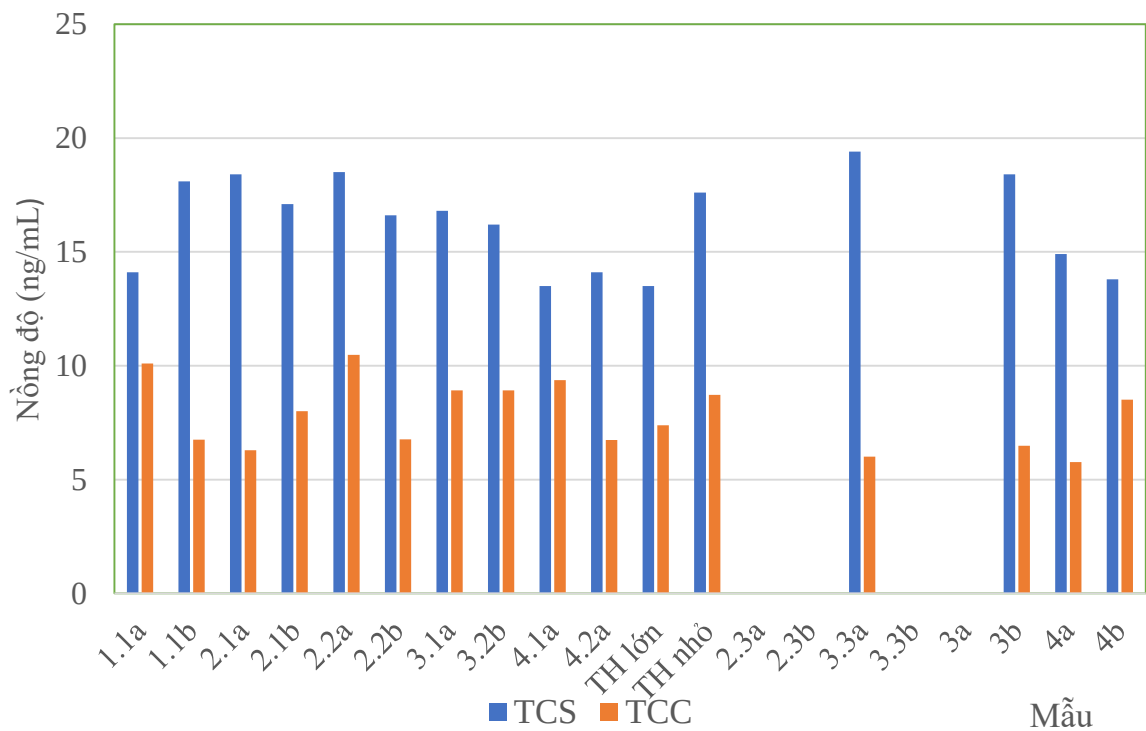
Kết quả nồng độ TCS và TCC trong nước sông Tô Lịch cho thấy hầu hết các mẫu đều phát hiện TCS và TCC. Nồng độ của TCS cao nhất 199 ng/mL , thấp nhất 53,8 ng/mL , nồng độ trung bình 165 ng/mL và trung vị 175 ng/mL . Nồng độ TCC cao nhất 121 ng/mL , thấp nhất 42,4 ng/mL , nồng độ trung bình 75,6 ng/mL và trung vị là 75,6 ng/mL . Nhìn chung nồng độ TCS và TCC thấp hơn mức quy định trong nước của Canada ban hành (0,47 ng/L và 0,15 ng/L) [113, 114].

So với các công bố trên thế giới, nồng độ TCS, TCC trong nghiên cứu này cao hơn kết quả đã được báo cáo của các sông ở Ấn Độ, Trung Quốc và một số nước châu Âu với khoảng nồng độ từ 1,76 đến 62,1 ng/mL [115, 116]. Trong một nghiên cứu khác công bố năm 2020, nồng độ TCS và TCC trong nước sông thu thập tại Trung Quốc là 478 ng/L và 338 ng/L [82-84]. Kết quả nghiên cứu này cũng cao hơn một số nước khác như Nam Phi (năm 2014): 0,4–0,9 ng/mL [89], Ba Lan 0,013 ng/mL (năm 2019) [85], Tây Ban Nha từ 27–310 ng/L (năm 2014) [117], Canada từ 0,0014 – 0,004 ng/L [118].



Hình 3.21. Nồng độ của TCS và TCC trong nước sông tại Hà Nội

3.3.1.3. Kết quả phân tích TCS, TCC trong nước bể bơi



Hình 3.22. Nồng độ của TCS và TCC trong nước bể bơi

Kết quả nghiên cứu cho thấy TCS có mặt trong hầu hết các mẫu được phân tích với nồng độ tương đối cao và ổn định, nồng độ TCS dao động từ khoảng 13 đến hơn 18 ng/mL, thậm chí mẫu 3.3a và 3.b có nồng độ TCS gần 20 ng/mL (Hình 3.22). TCC

có mặt trong hầu hết các mẫu nhưng với nồng độ thấp hơn đáng kể so với TCS. Nồng độ TCC dao động từ khoảng 6 ng/mL đến 10 ng/mL, nồng độ TCC cao nhất trong mẫu 1.1a, 2.2a khoảng 10 ng/mL. Sự xuất hiện TCS cao hơn TCC có thể do TCS được sử dụng rộng rãi hơn trong các sản phẩm như sữa tắm, xà phòng lỏng so với TCC, dẫn đến lượng thải vào nước cao hơn.

Trong nghiên cứu của Trung Quốc tại 39 bể bơi cũng cho thấy tỷ lệ tìm thấy TCS và TCC trong mẫu nước bể bơi cao, TCS là 100%, nồng độ TCS trung bình 0,05 ng/mL, khoảng nồng độ 0,028 – 0,096 ng/mL. Tỷ lệ TCC tìm thấy 94,3%, khoảng nồng độ từ n.d - 0,036 ng/mL, trung bình 0,021 ng/mL. Tại Iran, nồng độ TCS trong nước bể bơi cho nam giới và nữ giới là 50,68 ng/mL, 200 ng/mL, trong bồn sục nước nóng của nam giới và nữ giới là 26,47 ng/mL, 57,92 ng/mL, kết quả nghiên cứu nước sinh hoạt tại Iran cho thấy bể bơi dành cho nữ giới có hàm lượng TCS cao hơn đối với bể bơi dành cho nam giới [36].

3.3.2. Kết quả phân tích paraben

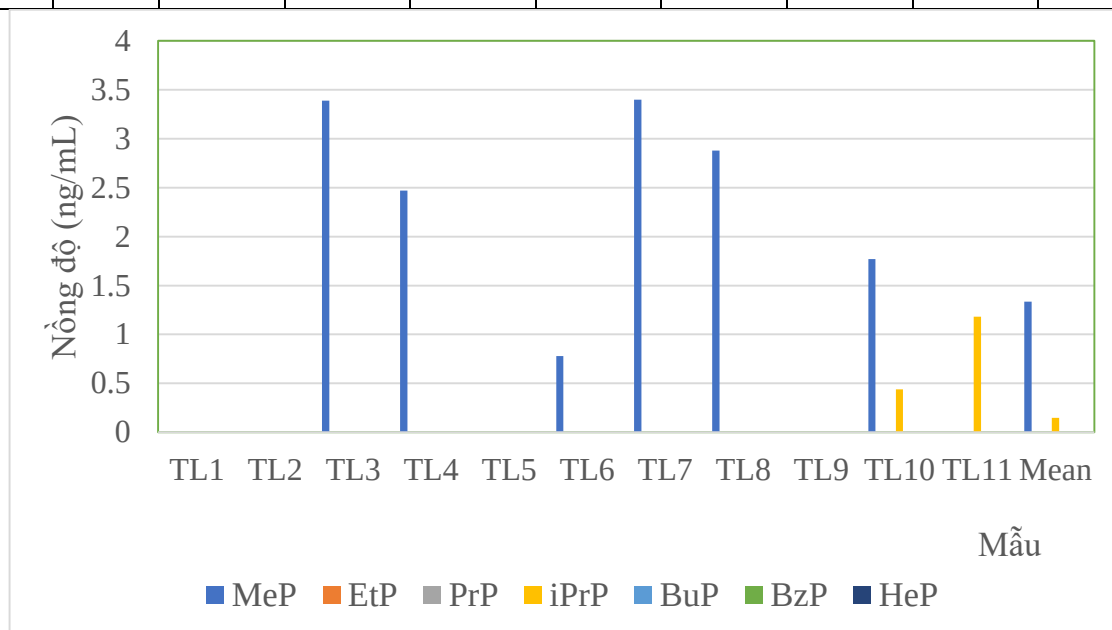
3.3.2.1. Kết quả phân tích paraben trong nước sông Tô Lịch

Nồng độ của từng thành phần của hợp chất paraben và hàm lượng tổng paraben trong mẫu nước sông Tô Lịch được trình bày trong Bảng 3.21. Kết quả cho thấy trong 11 mẫu nước sông được phân tích, nồng độ paraben thu được rất nhỏ, khoảng nồng độ 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.

Bảng 3.21. Nồng độ (ng/mL) của paraben trong mẫu nước sông Tô Lịch

[illegible]

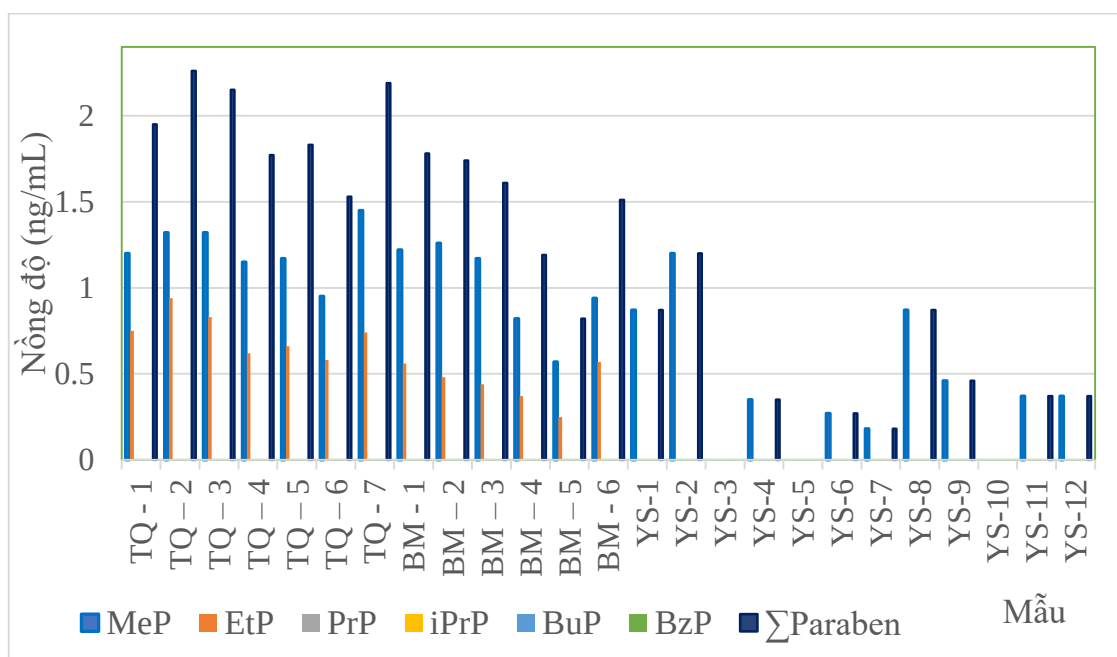
6	TL6	0,78	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,78
7	TL7	3,40	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	3,40
8	TL8	2,88	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	2,88
9	TL9	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
10	TL10	1,77	<MDL	<MDL	0,44	<MDL	<MDL	<MDL	2,21
11	TL11	<MDL	<MDL	<MDL	1,18	<MDL	<MDL	<MDL	1,18



Hình 3.23. Nồng độ của paraben trong nước sông Tô Lịch

3.3.2.2. Kết quả phân tích paraben trong nước hồ

Paraben được sử dụng rộng rãi trong nhiều sản phẩm và dễ hòa tan trong nước, vì vậy chúng có thể dễ dàng bị thải ra môi trường, đặc biệt là môi trường nước, thông qua các hoạt động của con người như tắm rửa, giặt giũ và vứt bỏ các sản phẩm tiêu dùng. Trong nghiên cứu này, mẫu nước mặt đã được thu thập ngẫu nhiên từ các hồ ở khu vực đô thị Hà Nội để xác định hàm lượng paraben, kết quả nồng độ paraben được chỉ ra trong Hình 3.24.

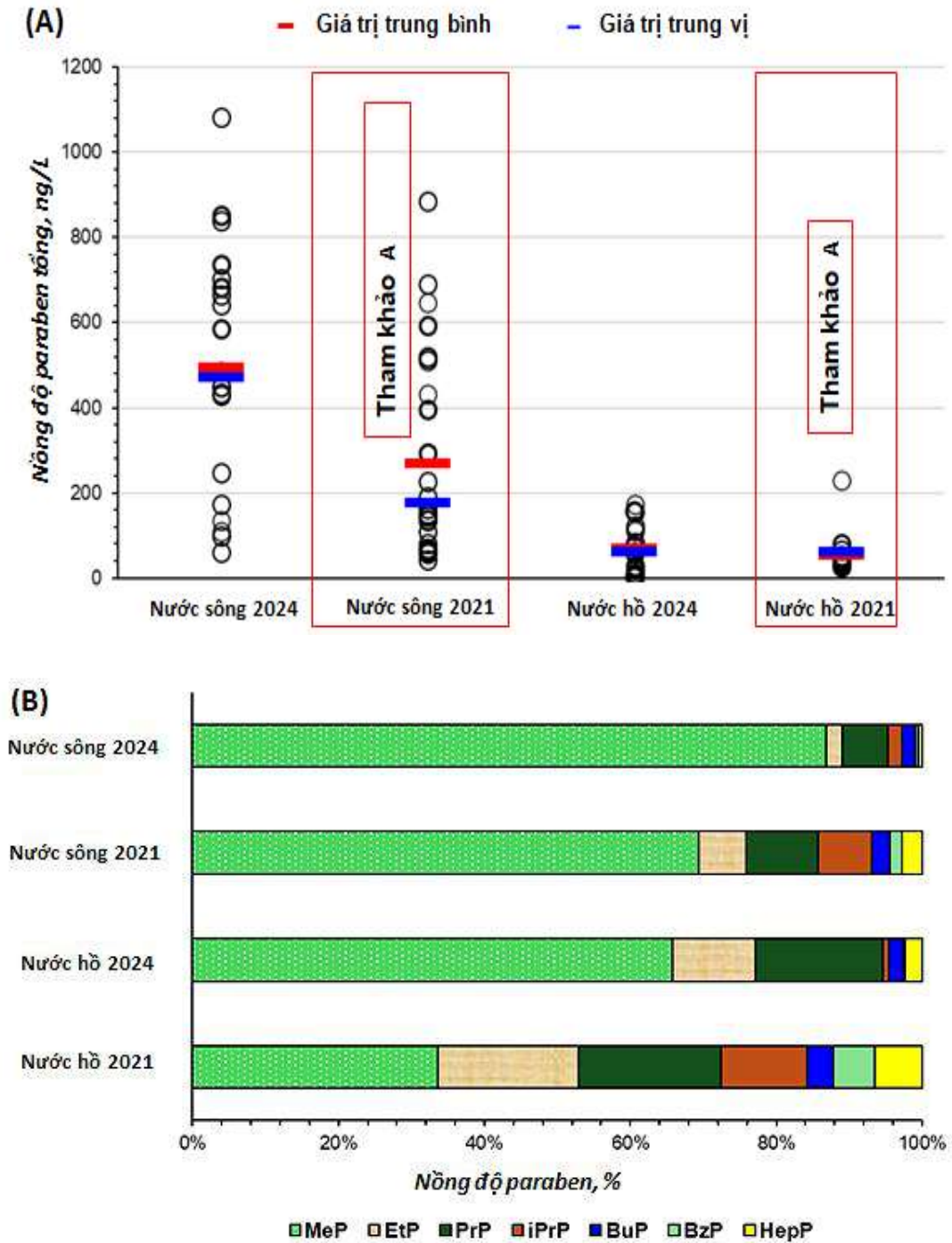


Hình 3.24. Nồng độ của paraben trong nước hồ tại Hà Nội

Nồng độ paraben đo được trong nước hồ trong nghiên cứu này có thể được so sánh với nghiên cứu trước đây [7]. Có thể thấy rõ ràng rằng các loại paraben có khối lượng thấp như MeP, EtP và PrP đã được phát hiện với tỷ lệ cao hơn 60% ở cả nước hồ và nước thải. Chúng là những paraben đáng kể, đóng góp vào nồng độ cao hơn 94% tổng lượng, cho thấy chúng vẫn là các chất phụ gia tương tự chính được sử dụng trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân.

Từ năm 2021 đến 2024, có sự giảm nhẹ về hàm lượng và tần suất phát hiện của EtP–HeP. Trong khi đó, MeP lại được báo cáo có xu hướng ngược lại, với nồng độ tăng gấp đôi. Đây là một tình huống chung vì MeP được sử dụng để thay thế các loại paraben nặng hơn như BuP, iPrP và BzP, những chất đã bị cấm hoặc hạn chế sử dụng trong mỹ phẩm và sản phẩm chăm sóc cá nhân trên toàn thế giới [87].

Một nghiên cứu khác từ các mẫu nước thải đầu vào ở Thái Lan cũng ghi nhận thông tin về tỷ lệ MeP và PrP chiếm ưu thế trong các paraben đo được, nhưng MeP (trung bình: 50 ng/L) được phát hiện là paraben chính thứ hai sau PrP (trung bình: 167 ng/L) [88]. Mặc dù là một khu vực đông dân cư, nồng độ paraben trung bình đo được trong nước thải từ các nước châu Á, như Đài Loan, Trung Quốc và Thái Lan, nhìn chung thấp hơn so với các khu vực khác trên thế giới, bao gồm EU, Mỹ và Ấn Độ [89].

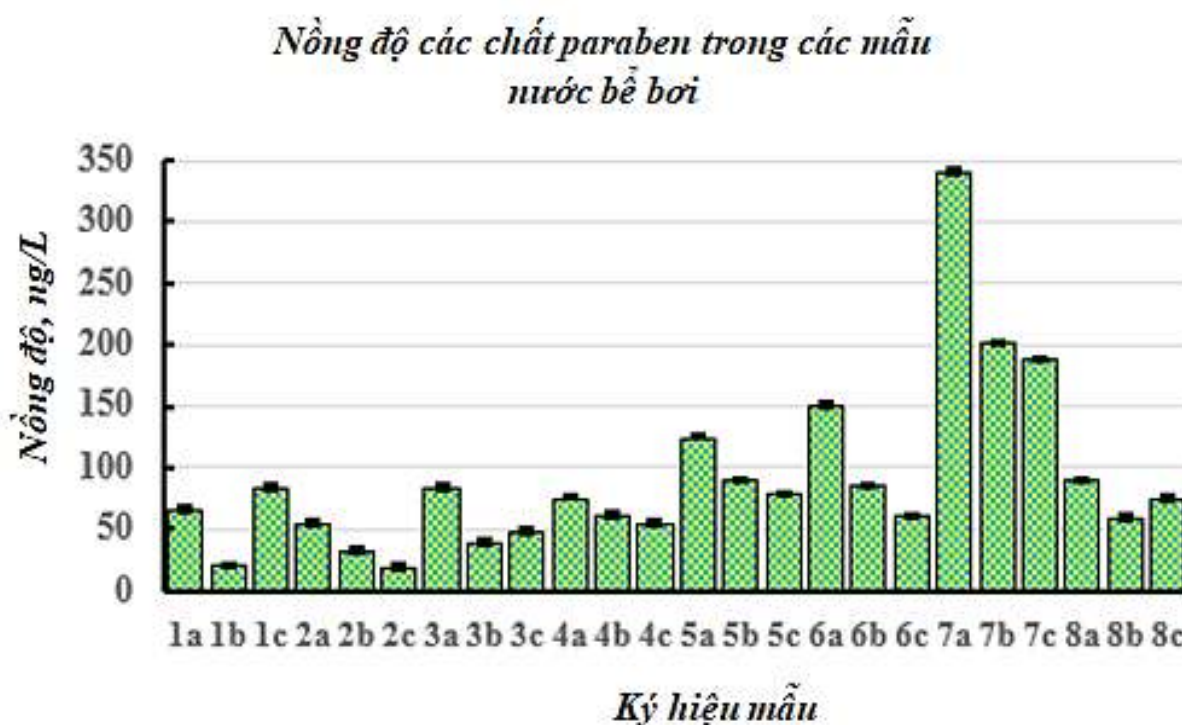


Hình 3.25. Nồng độ (A) và đặc điểm (B) của paraben trong các mẫu nước hồ và sông năm 2024 (tham khảo A – kết quả so sánh với năm 2021 [45])

3.3.2.3. Kết quả phân tích 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 bơi thu thập ba mẫu: a, b và c. Tổng nồng độ paraben trong các mẫu nước bể bơi (1a-8c) nằm trong khoảng từ 19,3 đến 340 ng/L và được trình bày trong Hình 3.26. MeP, EtP và PrP chiếm thành phần chủ yếu trong các paraben nghiên cứu. Các mẫu thu thập tại địa điểm 7 cho thấy nồng độ

cao: 340 ng/L (7a), 210 ng/L (7b), 187 ng/L (7c). Kết quả cho thấy bể bơi này là bể bơi trong nhà và ghi nhận có những nữ giới tham gia tắm, bơi tại thời điểm lấy mẫu và đó có thể là nguồn phát sinh paraben vào nước do họ có thể đã sử dụng các chất chăm sóc cơ thể đã sử dụng, dẫn đến nồng độ các chất này cao đáng kể. Các mẫu còn lại cho thấy tổng nồng độ paraben tương đối thấp. Chỉ số BzP không phát hiện trong hầu hết các mẫu nước của các bể bơi điều này phản ánh chất này đã không được sử dụng trong các mỹ phẩm và đã được bộ y tế cấm sử dụng trong các sản phẩm chăm sóc sức khỏe, hay các sản phẩm mỹ phẩm tại Việt Nam [14]. Hợp chất này cũng không được phát hiện trong mẫu nước bể bơi của Trung Quốc được công bố bởi Yue Li [40]. Những kết quả này chỉ ra rằng sự phân bố paraben trong nước bể bơi thay đổi rất nhiều tùy thuộc vào từng bể bơi và số lượng người bơi. Kết quả này có thể được giải thích do thói quen khác nhau của nữ giới có sử dụng các sản phẩm chứa paraben và có thể là nguồn phát tán vào môi trường nước. Kết quả công bố tại Iran cũng đã chỉ ra cho thấy nồng độ paraben trong nước bể bơi và bồn sục nước nóng của nam giới thấp hơn của phụ nữ. Nồng độ trung bình của paraben là 68,27 ng/mL và 243 ng/mL đối với nam giới và phụ nữ, trong bồn sục nước nóng là 202,66 ppb và 616,2 ng/mL [36]. Trong nghiên cứu này cũng nhận thấy nồng độ paraben bể bơi cho người lớn $TH_{lớn}$ cao hơn trong bể trẻ em $TH_{trẻ}$. Tuy nhiên các nghiên cứu về paraben trong nước bể bơi còn rất ít do đó cần có nhiều nghiên cứu hơn đối với các hợp chất có khả năng gây rối loạn nội tiết trong nước bể bơi. Kết quả trong nghiên cứu này cũng cho thấy sự tương đương với các công bố từ Trung Quốc: Hàm lượng MeP cao nhất lên đến 179 ng/L, EtP là 13,6 ng/L, PrP là 92,1 ng/L, iPrP là 19,5 ng/L (năm 2020) [40] và nghiên cứu trước (năm 2015) xác định MeP từ 0,16 đến 872 ng/L, EtP từ n.d.–10 ng/L, PrP từ n.d.–266 ng/L, BuP từ n.d.–49,2 ng/L [41].

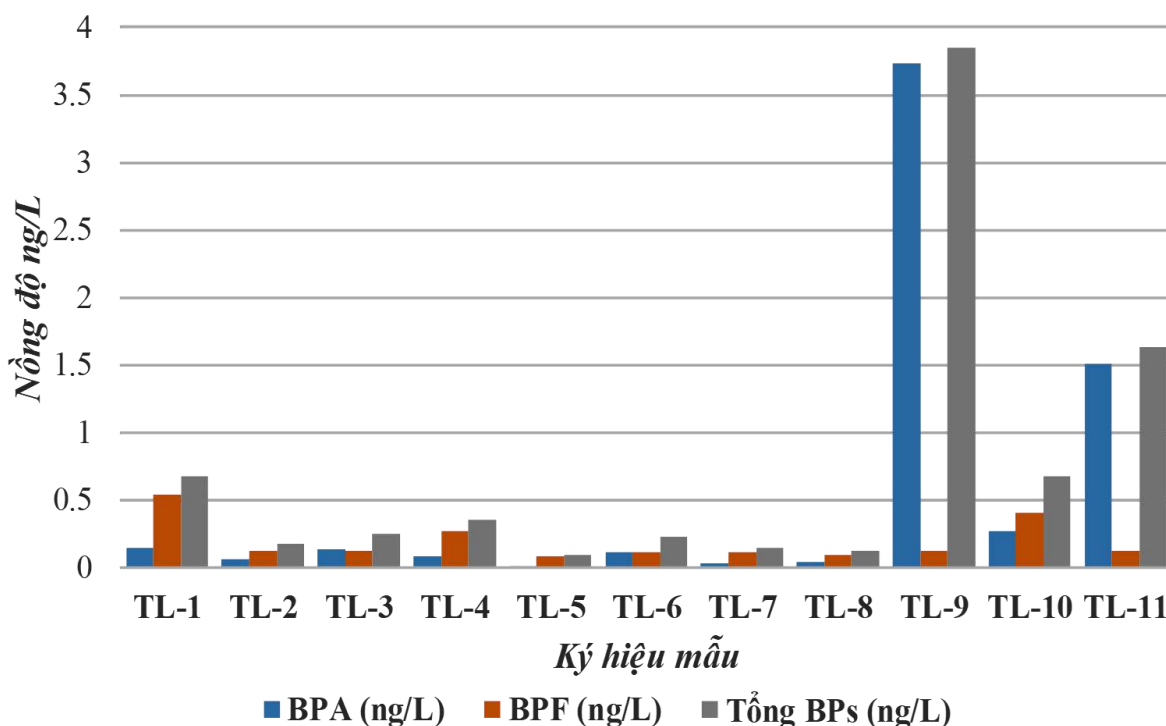


Hình 3.26. Nồng độ của paraben trong các mẫu nước bể bơi khu vực Hà Nội

3.3.3. Kết quả phân tích bisphenol

3.3.3.1. Kết quả phân tích bisphenol trong nước sông Tô Lịch

Kết quả tổng nồng độ BPA và BPF trong mẫu nước sông Tô Lịch được chỉ ra trong Hình 3.27, hàm lượng dao động từ 0,01 ng/L đến 3,73 ng/L. Nồng độ BPF nằm trong khoảng từ 0,11 ng/L đến 0,54 ng/L. Tổng nồng độ bisphenol tại các điểm trên sông Tô Lịch là 0,09 ng/L đến 3,85 ng/L trong đó BPA chiếm phần lớn tổng nồng độ bisphenol có trong mẫu. Các mẫu TL-1 đến TL-8, TL-10 cho kết quả phân tích nồng độ bisphenol không đáng kể, hàm lượng tương đối thấp. Riêng 2 mẫu TL-9 và TL-11 cho kết quả nồng độ BPs cao hơn đáng kể so với các mẫu còn lại là 3,85 ng/L và 1,63 ng/L. Mẫu TL-9 thu tại khu vực Cầu Giấy cho kết quả cao nguyên nhân có thể do nơi đây là khu dân cư có mật độ cao, tập trung nhiều cơ quan, doanh nghiệp, nước thải sinh hoạt từ khu vực xung quanh lưu vực vẫn xả vào sông Tô Lịch.



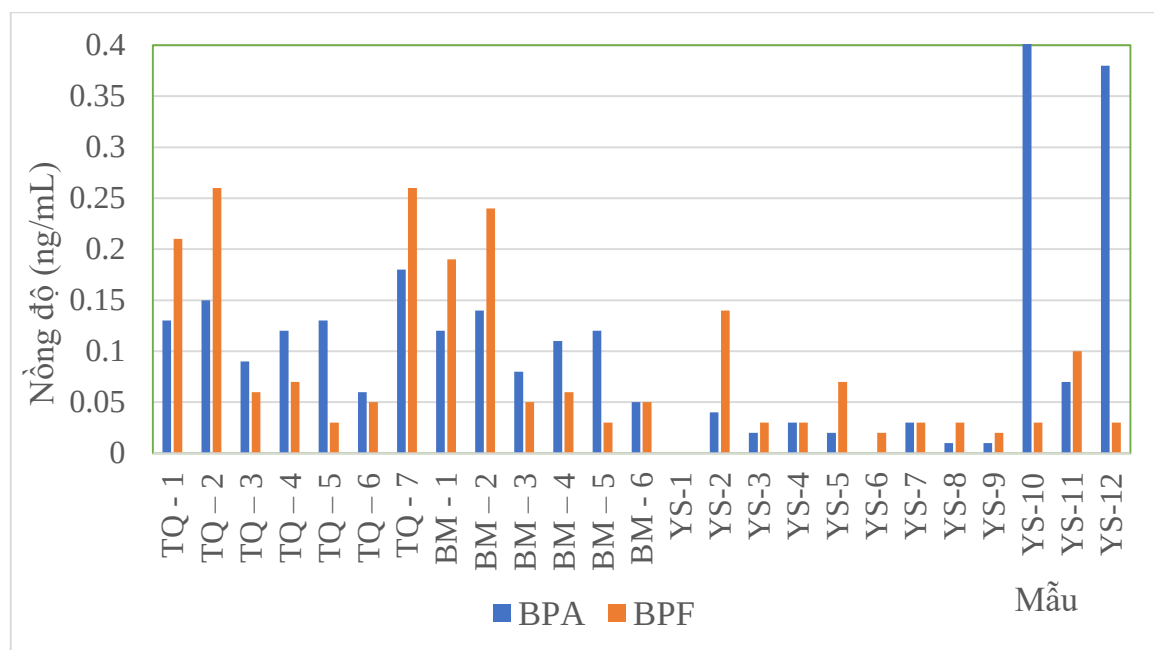
Hình 3.27. Nồng độ của bisphenol trong mẫu nước sông Tô Lịch

Kết quả phân tích cho thấy nồng độ của 02 hợp chất này tại thời điểm khảo sát có nồng độ thấp hơn so với các sông được nghiên cứu tại các nước Châu Âu, Brazil Trung Quốc và Ấn Độ : như nồng độ BPA ở sông Guandu Brazil tương đối cao 182 ng/L. Nồng độ PBA trong nước sông Kaveri, Vellar, and Tamiraparani ở Ấn Độ từ 2,8–136 ng/L [119]. Mẫu nước tại 3 con sông Thái Hồ, Liêu Hà và sông Hồng Hà ở Trung Quốc nồng độ BPs dao động tương đối lớn từ 5,4 đến 173 ng/L. Tuy nhiên tổng nồng độ BPs ở vùng bờ biển nước này lại ít hơn đáng kể so với vùng sông hồ [50]. Ở một số nước châu Âu nồng độ BPA cao hơn rất nhiều so với kết quả trong nghiên cứu này như: Tây Ban Nha (2.970 ng/L), Đức (776 ng/L), Ba Lan (khoảng: 23,5–132 ng/L) [92, 120, 121]. Nghiên cứu vùng biển Cửa Lò Việt Nam đã công bố cho thấy nồng độ bisphenol cũng thấp ($\sim 0,214$ ng/L) so với hàm lượng tổng BPA và BPF trong nghiên cứu này [57].

3.3.3.2. Kết quả phân tích 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 0,13 ng/mL, trung vị là 0,09 ng/mL, với BPF có trung bình 0,09 ng/mL và trung vị 0,05 ng/mL.

Ở Trung Quốc khu vực hồ lớn như Thái Hồ, Liêu Hà và sông Hồng Hà có nồng độ bisphenol trong nước dao động từ 5,4–173 ng/L, vùng bờ biển có khoảng nồng độ 4,6–62 ng/L [91], khoảng nồng độ bisphenol trong mẫu nước sông Vũ Đào là 0,24–5,68 $\mu\text{g/L}$, sông Ôn Châu là 0,17–2,13 $\mu\text{g/L}$ và sông Thái Châu từ dưới giới hạn phát hiện đến 1,20 $\mu\text{g/L}$. Những nghiên cứu khác tại một số quốc gia cho thấy sự phân bố phổ biến của bisphenol trong mẫu nước, chẳng hạn nồng độ bisphenol phát hiện trong khoảng 2,8–136 ng/L tại Ấn Độ [92], 500–900 ng/L tại Nhật Bản, 5–278 ng/L (Ba Lan), 6,6–880 ng/L (Bồ Đào Nha), 0,9–44 ng/L (Hoa Kỳ) và 5,3–24 ng/L (Vương Quốc Anh) [92]. Sự ô nhiễm bisphenol trong môi trường nước tương đối cao, tập trung ở các khu công nghiệp do nhu cầu sử dụng cũng như hoạt động xả thải ra môi trường, đặc biệt hàm lượng bisphenol rất cao trong các mẫu nước sông tại các khu công nghiệp sản xuất nhựa như sông Vũ Đào, Ôn Châu, Thái Châu của Trung Quốc.

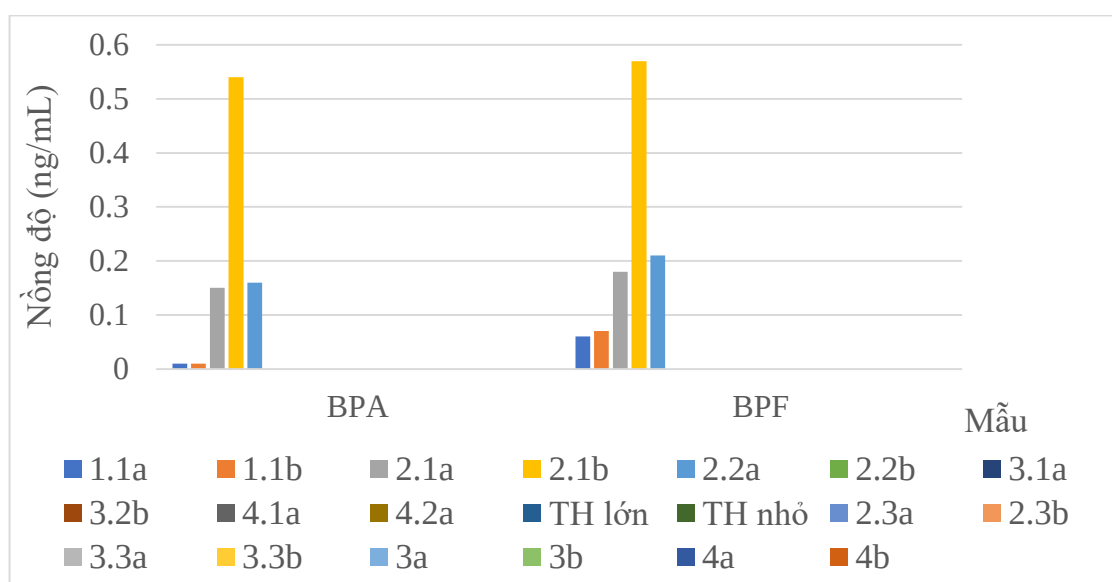


Hình 3.28. Nồng độ của bisphenol trong mẫu nước hồ

3.3.3.3. Kết quả phân tích bisphenol trong nước bể bơi

Bisphenol tìm thấy trong 5/20 mẫu, nồng độ BPA dao động n.d.–0,54 ng/mL, trung bình 0,2 ng/mL và trung vị 0,15 ng/mL, nồng độ BPF từ n.d–0,57 ng/mL, trung bình 0,2 ng/mL, trung vị 0,18 ng/mL. Nồng độ BPA và BPF được tìm thấy trong các mẫu nước bể bơi trong biểu đồ là tương đối thấp, với hầu hết các mẫu không phát hiện thấy BPA và BPF.

Tuy nhiên, có một vài mẫu nổi bật với nồng độ cao hơn hẳn, đạt mức khoảng 0,54 ng/mL đối với BPA và 0,57 ng/mL đối với BPF. So với các kết quả công bố trên thế giới, các giá trị nồng độ trong nghiên cứu này được xem là khá cao, mặc dù khoảng nồng độ vẫn nằm trong phạm vi tương đương được ghi nhận ở một số nghiên cứu khác. Nồng độ BPF (0,57 ng/mL) đặc biệt đáng chú ý vì nó cao hơn mức thường được báo cáo cho BPF trong môi trường. Sự xuất hiện của bisphenol trong nước bể bơi có thể từ đường ống nước bằng nhựa hay từ quần áo bơi của người bơi và thậm chí có thể từ nguồn nước sinh hoạt. Nghiên cứu tại Trung Quốc cho thấy hàm lượng BPA trong nước bể bơi cao nhất 23,2 ng/L, trung bình 5,13 ng/L (20 mẫu) thấp hơn trong nghiên cứu này [122].



Hình 3.29. Nồng độ của bisphenol trong nước bể bơi tại Hà Nội

3.4. Đặc trưng mối tương quan nồng độ của các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong các mẫu nước

3.4.1. Mối tương quan nồng độ của hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nước hồ

Dựa trên dữ liệu trong Bảng 3.22 cho thấy có một mối tương quan mạnh và tỷ lệ thuận giữa các hợp chất paraben, nồng độ của hai hợp chất MeP và EtP trong nước hồ ($R = 0,806$), hệ số tương quan có ý nghĩa thống kê cao ($P = 0,001$). Hệ số $R > 0,7$ cho thấy nồng độ của MeP và EtP có xu hướng biến động cùng chiều tức là cùng tăng một cách đáng tin cậy. Điều này cho thấy MeP và EtP có chung nguồn phát thải chính vào

hồ. Do đó, sự hiện diện đồng thời và nồng độ tương ứng giữa MeP và EtP là minh chứng cho thấy ô nhiễm đến từ hai thành phần này từ nước thải, đặc biệt nước từ nước thải sinh hoạt được thải ra trong quá trình sử dụng các sản phẩm chăm sóc sức khỏe, kết quả này cũng cho thấy phù hợp với nghiên cứu của Wei Wang và cộng sự [123]. Các thông số còn lại có giá trị tương quan rất thấp ≈ 0 , do đó không thể phân tích mối tương quan của các hợp chất khác.

Bảng 3.22. Hệ số tương quan nồng độ của paraben trong nước hồ

Hợp chất		MeP	EtP	PrP	iPrP	BuP	BzP	HeP
MeP	R	1,000	0,806	-	-	-	-	-
	P	-	0,001	-	-	-	-	-
EtP	R	0,806	1,000	-	-	-	-	-
	P	0,001	-	-	-	-	-	-
PrP	R	-	-	-	-	-	-	-
	P	-	-	-	-	-	-	-
iPrP	R	-	-	-	-	-	-	-
	P	-	-	-	-	-	-	-

Bảng 3.23. Hệ số tương quan của TCS và TCC, bisphenol trong nước hồ

Hợp chất		TCS	TCC	Hợp chất		BPA	BPF
TCS	R	1,000	0,530	BPA	R	1,000	0,815
	P		0,006		P		0,001
TCC	R	0,530	1,000	BPF	R	0,815	1,000
	P	0,006			P	0,0001	

Kết quả đánh giá mối tương quan nồng độ cho thấy tồn tại mức độ tương quan thuận ở mức độ trung bình giữa nồng độ của hai hợp chất TCS và TCC trong nước sông ($R = 0,530$) (Bảng 3.23). Mối tương quan này có ý nghĩa thống kê cao ($P = 0,006 < 0,01$). Điều này cho thấy nồng độ của TCS và TCC có xu hướng biến động cùng chiều một cách đáng tin cậy. Có một mối tương quan thuận mạnh giữa nồng độ

của hai hợp chất BPA và BPF trong nước sông ($R = 0,815$). Mối tương quan này có ý nghĩa thống kê cao ($P = 0,001$). Điều này cho thấy nồng độ của BPA và BPF có xu hướng biến động cùng chiều một cách đáng tin cậy.

3.4.2. Mối tương quan nồng độ TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nước sông

Tồn tại một mối tương quan nghịch biến rất yếu giữa hợp chất MeP và iPrP ($R = -0,184$). Tuy nhiên, mối tương quan này không có ý nghĩa thống kê ($p = 0,588 > 0,05$). Điều này có nghĩa là mối quan hệ được quan sát có thể là do ngẫu nhiên và không đủ mạnh để kết luận rằng có mối liên hệ thực sự trong quần thể mẫu lớn hơn.

Bảng 3.24. Hệ số tương quan nồng độ của các hợp chất paraben trong nước sông

Hợp chất		MeP	EtP	PrP	iPrP	BuP	BzP	HeP
MeP	R	1,000	-	-	-0,184	-	-	-
	p	-	-	-	0,588	-	-	-
iPrP	R	-0,184	-	-	1,000	-	-	-
	p	0,588	-	-	-	-	-	-
BuP	R	-	-	-	-	-	-	-
	p	-	-	-	-	-	-	-
BzP	R	-	-	-	-	-	-	-
	p	-	-	-	-	-	-	-
HeP	R	-	-	-	-	-	-	-
	p	-	-	-	-	-	-	-

Bảng 3.25. Hệ số tương quan nồng độ của TCS và TCC, bisphenol trong nước sông

Hợp chất		TCS	TCC	Hợp chất		BPA	BPF
TCS	R	1,000	0,653*	BPA	R	1,000	-0,218
	P		0,029		P		0,519
TCC	R	0,653*	1,000	BPF	R	-0,218	1,000
	P	0,029			P	0,519	

Kết quả Bảng 3.25 cho thấy mối tương quan nghịch biến yếu giữa nồng độ của hai hợp chất BPA và BPF trong nước sông ($R = -0,218$). Tuy nhiên, mối tương quan này không có ý nghĩa thống kê ($P = 0,519 > 0,05$). Điều này có nghĩa là, dựa trên dữ

liệu này, không thể kết luận một cách chắc chắn rằng nồng độ của BPA và BPF có mối liên hệ đáng tin cậy với nhau trong nước sông. Ngược lại giữa TCS và TCC có một mối tương quan thuận ở mức độ trung bình đến mạnh giữa nồng độ của hai hợp chất TCS và TCC trong nước sông ($R = 0,653$), giá trị $P = 0,029 < 0,05$ cho thấy tương quan này có ý nghĩa thống kê, nồng độ của TCS và TCC có xu hướng biến động cùng chiều một cách đáng tin cậy.

3.4.3. Mối tương quan nồng độ TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nước bể bơi

Bảng 3.26. Hệ số tương quan nồng độ của paraben trong nước bể bơi

Hợp chất		EtP	PrP	MeP	iPrP	BuP	BzP	HeP
EtP	R	1,000	0,732	0,743	0,358	-	-	-
	P		0,0001	0,0001	0,121	-	-	-
PrP	R	0,732	1,000	0,571	0,243	-	-	-
	P	0,0001	-	0,009	0,302	-	-	-
MeP	R	0,743	0,571	1,000	0,179	-	-	-
	P	0,000	0,009	-	0,451	-	-	-
iPrP	R	0,358	0,243	0,179	1,000	-	-	-
	P	0,121	0,302	0,451	-	-	-	-
BuP	R	-	-	-	-	-	-	-
	P	-	-	-	-	-	-	-
BzP	R	-	-	-	-	-	-	-
	P	-	-	-	-	-	-	-
HeP	R	-	-	-	-	-	-	-
	P	-	-	-	-	-	-	-

Mối tương quan giữa các hợp chất paraben (EtP, PrP, MeP, iPrP, BuP, BzP, HeP) cho thấy hệ số tương quan (R) cho biết độ mạnh và cùng chiều của mối quan hệ tuyến tính giữa hai biến: giá trị càng gần ± 1 , mối tương quan càng mạnh (dương: đồng biến; âm: nghịch biến). Giá trị P được sử dụng để xác định ý nghĩa thống kê của mối tương quan. Kết quả phân tích cho thấy: EtP, PrP và MeP có mối tương quan thuận mạnh và có ý nghĩa thống kê cao.

Mối tương quan nồng độ giữa EtP và PrP có hệ số $R = 0,732$ ($p = 0,0001$) (Bảng 3.26). Mối tương quan giữa EtP và MeP có hệ số $R = 0,743$ ($p = 0,0001$). Mối tương quan giữa PrP và MeP có hệ số $R = 0,571$ ($p = 0,009$), EtP và iPrP có mối tương quan thuận nhưng yếu ($R = 0,358$), và mối tương quan này không có ý nghĩa thống kê (p

= 0,121 > 0,05). Nhận xét chung: Các hợp chất EtP, PrP và MeP có xu hướng biến động cùng chiều một cách đáng kể, trong khi EtP không có mối liên hệ thống kê mạnh mẽ với iPrP.

Bảng 3.27. Hệ số tương quan nồng độ của TCS, TCC và bisphenol trong nước bể bơi

Hợp chất		TCS	TCC	Hợp chất		BPA	BPF
TCS	R	1,000	- 0,246	BPA	R	1,000	0,999
	P	-	0,295		P		0,0001
TCC	R	- 0,246	1,000	BPF	R	0,999	1,000
	P	0,295	-	-	P	0,0001	-

Dựa trên bảng số liệu, có thể kết luận rằng: Mối tương quan thuận, mạnh giữa nồng độ của hai hợp chất BPA và BPF trong nước bể bơi ($R = 0,999$). Mối tương quan này có ý nghĩa thống kê cao ($P = 0,0001$). Điều này cho thấy nồng độ của BPA và BPF có xu hướng biến động cùng chiều một cách gần như tuyệt đối.

Giữa TCS và TCC có mối tương quan nghịch biến yếu giữa hợp chất TCS và TCC trong nước bể bơi (hệ số tương quan = - 0,246). Tuy nhiên, mối tương quan này không có ý nghĩa thống kê ($p = 0,295 > 0,05$).

Dựa trên dữ liệu này, không thể kết luận một cách chắc chắn rằng nồng độ của TCS và TCC có mối liên hệ với nhau. Sự thay đổi của một hợp chất không có quan hệ chưa thể chắc chắn mối liên quan về sự thay đổi của hợp chất còn lại.

3.5. Đánh giá rủi ro sinh thái

3.5.1. Mức độ rủi ro do các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol tích lũy trong nước hồ đối với tảo xanh

Những ảnh hưởng của TCS, TCC, paraben và bisphenol tới hệ sinh thái trong nước đã được nghiên cứu ở nhiều nước trên thế giới như tại Mỹ, Trung Quốc... các nghiên cứu tác động đối với loài giáp xác dưới nước (*Daphnia magna*) trong nước ngọt, trong luận án này nghiên cứu sinh lựa chọn đánh giá tác động đơn lẻ của từng hợp chất và tác động tổng hợp của 4 loại hợp chất nghiên cứu với loài giáp xác (*Daphnia magna*), tảo xanh (*Green algae*) và cá chép (*Cyprinus carpio*) qua chỉ số RQ và $\sum RQ_i$.

TCS: Các giá trị RQ của TCS rất lớn, dao động từ 103 đến 620 tất cả các giá trị này đều lớn hơn 100. Do đó có thể nhận thấy mức độ rủi ro của TCS đối với tảo là rất cao.

TCC: Các giá trị RQ của TCC dao động từ 5,06 đến 30,1, giá trị nhỏ nhất là 5,06, nằm trong khoảng rủi ro trung bình ($1 \leq RQ < 10$). Các giá trị 26,3 và 30,1 nằm trong khoảng rủi ro cao ($10 \leq RQ < 100$). Kết luận: Mức độ rủi ro của TCC đối với tảo xanh là từ trung bình đến cao.

MeP và EtP: Các giá trị RQ của MeP và EtP đều rất nhỏ, dao động từ 0,0001 đến 0,002. Các giá trị này đều nhỏ hơn 0,1, mức độ rủi ro của MeP và EtP đối với tảo xanh (*Green algae*) là rất thấp.

BPA: Tất cả các giá trị RQ của BPA đều bằng 0,0001, Các giá trị này đều nhỏ hơn 0,1 mức độ rủi ro của BPA đối với tảo xanh (*Green algae*) là rất thấp, gần như không có rủi ro đáng kể.

Như vậy, TCS là hợp chất gây rủi ro cao đối với tảo xanh trong số các hợp chất được liệt kê. TCS và TCC cho thấy có nguy cơ rủi ro cao hơn nhiều so với MeP, EtP, và BPA.

Kết quả ước tính trong nghiên cứu này cho thấy mức độ tác động của TCS và TCC trong các hồ tại Hà Nội cao hơn rất nhiều các công bố trước của Trung Quốc. Nghiên cứu tại Trung Quốc với RQ cho thấy TCS và TCC trong nước mặt có nguy cơ trung bình ở sông Châu Giang và sông Lưu Tây (RQ: 0,28–0,62 đối với TCS và 0,15–0,80 đối với TCC) và nguy cơ cao ở sông Thạch Kinh (RQ: 5,15–9,55 đối với TCS và 3,32–5,83 đối với TCC). Nguy cơ rủi ro ở mức cao hơn (RQ: 3,63–28,47 đối với TCS và 3,13–24,54 đối với TCC) tìm thấy trong trầm tích so với trong môi trường nước ở sông Châu Giang [124].

Bảng 3.28. Hệ số RQ ước tính đối với Tảo trong các hồ của Hà Nội

RQ	MeP	EtP	TCS	TCC	BPA
RQ (TQ)	0,002	0,001	620	30,1	0,001
$\sum RQ_i$ (TQ)	650				
RQ (BM)	0,001	0,001	481	26,3	0,001
$\sum RQ_i$ (BM)	507				
RQ (YS)	0,001	0,0001	103	5,06	0,001
$\sum RQ_i$ (YS)	108				

Giá trị RQ_i đối với loài tảo xanh (*Green algae*) của hồ Thuyền Quang là 650 của hồ Ba Mẫu là 507, của hồ Yên Sở 108, kết quả cho thấy RQ_i (TQ) > RQ_i (BM) > RQ_i (YS) nghĩa là tác động tổng hợp của 04 nhóm hợp chất nghiên cứu lên loài tảo

xanh (*Green algae*) trong hồ Thuyền Quang cao hơn trong hồ Ba Mẫu và hồ Yên Sở. Kết quả này cũng phản ánh cho nồng độ của các nhóm hợp chất này trong hồ Thuyền Quang cao hơn nồng độ của chúng trong 02 hồ Ba Mẫu và hồ Yên Sở.

3.5.2. Mức độ rủi ro do các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nước hồ đối với loài giáp xác (*Daphnia magna*)

MeP và EtP: có giá trị RQ đều rất nhỏ, dao động từ 0,002 đến 0,010, mức giá trị này đều nhỏ hơn 0,1 do đó mức độ rủi ro của MeP và EtP đối với loài giáp xác với (*Daphnia magna*) là rất thấp.

BPA: Tất cả các giá trị RQ của BPA đều bằng 0,000. Các giá trị này đều nhỏ hơn 0,1, vì vậy có thể kết luận mức độ rủi ro của BPA đối với loài giáp xác (*Daphnia magna*) là rất thấp, gần như không có rủi ro đáng kể.

TCS: Các giá trị RQ của TCS dao động từ 0,169 đến 1,02, mức giá trị từ 0,17 đến 0,79 nằm trong khoảng rủi ro thấp ($0,1 \leq RQ < 1$), TCS có mức tác động rủi ro trung bình ($1 \leq RQ < 10$).

TCC: Có giá trị Rq dao động từ 2,10 đến 12,5, giá trị 2,10 nằm trong khoảng rủi ro trung bình ($1 \leq RQ < 10$). Các giá trị 10,9 và 12,5 nằm trong khoảng rủi ro cao ($10 \leq RQ < 100$). Tác động của TCC nằm mức độ rủi ro từ trung bình đến cao đối với loài giáp xác (*Daphnia magna*).

Như vậy, TCC là hợp chất gây ra mối lo ngại lớn nhất về rủi ro đối với loài giáp xác (*Daphnia magna*) trong số các hợp chất được nghiên cứu. TCS cũng có nguy cơ rủi ro cao hơn so với các hợp chất MeP, EtP, và BPA.

Bảng 3.29. Hệ số RQ và RQ_i ước tính đối với loài giáp xác trong các hồ của Hà Nội

Rq	MeP	EtP	TCS	TCC	BPA
RQ (TQ)	0,004	0,010	1,018	12,5	0,001
RQ _i (TQ)	18,5				
RQ (BM)	0,003	0,006	0,790	10,9	0,001
RQ _i (TQ)	11,7				
RQ (YS)	0,002	0,0001	0,169	2,10	0,001
RQ _i (YS)	2,27				

Giá trị RQ_i đối với loài giáp xác (*Daphnia magna*) của hồ Thuyền Quang là 18,5 của hồ Ba Mẫu là 11,7, của hồ Yên Sở 2,27, kết quả cho thấy RQ_i (TQ) > RQ_i (BM) > RQ_i (YS) nghĩa là tác động tổng hợp của 04 nhóm hợp chất nghiên cứu lên loài giáp xác thân mềm (*Daphnia magna*) trong hồ Thuyền Quang cao hơn trong hồ Ba Mẫu và hồ Yên Sở. Kết quả này cũng phản ánh cho nồng độ của các nhóm hợp chất này trong hồ Thuyền Quang cao hơn nồng độ của chúng trong 02 hồ Ba Mẫu và hồ Yên Sở.

3.5.3. Mức độ rủi ro do các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol tích lũy trong nước hồ đối với loài cá chép (*Cyprinus carpio*)

Bảng 3.30. Hệ số RQ ước tính đối với cá chép trong các hồ của Hà Nội

Rq	MeP	EtP	TCS	TCC	BPA
RQ (TQ)	0,002	0,001	1,350	20,32	0,001
RQ_i (TQ)	21,7				
RQ (BM)	0,002	0,001	1,048	17,71	0,001
RQ_i (BM)	18,8				
RQ (YS)	0,001	-	0,224	3,42	0,001
RQ_i (YS)	3,65				

MeP, EtP và BPA đều có giá trị RQ của rất nhỏ cụ thể RQ (MeP) của 03 hồ Thuyền Quang, Ba Mẫu và Yên Sở lần lượt bằng 0,002, 0,002 và 0,001, giá trị RQ của EtP và BPA đều bằng 0,001 trong cả 03 hồ nói trên. Tất cả giá trị RQ của các hợp chất nghiên cứu trong 03 hồ đều nhỏ hơn 0,1, do đó có thể khẳng định mức độ rủi ro của MeP, EtP và BPA đối với cá chép (*Cyprinus carpio*) là rất thấp.

TCS: Có giá trị RQ của dao động từ 0,22 đến 1,35, Giá trị nằm trong khoảng rủi ro thấp ($0,1 \leq RQ < 1$), Các giá trị 1,047982 và 1,349951 nằm trong khoảng rủi ro trung bình ($1 \leq RQ < 10$).

TCC: Có mức giá trị RQ dao động từ 3,42 đến 20,3, Hệ số RQ của hồ Yên Sở có giá trị 3,42 nằm trong khoảng rủi ro trung bình ($1 \leq RQ < 10$), tuy nhiên RQ của hồ Thuyền Quang và Ba Mẫu cao hơn 10 lần lượt là 17,71 và 20,32 nằm trong khoảng rủi ro cao ($10 \leq RQ < 100$). Có thể nhận định mức độ rủi ro của TCC đối với cá chép

trong hai hồ Thiên Quang và Ba Mẫu cao. Như vậy, TCC là hợp chất gây ra mối lo ngại lớn nhất về rủi ro đối với cá chép trong số các hợp chất được liệt kê. TCS cũng có nguy cơ rủi ro cao hơn so với các hợp chất MeP, EtP, và BPA.

Giá trị RQ_i đối với cá chép (*Cyprinus carpio*) của hồ Thuyền Quang là 21,7 của hồ Ba Mẫu là 18,8, của hồ Yên Sở 3,65, kết quả cho thấy RQ_i (TQ) > RQ_i (BM) > RQ_i (YS) nghĩa là tác động tổng hợp của 04 nhóm hợp chất nghiên cứu lên cá chép trong hồ Thuyền Quang cao hơn trong hồ Ba Mẫu và hồ Yên Sở. Kết quả này cũng phản ánh cho nồng độ của các nhóm hợp chất này trong hồ Thuyền Quang cao hơn nồng độ của chúng trong 02 hồ Ba Mẫu và hồ Yên Sở. Hiện các nghiên cứu về tác động của các nhóm chất này đến cá chép (*Cyprinus carpio*) còn ít tuy nhiên nghiên cứu này cũng cho thấy nguy cơ tác động của các hợp chất này đến cá chép nước ngọt trong các hồ của Hà Nội là hiện hữu đáng cảnh báo do sự tích lũy của chúng trong nước, trong bùn, trong trầm tích kết quả này cũng đã được chỉ ra cho thấy các hợp chất này được phát hiện trong 29 con cá chép đực vịnh Las Vegas, Nevada ở dạng hợp chất dẫn xuất (Methyl triclosan) với nồng độ trung bình 596 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [129]. Khi phơi nhiễm các hợp chất này không chỉ cá chép đực mà ngay cả cá chép cái cũng bị gây rối loạn nội tiết sinh sản và làm tăng estrogen tiếp nhận. Tiếp xúc với TCS làm tăng tổng hợp và tiết estrogen tiếp nhận, có thể gây ra sự sản sinh protein lòng đỏ trứng ở cá chép cái của sông Hoàng Hà [130].

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã chuẩn hóa thành công phương pháp xác định các hợp chất gây rối loạn nội tiết (TCS, TCC, paraben và bisphenol) trong nước bằng kỹ thuật SPE kết hợp LC-MS/MS. Phương pháp đảm bảo độ thu hồi, tính lặp lại tốt, đạt độ nhạy và độ tin cậy cao với các thông số kỹ thuật chính: TCS và TCC: MDL 0,07 ng/mL, MQL 0,2 ng/mL; độ thu hồi (Re) 89,4–96,5%; RSD < 10%. Parabens (MeP, PrP, iPrP, BuP, BzP, HeP): MDL 0,05–0,28 ng/mL, MQL 0,15–0,84 ng/mL; Re 83,1–89,5%; RSD 1,4–4,7%. Bisphenols (BPA, BPF): MDL 1,2 ng/mL, MQL 3,6 ng/mL; Re 84,0–91,6%; RSD < 3,5%.

Phương pháp chuẩn hóa đã được áp dụng để khảo sát các mẫu nước mặt tại Hà Nội với kết quả như sau: Nước sông Tô Lịch nồng độ cao nhất đối với TCS (219,0 ng/mL), TCC (121,3 ng/mL), paraben (3,39 ng/mL) và bisphenol (3,37 ng/mL). Nước hồ nồng độ thấp hơn với TCS đạt 237 ng/mL, TCC 95,97 ng/mL, paraben 1,32 ng/mL và bisphenol 0,26 ng/mL. Nước bể bơi nồng độ TCS (19,4 ng/mL) và TCC (10,48 ng/mL) tuy nhiên paraben (15,4 ng/mL) cao đáng kể so với nồng độ của hợp chất còn lại trong mẫu nước hồ và nước sông.

Nghiên cứu đã đánh giá rủi ro của các hợp chất đối với tảo xanh (*Green algae*), giáp xác (*Daphnia magna*), và cá chép (*Cyprinus carpio*) trong các nguồn nước tại Hà Nội: TCS có nguy cơ gây tác động lớn tới sinh thái tại cả 4 hồ (Thiên Quang, Ba Mẫu, Hồ Tây, Yên Sở) với RQ từ 4,90 đến 7,46 ($RQ > 1$), TCC, Paraben và Bisphenol hầu hết có giá trị $RQ < 1$ trong nước hồ, cho thấy nguy cơ thấp. Nước sông có nguy cơ bị tác động từ 02 hợp chất MeP với $RQ = 6,91$ và PrP với $RQ = 1,34$.

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:

1. 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.
2. 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

Những đóng góp của nghiên cứu đã cung cấp thêm hiểu biết mới về phát triển phương pháp phân tích hiện đại, bước đầu đánh giá mức độ ô nhiễm và rủi ro do các chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong môi trường. Đây là cơ sở khoa học đáng tin cậy, góp phần vào việc bảo vệ môi trường, hướng đến mục tiêu phát triển kinh tế - xã hội bền vững.

1. Nghiên cứu đã cung cấp các phương pháp phân tích phù hợp 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.
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 nước hồ, nước sông, nước bể bơi 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 nước hồ, nước sông tại nội đô Hà Nội và là cơ sở khoa học quan trọng để tiến hành các nghiên cứu chuyên sâu trong tương lai.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN 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*, 19, 179. 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*. Tạp chí 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. Bài báo đăng trong Hội nghị 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. Hội thảo trong nước, NCS là tác giả đứng tên đầu.
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: Natural Sciences and Technology*. Vol. 41, No. 4, 74-83. Tạp chí được Hội đồng Giáo sư Nhà nước tính 1,0 điểm từ năm 2025, NCS là tác đồng tác giả.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cobo-Golpe, M., và c.s., Assessment of direct analysis in real time accurate mass spectrometry for the determination of triclosan in complex matrices. *Anal Bioanal Chem*, 2021. 413(25): p. 6355-6364.
2. Amigun Taiwo, A., và c.s., Occurrence, effects, detection, and photodegradation of triclosan and triclocarban in the environment: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2022. 104(1): p. 1-19.
3. Yin, Y., và c.s., Degradation of triclosan in the water environment by microorganisms: A Review. *Microorganisms*, 2022, 10, 1713.
4. Błędzka, D., Gromadzińska, J., Wąsowicz, W., Parabens From environmental studies to human health. *Environment International*, 2014. 67: p. 27-42.
5. Lincho, J., Martins, R.C., Gomes, J., Paraben Compounds—Part I: An overview of their characteristics, detection, and impacts. *Applied Sciences*, 2021. 11(5): p. 2307-2344.
6. Vasiljevic, T., Harner, T., Bisphenol A and its analogues in outdoor and indoor air: Properties, sources and global levels. *Science of The Total Environment*, 2021. 789: p. 148013.
7. Xiang, Y., và c.s., A review of distribution and risk of pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021. 213: p. 112044.
8. Tappert, L., và c.s., Bisphenol A in surface waters in Germany: Part I. Reassessment of sources and emissions pathways for flow EQ modeling. *Integrated environmental assessment and management*, 2023. 20 211–225.
9. Shi, Y., và c.s., Analysis of triclosan and triclocarban in human nails using isotopic dilution liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 2013. 934: p. 97-101.
10. Czarczyńska-Goślińska, B., và c.s., Determination of bisphenols and parabens in breast milk and dietary risk assessment for Polish breastfed infants. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021. 98: p. 103839.
11. Wei, F., và c.s., Parabens as chemicals of emerging concern in the environment and humans: A review. *Science of The Total Environment*, 2021. 778: p. 146150.
12. Long, F., và c.s., Contamination characterization, toxicological properties, and health risk assessment of bisphenols in multiple media: Current research status and future perspectives. *Toxics*, 2025, 13(2), 109
13. Jagini, S., và c.s., Emerging contaminant (triclosan) identification and its treatment: a review. *SN Applied Sciences*, 2019. 1(6): p. 640.
14. Cục Quản lý Dược, Cập nhật quy định về các chất dùng trong mỹ phẩm. Công văn số 6577/QLD-MP 2015.

15. Halden, R.U., On the need and speed of regulating triclosan and triclocarban in the United States. *Environmental Science & Technology*, 2014. 48(7): p. 3603-3611.
16. Haman, C., và c.s., Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. *Water Research*, 2015. 68: p. 1-11.
17. Canosa, P., và c.s., Optimisation of a solid-phase microextraction method for the determination of parabens in water samples at the low ng per litre level. *Journal of Chromatography A*, 2006. 1124(1): p. 3-10.
18. Delfosse, V., và c.s., Structural and mechanistic insights into bisphenols action provide guidelines for risk assessment and discovery of bisphenol A substitutes. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2012. 109(37): p. 14930-5.
19. Wang, L., và c.s., Widespread occurrence and distribution of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and its derivatives in human urine from the United States and China. *Environmental Science & Technology*, 2012. 46(23): p. 12968-12976.
20. Huang, Y.Q., và c.s., Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. *Environment International*, 2012. 42: p. 91-99.
21. Moreman, J., và c.s., Acute toxicity, teratogenic, and estrogenic effects of bisphenol A and its alternative replacements bisphenol S, bisphenol F, and bisphenol AF in Zebrafish Embryo-Larvae. *Environmental Science & Technology*, 2017. 51(21): p. 12796-12805.
22. Yueh, M.F., Tukey, R.H., Triclosan: A widespread environmental toxicant with many biological effects. *Annu Rev Pharmacol Toxicol*, 2016. 56: p. 251-72.
23. Dhillon, và c.s. Triclosan: Current status, occurrence, environmental risks and bioaccumulation potential. 2015. 12, 5657-5684.
24. SCCS, SCIENTIFIC ADVICE ON the safety of triclocarban and triclosan as substances with potential endocrine disrupting properties in cosmetic products. 2022.
25. Tan, J., và c.s., Human exposure and health risk assessment of an increasingly used antibacterial alternative in personal care products: Chloroxylenol. *Science of The Total Environment*, 2021. 786: p. 147524.
26. Mitra, P., và c.s., An overview of endocrine disrupting chemical paraben and search for an alternative – A review. *Proceedings of the Zoological Society*, 2021. 74.
27. Andersen, Final amended report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, isopropylparaben, butylparaben, isobutylparaben, and benzylparaben as used in cosmetic products. *International Journal of Toxicology*, 2008. 27: p. 1-82.

28. Karalius, V.P., và c.s., Bisphenol A (BPA) found in humans and water in three geographic regions with distinctly different levels of economic development. *Environmental Health Insights*, 2014. 8.
29. Lin, Z., và c.s., A study on environmental bisphenol A pollution in plastics industry areas. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2017. 228(3): p. 98.
30. Wen-Tien Tsai, Survey on the environmental risks of bisphenol A and its relevant regulations in Taiwan: An environmental endocrine-disrupting chemical of increasing concern. *Toxics*, 2023. 11(9): p. 722-735.
31. Hahladakis, J., Lacovidou, E., Gerasimidou, S., An overview on the occurrence, fate and human risks of Bisphenol-A (BPA) present in plastic materials, components and products (MCPs). *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2022. 19.
32. Manzoor, M.F., và c.s., An insight into bisphenol A, food exposure and its adverse effects on health: A review. *Front Nutr*, 2022. 9: p. 1047827.
33. Cheng, Z., và c.s., Effects of the presence of triclocarban on the degradation and migration of co-occurring pesticides in soil. *Environmental Pollution*, 2022. 310: p. 119840.
34. Wang, Y., và c.s., The fate of triclocarban in activated sludge and its influence on biological wastewater treatment system. *Journal of Environmental Management*, 2020. 276: p. 111237.
35. Montaseri, H., Forbes, P.B.C., A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016. 85: p. 221-231.
36. Saeid Nazemi, Fatemeh Davardost, Goli, S., Concentration of chemical contaminants in shahroud swimming pools. *Shahroud Journal of Medical Sciences*, 2019. 4(2).
37. Tran, T.M., và c.s., Characterization of triclosan and triclocarban in indoor dust from home micro-environments in Vietnam and relevance of non-dietary exposure. *Science of The Total Environment*, 2020. 732: p. 139326.
38. Labat, L., và c.s., Comparison of high-performance liquid chromatography and capillary zone electrophoresis for the determination of parabens in a cosmetic product. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2000. 23(4): p. 763-769.
39. Pereira, A.R., Simões, M., Gomes, I.B., Parabens as environmental contaminants of aquatic systems affecting water quality and microbial dynamics. *Science of The Total Environment*, 2023. 905: p. 167332.
40. Li, Y., và c.s., Occurrence, distribution, and health risk assessment of 20 personal care products in indoor and outdoor swimming pools. *Chemosphere*, 2020. 254: p. 126872.
41. Li, W., và c.s., Occurrence and human exposure of parabens and their chlorinated derivatives in swimming pools. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015. 22(22): p. 17987-17997.

42. Feng, J., và c.s., Parabens and their metabolite in surface water and sediment from the Yellow River and the Huai River in Henan Province: Spatial distribution, seasonal variation and risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019. 172: p. 480-487.
43. Choi, S., và c.s., Removal efficiency of organic micropollutants in successive wastewater treatment steps in a full-scale wastewater treatment plant: Bench-scale application of tertiary treatment processes to improve removal of organic micropollutants persisting after secondary treatment. *Chemosphere*, 2022. 288: p. 132629.
44. Mpayipheli, N., và c.s., Paraben residues in wastewater and surface water: a case study of KwaZulu Natal and Gauteng provinces (South Africa) during the COVID-19 pandemic. *Frontiers in Environmental Science*, 2024. 12: p. 1-14.
45. Le, T., và c.s., A survey of parabens in aquatic environments in Hanoi, Vietnam and its implications for human exposure and ecological risk. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022. 29.
46. Karthikraj, R., và c.s., Occurrence and fate of parabens and their metabolites in five sewage treatment plants in India. *Science of The Total Environment*, 2017. 593-594: p. 592-598.
47. Liao, C., Chen, L., Occurrence of parabens in foodstuffs from China and its implications for human dietary exposure. *Environment international*, 2013. 57-58C: p. 68-74.
48. Soni, M.G., Carabin, I.G., Burdock, G.A., Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). *Food and Chemical Toxicology*, 2005. 43(7): p. 985-1015.
49. Yamamoto, H., và c.s., Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach. *Science of The Total Environment*, 2011. 410-411: p. 102-111.
50. Jin, H., Zhu, L., Occurrence and partitioning of bisphenol analogues in water and sediment from Liaohe River Basin and Taihu Lake, China. *Water Research*, 2016. 103: p. 343-351.
51. Zhao, X., và c.s., Occurrence, distribution, bioaccumulation, and ecological risk of bisphenol analogues, parabens and their metabolites in the Pearl River Estuary, South China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019. 180: p. 43-52.
52. de Araujo, F., và c.s., Development and validation of an analytical method for detection and quantification of benzophenone, bisphenol A, diethyl phthalate and 4-nonylphenol by UPLC-MS/MS in surface water. *PeerJ Analytical Chemistry*, 2020. 2: p. e7.
53. Zhao Xia, và c.s., Spatial and temporal distributions of bisphenol analogues in water and sediment from the Lanzhou section of the Yellow River, China. *Arabian Journal of Geosciences*, 2020. 13(21): p. 1115.

54. Healy, B.F., và c.s., Bisphenol A exposure pathways in early childhood: Reviewing the need for improved risk assessment models. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 2015. 25(6): p. 544-56.
55. Le, M.T., Dang, T.L., Vu, D.N., Nguyen, T.N., Duong, H.A., Tran, M.T., Determination of bisphenol in indoor dust samples by liquid chromatography in combination with quadrupole mass spectrometry (LC-MS/MS). *Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, 2022. 38.
56. Lee, S., và c.s., Emission of bisphenol analogues including bisphenol A and bisphenol F from wastewater treatment plants in Korea. *Chemosphere*, 2015. 119: p. 1000-1006.
57. Lê Thị Hường, và c.s., Xác định bisphenol a trong nước, đất bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Nông nghiệp Việt Nam*, 2021. 08(129): p. 111-118.
58. Gee, R.H., và c.s., Oestrogenic and androgenic activity of triclosan in breast cancer cells. *J Appl Toxicol*, 2008. 28(1): p. 78-91.
59. Crofton, K.M., và c.s., Short-term in vivo exposure to the water contaminant triclosan: Evidence for disruption of thyroxine. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2007. 24(2): p. 194-197.
60. Hinthner, A., và c.s., Effects of triclocarban, triclosan, and methyl triclosan on thyroid hormone action and stress in frog and mammalian culture systems. *Environmental Science & Technology*, 2011. 45(12): p. 5395-5402.
61. Weatherly, L.M., Gosse, J.A., Triclosan exposure, transformation, and human health effects. *J. Toxicol. Environ. Health B Crit. Rev.*, 2017. 20(8): p. 447-469.
62. Schebb, N., và c.s., Investigation of Human Exposure to Triclocarban after Showering and Preliminary Evaluation of Its Biological Effects. *Environmental science & technology*, 2011. 45: p. 3109-15.
63. Monique M. Perron, K.T.H., Mark G, Cantwell, Robert M, Burgess, Margurete C, Pelletier Effects of triclosan on marine benthic and epobenthic organisms. *Environ. Toxicol. Chem*, 2012. 31.
64. Riva, C., Cristoni, S., Binelli, A., Effects of triclosan in the freshwater mussel *Dreissena polymorpha*: A proteomic investigation. *Aquatic Toxicology*, 2012. 118-119: p. 62-71.
65. CDC, Antibiotic resistance threats in the united states. 2019: Centers for Disease Control and Prevention.
66. European Commission, Triclocarban For other uses than as a preservative. Scientific committee on consumer products 2005. SCCP/0851/04.
67. Hui-Ting, Z., Ding, E.M.C., Ding, W.H., Determination of parabens in human urine by optimal ultrasound-assisted emulsification microextraction and on-line acetylation gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 2017. 1058: p. 14-18.

68. Barr, L., và c.s., Measurement of paraben concentrations in human breast tissue at serial locations across the breast from axilla to sternum *Journal of Applied Toxicology* 2012. 32: p. 219–232.
69. Mark G Kirchhof 1, G.C.d.G., The health controversies of parabens. *Skin Therapy Lett*, 2013. 18(2): p. 5-7.
70. Xiaoyun Ye, John, A.M.B., Reidy, A., Larry L. Needham, Antonia, M., Calafat, parabens as urinary biomarkers of exposure in humans. *Environmental Health Perspectives*, 2006. 114: p. 1843 - 1846.
71. Bazin, I., và c.s., Hydroxy benzoate preservatives (parabens) in the environment: Data for environmental toxicity assessment. *Environmental Pollution*, 2009. 16: p. 245–257.
72. Handa, O., và c.s., Methylparaben potentiates UV-induced damage of skin keratinocytes. *Toxicology*, 2006. 227(1): p. 62-72.
73. Ishiwatari, S., và c.s., Effects of methyl paraben on skin keratinocytes. *Journal of Applied Toxicology*, 2007. 27: p. 1-9.
74. Careghini, A., và c.s., Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015. 22(8): p. 5711-5741.
75. Usman, A., Ikhlas, S., Ahmad, M., Occurrence, toxicity and endocrine disrupting potential of Bisphenol-B and Bisphenol-F: A mini-review. *Toxicology Letters*, 2019. 312: p. 222-227.
76. Liao, C., và c.s., Occurrence of eight bisphenol analogues in indoor dust from the United States and several Asian countries: implications for human exposure. *Environ. Sci. Technol.*, 2012. 46(16): p. 9138-9145.
77. Liao, C., High levels of bisphenol A in paper currencies from several countries, and implications for dermal exposure. *Environ. Sci. Technol.*, 2011. 45: p. 6761-8.
78. Metz, C.M., Bisphenol A: Understanding the Controversy. *Workplace Health Saf*, 2016. 64(1): p. 28-36; quiz 37.
79. Ramakrishna MG , và c.s., Bisphenol A-an Overview on its Effect on Health and Environment. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2022. 12(1): p. 105-119.
80. Krieter, D.H., et al., Bisphenol A in chronic kidney disease. *Artif Organs*, 2013. 37(3): p. 283-90.
81. SCCP, Opinion on Triclocarban For other uses than as a preservative. 2005: SCIENTIFIC COMMITTEE ON CONSUMER PRODUCTS.
82. Canada, H., Guidelines for the Safety Assessment of Novel Foods. 2006: Health Products and Food Branch.
83. Food and Drug Administration, Safety Assessment of Parabens as Used in Cosmetics. 2017.

84. Cosmetics Sectional Committee, Indian Standard - Classification of Cosmetic Raw Materials and Adjuncts. Vol. (Part 2). 2017.
85. EU, Opinion on the safety of the use of bisphenol A in medical devices Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, 2015.
86. Dueñas-Moreno, J., và c.s., Worldwide risk assessment of phthalates and bisphenol A in humans: The need for updating guidelines. *Environment International*, 2023. 181: p. 108294.
87. Yinan Wang, và c.s., Determination of triclocarban, triclosan and methyl-triclosan in environmental water by silicon dioxide/polystyrene composite microspheres solid phase extraction combined with HPLC-ESI-MS. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 2013. 1(2): p. 13-17.
88. Quan Cam Thuy, và c.s., Determination of seven parabens in surface water samples by UHPLC-MS / MS and solid-phase extraction. *Vietnam J. Chem*, 2022. 60(6): p. 738-743.
89. Madikizela., M.L., và c.s., Determination of triclosan and ketoprofen in river water and wastewater by solid phase extraction and high performance liquid chromatography. *S. Afr. J. Chem*, 2014(67): p. 143–150.
90. Liyun, Y., Xiaodong, D., Study on detection methods for triclosan in environmental samples. *International Journal of Chemical Studies* 2016. 4(6): p. 01-04.
91. Xiao, Q., và c.s., Parabens, triclosan, and triclocarban in aquatic products from Shenzhen, China and the relative health risk. *Chemosphere*, 2024. 367: p. 143652.
92. Bojke, A., và c.s., Determination of bisphenol A (BPA) in the port of gdynia waters using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). *Water*, 2023, 15(16), 2958
93. Bian, L., và c.s., Determination of bisphenols, triclosan, and parabens in bottled water by solid-phase microextraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry and assessment of the associated health risk. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2023. 123: p. 105548.
94. Wang, Y., và c.s., Determination of triclocarban, triclosan and methyl-triclosan in environmental water by silicon dioxide/polystyrene composite microspheres solid phase extraction combined with HPLC-ESI-MS. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 2013. 01: p. 13-17.
95. Guo, J.-H., và c.s., Determination of triclosan, triclocarban and methyl-triclosan in aqueous samples by dispersive liquid–liquid microextraction combined with rapid liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2009. 1216(15): p. 3038-3043.
96. González-Mariño, I., và c.s., Simultaneous determination of parabens, triclosan and triclocarban in water by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2009. 23(12): p. 1756-1766.

97. Baranowska, I., Bajkacz, S., Jaworek, K., Reverse-phase HPLC method for the simultaneous analysis of triclosan and triclocarban in surface waters. *Water Science & Technology: Water Supply*, 2010. 10 (2): 173–180..
98. Turull, M., và c.s., Analytical upgrade of a methodology based on UHPLC-MS/MS for the analysis of endocrine disrupting compounds in greywater. *Water Emerging Contaminants & Nanoplastics*, 2023. 2: p. 17.
99. Wu, J.L., Liu, J., Cai, Z., Determination of triclosan metabolites by using in-source fragmentation from high-performance liquid chromatography/negative atmospheric pressure chemical ionization ion trap mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2010. 24(13): p. 1828-34.
100. Bier, D., Hartmann, R., Holschbach, M., Collision-induced dissociation studies of caffeine in positive electrospray ionisation mass spectrometry using six deuterated isotopomers and one N1-ethylated homologue. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2013. 27(8): p. 885-895.
101. Dejmekova, H., và c.s., Voltammetric and LC-MS/MS method for the determination of triclosan - A comparative study, validation and simultaneous application. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014. 9(1): p. 139-147.
102. AOAC Official Methods of Analysis, Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. Vol. Appendix F, p. 2. 2016.
103. Trần Mạnh Trí, Từ Bình Minh, and Hoàng Quốc Anh, Kỹ thuật phân tích định lượng hợp chất hữu cơ trong môi trường. 2025, Hà Nội: Nhà xuất bản đại học quốc gia Hà Nội.
104. TCVN 6663-6:2018 Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 6: Hướng dẫn lấy mẫu nước sông và suối. 2018: Viện Tiêu chuẩn chất lượng Việt Nam. 37.
105. TCVN 6663-4:2020 - Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 4: Hướng dẫn lấy mẫu từ các hồ tự nhiên và hồ nhân tạo. 2020: Viện Tiêu chuẩn chất lượng Việt Nam. 37.
106. TCVN 6663-3:2016-Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 3: Bảo quản và xử lý mẫu nước. 2016: Viện Tiêu chuẩn chất lượng Việt Nam. 51.
107. Bolujoko, N.B., và c.s., Occurrence and human exposure assessment of parabens in water sources in Osun State, Nigeria. *Science of The Total Environment*, 2022. 814: p. 152448.
108. Aldous, E., Rockett, L., Johnson, I., Proposed EQS for water framework directive Annex VIII substances: triclosan. 2012: Water Framework Directive - United Kingdom Technical Advisory
109. Jiawei Zhang, và c.s., Coupled in silico toxicology models reveal equivalent ecological risks from BPA and its alternatives in Chinese surface waters. *Emerging Contaminants*, 2025. 13 (8): p. 671.
110. Chemical Abstracts Service Registry, Screening Assessment for the: Challenge Phenol, 4,4' -(1-methylethylidene)bis-(Bisphenol A) 2008: Environment Canada Health Canada.

111. Guesmi, A. Sleno, L., In vitro metabolism of triclosan studied by liquid chromatography-high-resolution tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2020. 412(2): p. 335-342.
112. Cheng, C.Y., Wang, Y.C., Ding, W.H., Determination of triclosan in aqueous samples using solid-phase extraction followed by on-line derivatization gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical sciences : the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 2011. 27: p. 197-202.
113. Canadian Environmental Protection Act, Federal Environmental Quality Guidelines Triclocarban 2024: Environment and Climate Change Canada.
114. Act, C.E.P., Federal Environmental Quality Guidelines Triclosan. 2017: Environment and Climate Change Canada.
115. Gopal, C.M., và c.s., Seasonal occurrence and risk assessment of pharmaceutical and personal care products in Bengaluru rivers and lakes, India. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021. 9(4): p. 105610.
116. Saha, S., và c.s., Occurrence of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in river water, ground water and agricultural soils of India. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2022. 19(11): p. 11459-11474.
117. Pintado-Herrera, G., M., và c.s., Determining the distribution of triclosan and methyl triclosan in estuarine settings. *Chemosphere*, 2014. 95, p. 478–485.
118. Gurpreet Singh Dhillon, và c.s., Triclosan: Current status, occurrence, environmental risks and bioaccumulation potential. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015. 12: p. 5657-5684.
119. Selvaraj, K.K., và c.s., GC–MS determination of bisphenol A and alkylphenol ethoxylates in river water from India and their ecotoxicological risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014. 99: p. 13-20.
120. Heemken, O.P., và c.s., The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea. *Chemosphere*, 2001. 45(3): p. 245-259.
121. Céspedes, R., và c.s., Distribution of endocrine disruptors in the Llobregat River basin (Catalonia, NE Spain). *Chemosphere*, 2005. 61(11): p. 1710-1719.
122. Zhou, X., và c.s., Assessment of water contamination and health risk of endocrine disrupting chemicals in outdoor and indoor swimming pools. *Science of the Total Environment*, 2019. 704: p. 135277.
123. Wang, W., Fate of parabens and their metabolites in two wastewater treatment plants in New York State, United States. *Environmental Science & Technology*, 2016. 50.
124. Zhao, J.L., và c.s., Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: From source to the receiving environment. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. 179(1): p. 215-222.
125. Chiao-Yin CHENG, Yu-Chen WANG, and Wang-Hsien DING, Determination of Triclosan in Aqueous Samples Using Solid-phase Extraction Followed by On-line Derivatization Gas Chromatography–Mass Spectrometry

126. Michel, M. and K. Pszczolinska, 2016, The QuEChERS Approach for the Determination of Pesticide Residues in Soil Samples: An Overview, J AOAC Int, 99(6):1403-1414
- 127 Elise Grignard, Silvia Lapenna Dr, Susanne Bremer, Weak estrogenic transcriptional activities of Bisphenol A and Bisphenol S, 2012 Toxicology in Vitro 26(5):727-31
- 128 Ebru Karpuzoglu, Steven D Holladay, Robert M Gogal, Parabens: Potential impact of Low-Affinity Estrogen receptor Binding chemicals on Human health, 2013, Journal of Toxicology and Environmental Health Part B 16(5):321-35
- 129 Thomas J. Leiker, Sonja R. Abney, Steven L. Goodbred, Michael R. Rosen , Identification of methyl triclosan and halogenated analogues in male common carp (*Cyprinus carpio*) from Las Vegas Bay and semipermeable membrane devices from Las Vegas Wash, Nevada, 2009, Volume 407, Issue 6, 2102-2114
- 130 Fan Wang, Xiangmeng Guo, Wanguang Chen , Yaowen Sun , Chaojie Fan Effects of triclosan on hormones and reproductive axis in female Yellow River carp (*Cyprinus carpio*): Potential mechanisms underlying estrogen effect, 2017, Volume 336, Pages 49-54

PHỤ LỤC 1

Hình ảnh trang thiết bị sử dụng trong luận án



Thiết bị LC/MS/MS 8040 Shimadzu



Cột sắc ký



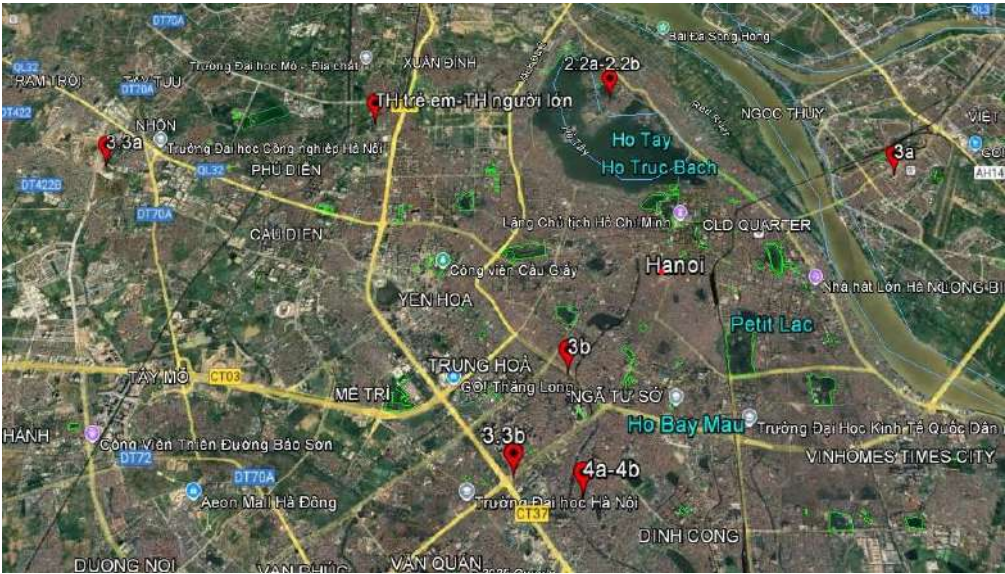
Cột chiết pha rắn SPE

Hệ thổi khí N₂

STT	Kỹ hiệu mẫu	Địa điểm	Vĩ độ	Kinh độ
1	HT - 1	Hồ Tây	21°04'21"N	105°48'52"E
2	HT – 2	Hồ Tây	21°04'05"N	105°48'43"E
3	HT – 3	Hồ Tây	21°03'47"N	105°48'36"E
4	HT – 4	Hồ Tây	21°03'54"N	105°48'38"E
5	HT – 5	Hồ Tây	21°03'29"N	105°48'31"E
6	HT – 6	Hồ Tây	21°03'35"N	105°49'36"E
7	HT – 7	Hồ Tây	21°03'40"N	105°49'40"E
8	HT – 8	Hồ Tây	21°02'37"N	105°49'51"E
9	HT – 9	Hồ Tây	21°02'32"N	105°49'37"E
10	HT - 10	Hồ Tây	21°03'25"N	105°49'26"E
11	HT - 11	Hồ Tây	21°03'30"N	105°49'30"E
12	HT - 12	Hồ Tây	21°02'41"N	105°49'00"E
13	HT - 13	Hồ Tây	21°03'42"N	105°49'47"E
14	HT - 14	Hồ Tây	21°03'22"N	105°49'19"E
15	HT - 15	Hồ Tây	21°02'34"N	105°49'45"E
16	HT - 16	Hồ Tây	21°02'37"N	105°49'58"E

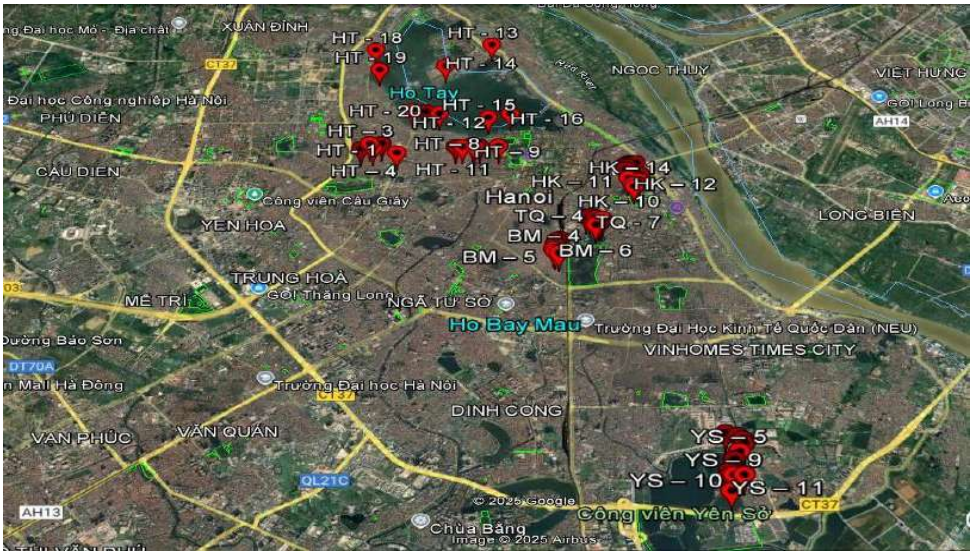
17	HT - 17	Hồ Tây	21°02'40"N	105°49'08"E
18	HT - 18	Hồ Tây	21°03'38"N	105°48'36"E
19	HT - 19	Hồ Tây	21°03'19"N	105°48'39"E
20	HT - 20	Hồ Tây	21°02'38"N	105°49'16"E
21	TQ - 1	Thiên Quang	21°01'09"N	105°50'42"E
22	TQ - 2	Thiên Quang	21°01'09"N	105°50'40"E
23	TQ - 3	Thiên Quang	21°01'08"N	105°50'45"E
24	TQ - 4	Thiên Quang	21°01'07"N	105°50'49"E
25	TQ - 5	Thiên Quang	21°01'04"N	105°50'48"E
26	TQ - 6	Thiên Quang	21°01'03"N	105°50'47"E
27	TQ - 7	Thiên Quang	21°01'02"N	105°50'45"E
28	BM - 1	Ba Mẫu	21°00'51"N	105°50'25"E
29	BM - 2	Ba Mẫu	21°00'50"N	105°50'23"E
30	BM - 3	Ba Mẫu	21°00'47"N	105°50'22"E
31	BM - 4	Ba Mẫu	21°00'43"N	105°50'21"E
32	BM - 5	Ba Mẫu	21°00'41"N	105°50'22"E
33	BM - 6	Ba Mẫu	21°00'40"N	105°50'24"E
34	YS - 1	Yên Sở	20°58'28"N	105°51'51"E
35	YS - 2	Yên Sở	20°58'30"N	105°51'45"E
36	YS - 3	Yên Sở	20°58'26"N	105°51'53"E
37	YS - 4	Yên Sở	20°58'23"N	105°51'54"E
38	YS - 5	Yên Sở	20°58'18"N	105°51'51"E
39	YS - 6	Yên Sở	20°58'13"N	105°51'48"E
40	YS - 7	Yên Sở	20°58'06"N	105°51'45"E
41	YS - 8	Yên Sở	20°58'03"N	105°51'45"E
42	YS - 9	Yên Sở	20°58'03"N	105°51'47"E
43	YS - 10	Yên Sở	20°58'03"N	105°51'52"E
44	YS - 11	Yên Sở	20°57'53"N	105°51'45"E

2. Sơ đồ vị trí lấy mẫu nước bề bơi



STT	Kí hiệu mẫu	Thời gian lấy mẫu	Địa điểm	Tọa độ
1	TH trẻ em	Ngày 1/7/2024	Bể bơi 4 mùa luxury dream pool – Phạm Văn Đồng, Cổ Nhuế 2, Bắc Từ Liêm, Hà Nội	21°03'12"N, 105°49'28"E
2	TH người lớn	Ngày 1/7/2024		
3	2.2a	Ngày 2/7/2024	Bể bơi 4 mùa – vô cực, Tầng 8 - Tòa THM 59 Xuân Diệu, Tây Hồ, Hà Nội	21°03'46"N, 105°49'28"E
	2.2b	Ngày 2/7/2024		
4	3a	Ngày 4/7/2024	Tòa nhà Premier, Ngõ 390, Nguyễn Văn Cừ, Long Biên	21°02'36"N, 105°00'31"E
5	3.3a	Ngày 5/7/2024	Hateco apollo Xuân Phương, Xuân Phương, Nam Từ Liêm, Hà Nội	21°02'57"N, 105°43'36"E
6	3b	Ngày 12/8/2024	Bể bơi Hà Nội Center Point, 27 Lê Văn Lương, Thanh Xuân, Hà Nội	21°00'31"N, 105°48'50"E
7	3.3b	Ngày 12/8/2024	Bể Đại Nam swimming pool, tòa riverside garden, 349 Vũ Tông Phan, Thanh Xuân, Hà Nội	20°59'31"N, 105°48'16"E
8	4a	Ngày 12/8/2024	Bể bốn mùa, tòa star tower 283 Khương Trung, Thanh Xuân, Hà Nội	20°59'20"N, 105°48'56"E

3. Sơ đồ vị trí lấy mẫu nước sông Tô Lịch



STT	Kí hiệu mẫu	Địa điểm	Tọa độ	Loại hình
1	TL – 1	Cầu Lũ, Định Công, Hoàng Mai, Hà Nội	20°58'05"N, 105°49'10"E	Nước thải sinh hoạt sông Tô Lịch
2	TL – 2	Cầu Hoàng Đạo Thành, Kim Giang, Thanh Xuân, Hà Nội.	20°58'06"N, 105°48'58"E	Nước thải sinh hoạt sông Tô Lịch
3	TL – 3	Cầu Kim Giang, Kim Giang, Thanh Xuân, HN	20°59'01"N, 105°48'47"E	Nước thải sinh hoạt sông Tô Lịch
4	TL – 4	Cầu Thượng Đình, Thượng Đình, Thanh Xuân, HN	20°59'04"N, 105°48'53"E	Nước thải sinh hoạt sông Tô Lịch
5	TL – 5	Cầu Cống Mộc, Thanh Xuân, HN	21°00'26"N, 105°48'55"E	Nước thải sinh hoạt sông Tô Lịch
6	TL – 6	Cầu Hòa Mộc, Trung Hòa, Cầu Giấy, HN	21°00'43"N, 105°48'30"E	Nước thải sinh hoạt sông Tô Lịch
7	TL – 7	Cầu 361, Cầu Giấy, HN	21°01'14"N, 105°48'04"E	Nước thải sinh hoạt sông Tô Lịch

8	TL – 8	Cầu Cót, Cầu Giấy, HN	21°01'24"N, 105°47'53"E	Nước thải sinh hoạt sông Tô Lịch
9	TL – 9	Cầu Giấy, Cầu Giấy, HN	21°01'51"N, 105°48'06"E	Nước thải sinh hoạt sông Tô Lịch
10	TL – 10	Cầu Dịch Vọng, Cầu Giấy, HN	21°02'08"N, 105°48'19"E	Nước thải sinh hoạt sông Tô Lịch
11	TL – 11	Cầu T11, Quan Hoa, Cầu Giấy, HN	21°02'36"N, 105°48'20"E	Nước thải sinh hoạt sông Tô Lịch



Vị trí lấy mẫu nước sông Tô Lịch TL1



Vị trí lấy mẫu nước sông Tô Lịch TL2



Vị trí lấy mẫu nước sông Tô Lịch TL3



Vị trí lấy mẫu nước sông Tô Lịch TL4



Vị trí lấy mẫu nước sông Tô Lịch TL5



Vị trí lấy mẫu nước sông Tô Lịch TL6



Vị trí lấy mẫu nước sông Tô Lịch TL7



Vị trí lấy mẫu nước sông Tô Lịch TL8



Vị trí lấy mẫu nước sông Tô Lịch TL9



Vị trí lấy mẫu nước sông Tô Lịch TL10



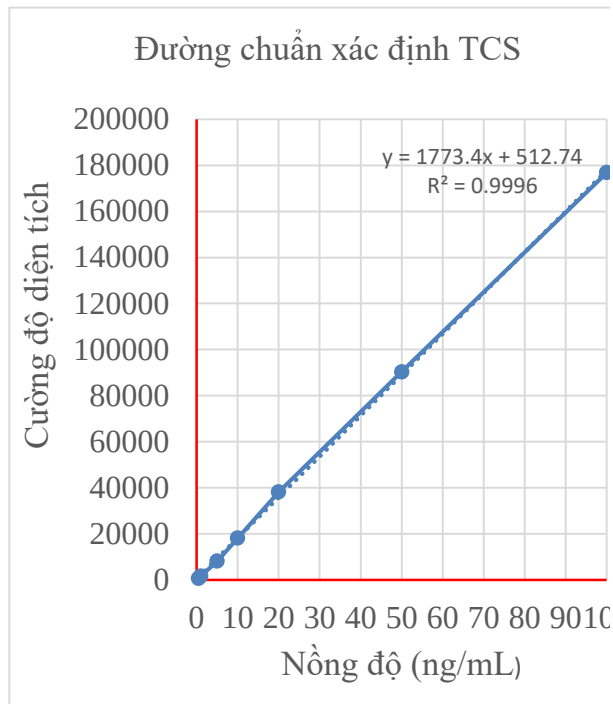
Vị trí lấy mẫu nước sông Tô Lịch TL11



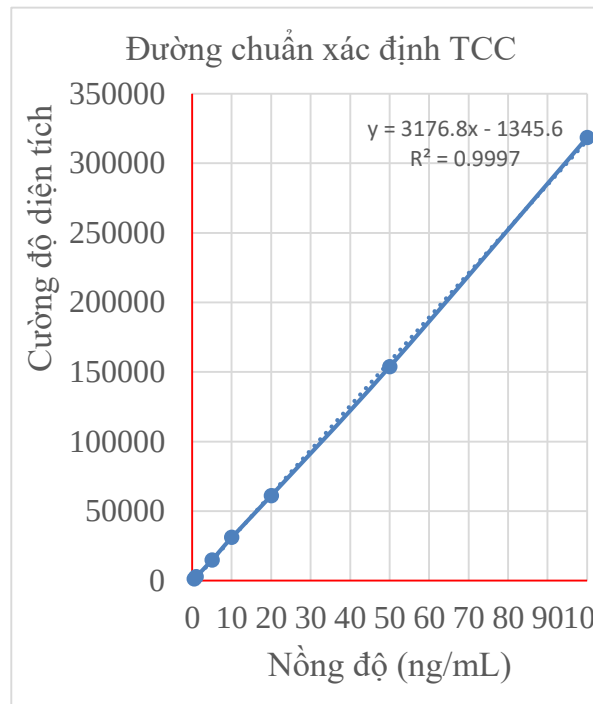
Cửa công thoát nước thải sinh hoạt

PHỤ LỤC 3: KẾT QUẢ

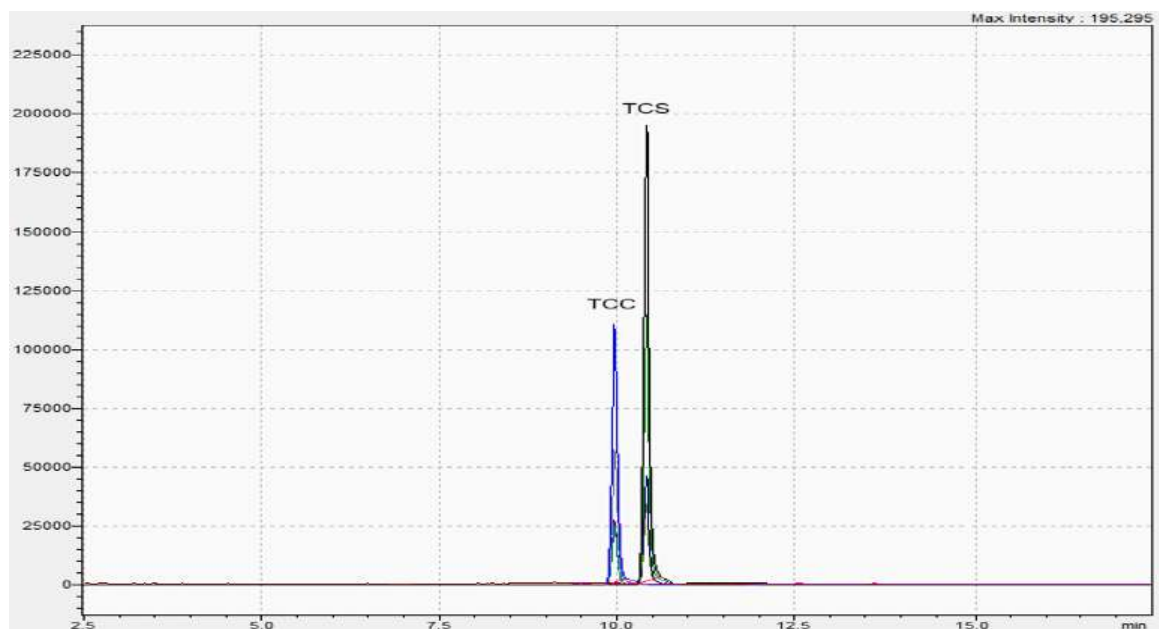
1. Kết quả TCS và TCC



Đường chuẩn triclosan

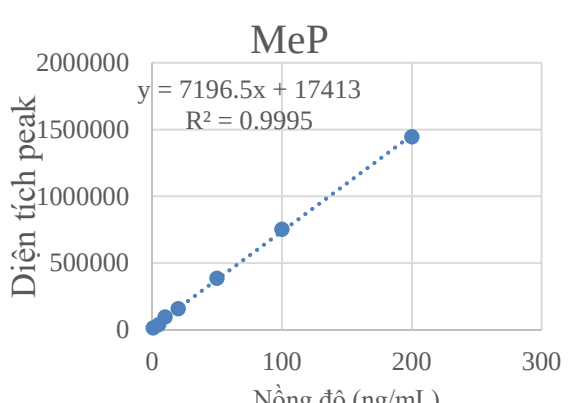
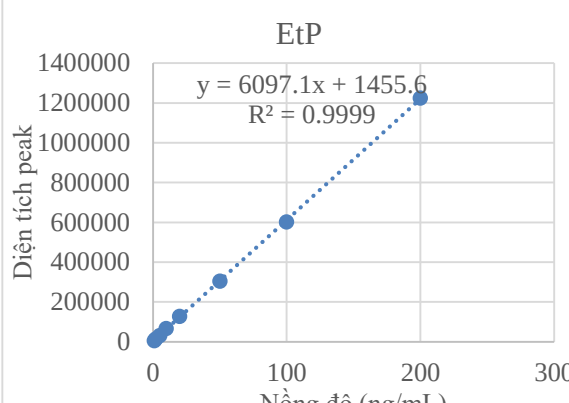
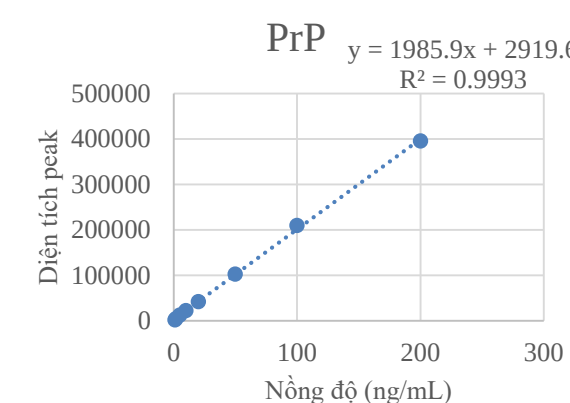
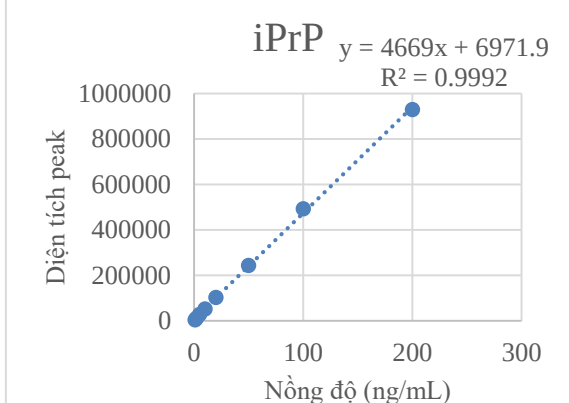
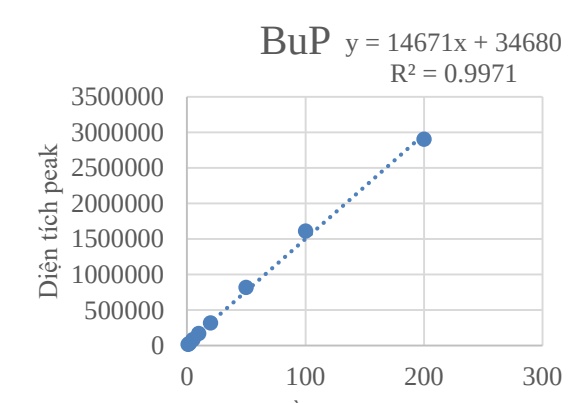
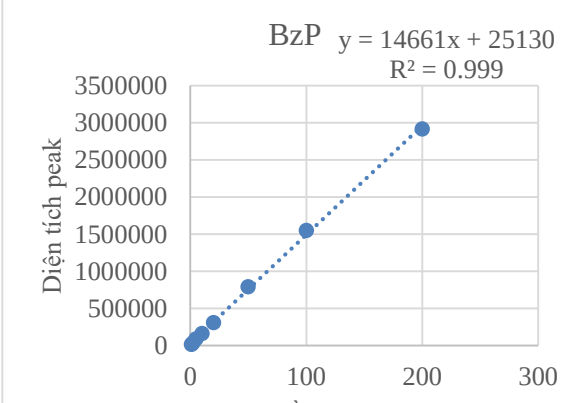


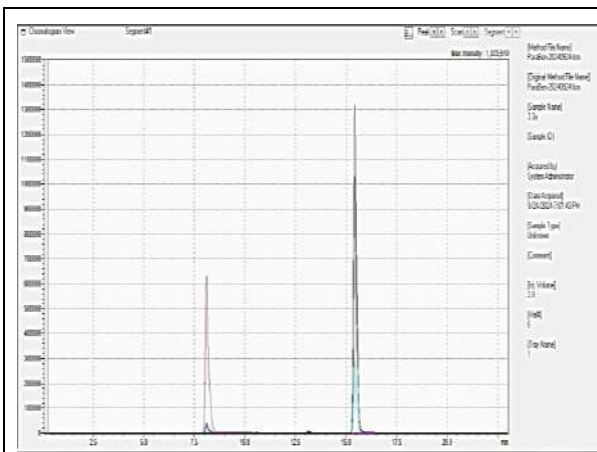
Đường chuẩn triclocarban



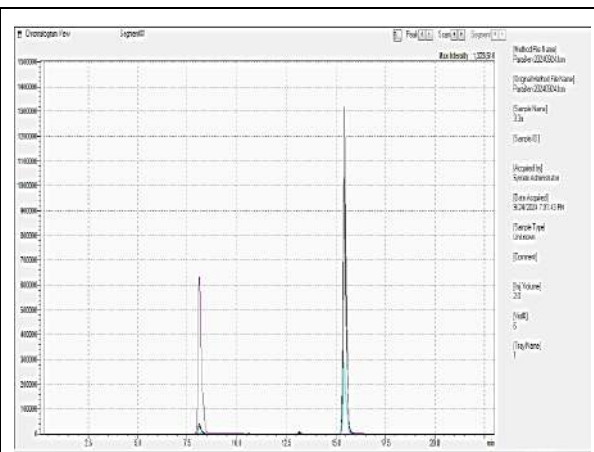
Sắc đồ phân tích TCS và TCC

2. Kết quả Paraben

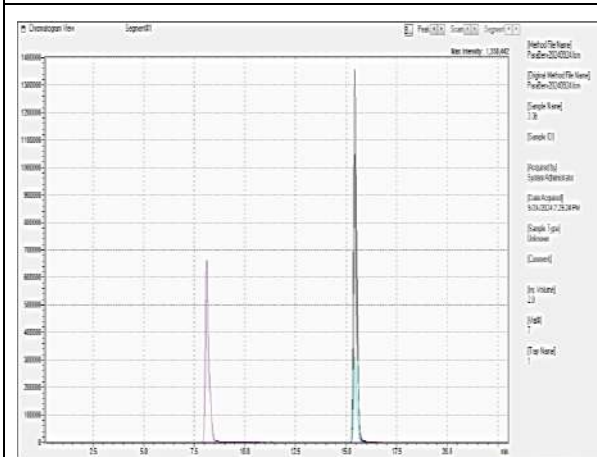
 MeP $y = 7196.5x + 17413$ $R^2 = 0.9995$	 EtP $y = 6097.1x + 1455.6$ $R^2 = 0.9999$
Đường chuẩn Methyparaben	Đường chuẩn Ethylparaben
 PrP $y = 1985.9x + 2919.6$ $R^2 = 0.9993$	 iPrP $y = 4669x + 6971.9$ $R^2 = 0.9992$
Đường chuẩn probylparaben	Đường chuẩn isopropylparaben
 BuP $y = 14671x + 34680$ $R^2 = 0.9971$	 BzP $y = 14661x + 25130$ $R^2 = 0.999$
Đường chuẩn butylparaben	Đường chuẩn bezylparaben



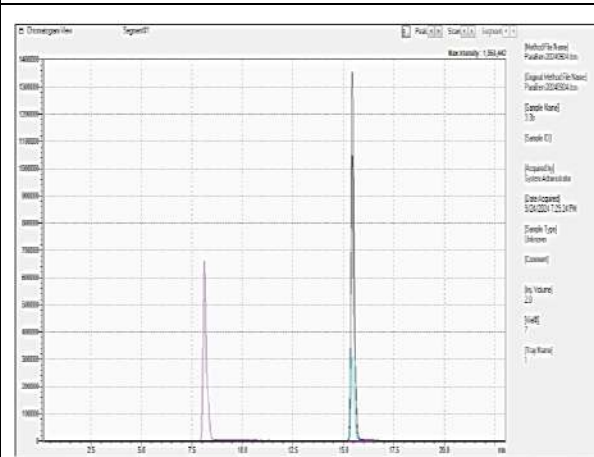
Sắc đồ phân tích paraben mẫu nước



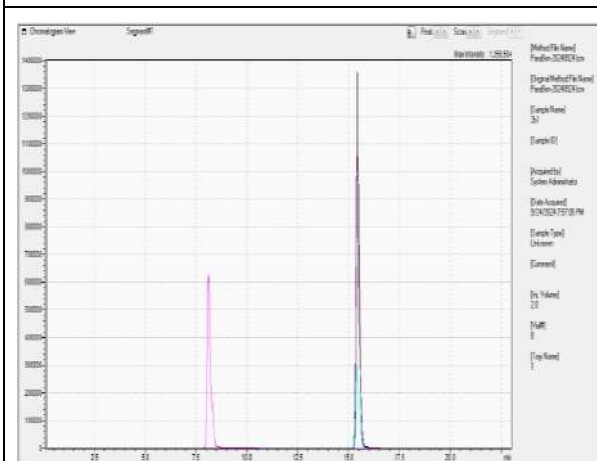
Sắc đồ phân tích paraben mẫu nước



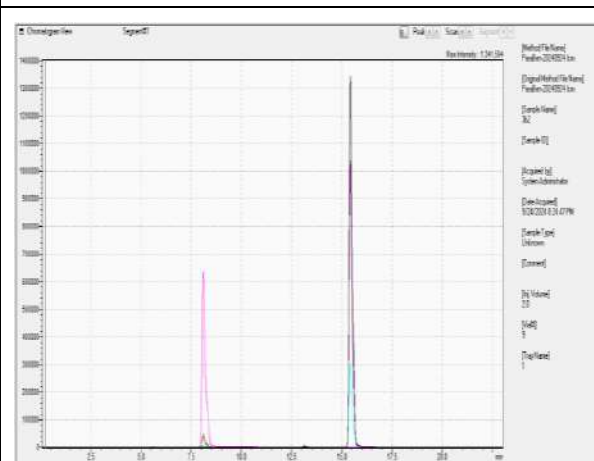
Sắc đồ phân tích paraben mẫu nước



Sắc đồ phân tích paraben mẫu nước

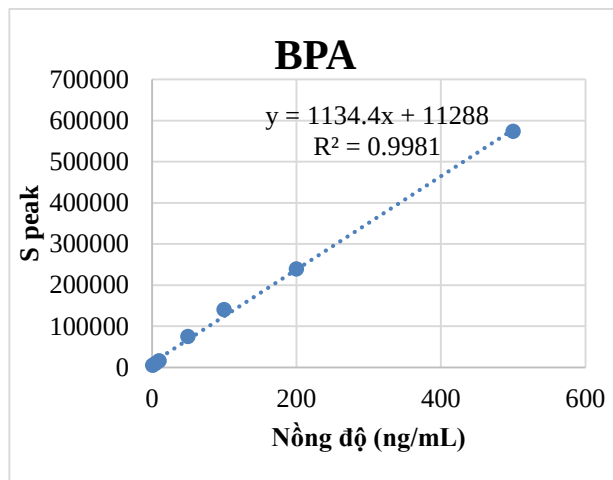


Sắc đồ phân tích paraben mẫu nước

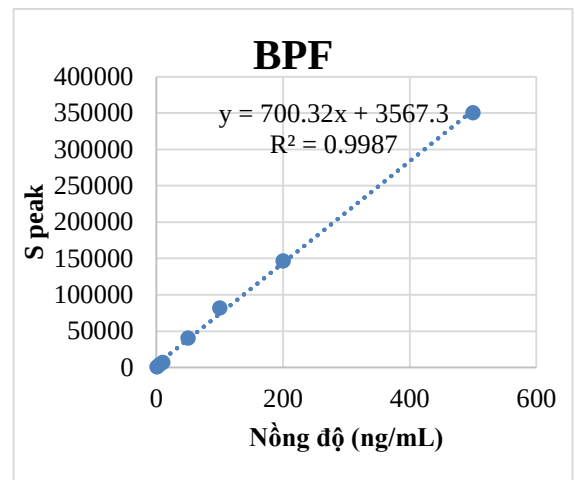


Sắc đồ phân tích paraben mẫu nước

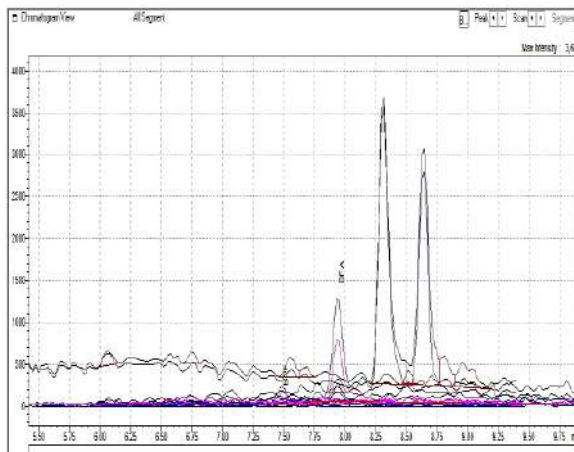
3. Kết quả bisphenol



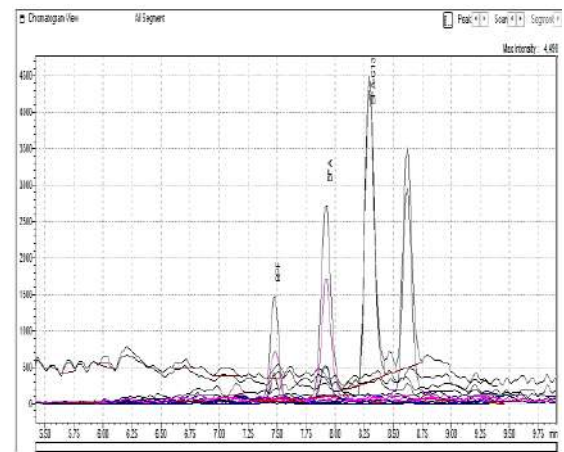
Đường chuẩn bisphenol A



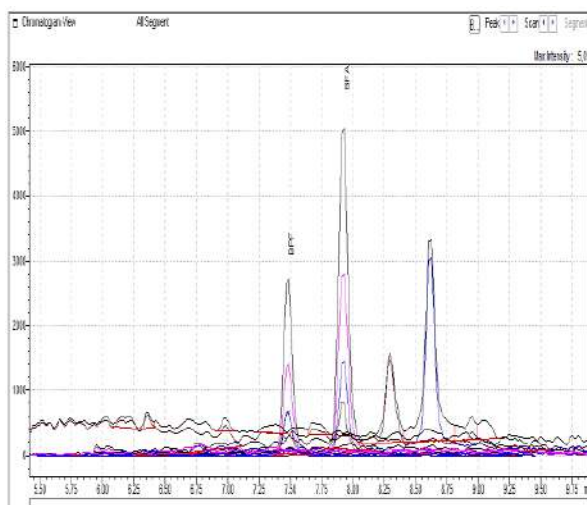
Đường chuẩn bisphenol F



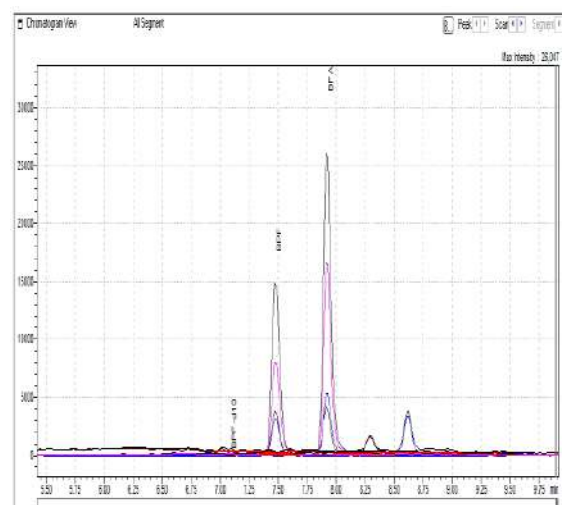
Sắc ký đồ đường chuẩn bisphenol 1ng/L



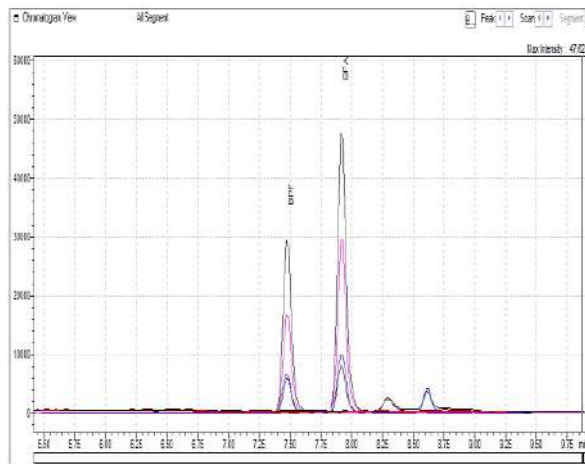
Sắc ký đồ đường chuẩn bisphenol 5ng/L



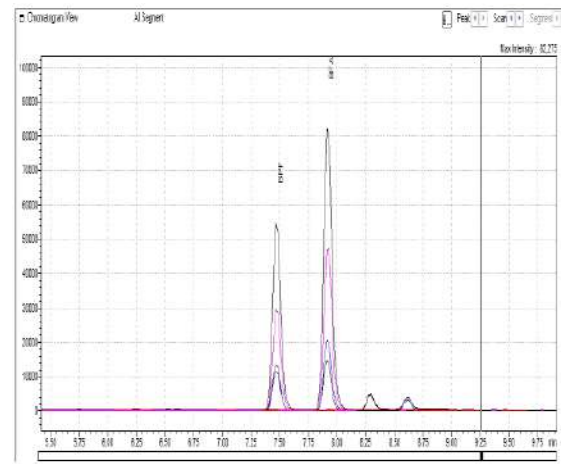
Sắc ký đồ đường chuẩn bisphenol 10ng/L



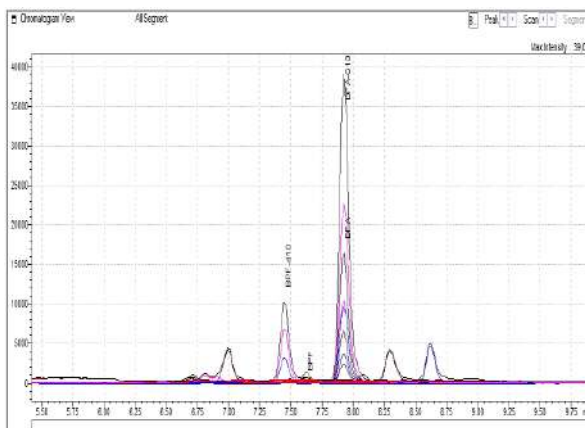
Sắc ký đồ đường chuẩn bisphenol 50ng/L



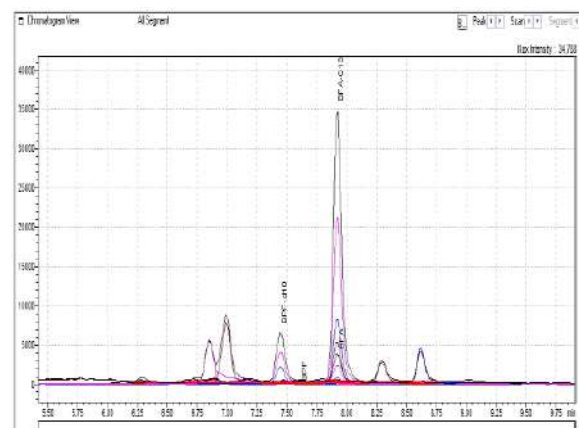
Sắc ký đồ đường chuẩn bisphenol 100ng/L



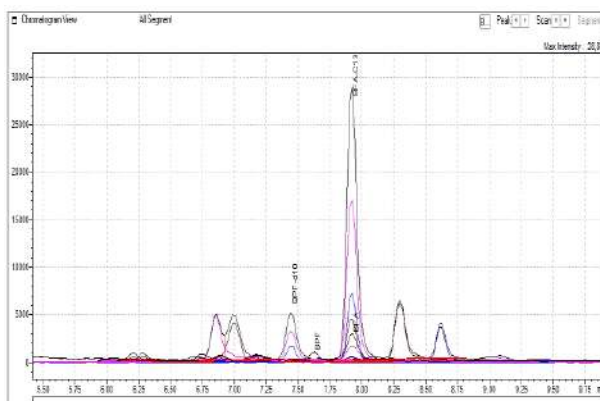
Sắc ký đồ đường chuẩn bisphenol 200ng/L



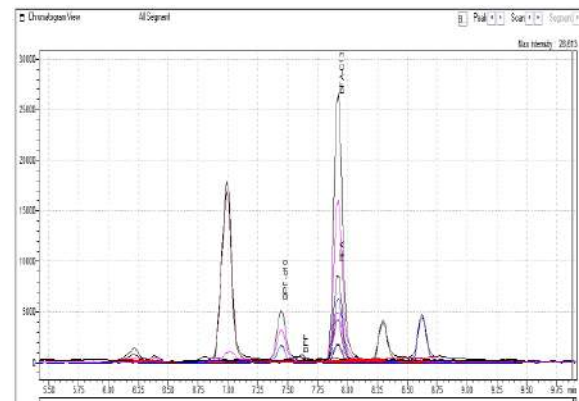
Sắc ký đồ mẫu nước TL1



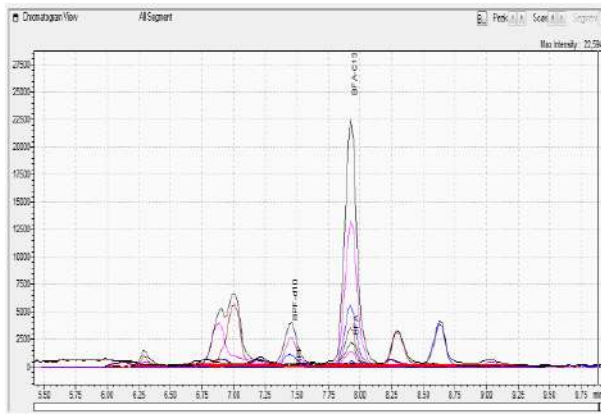
Sắc ký đồ mẫu nước TL2



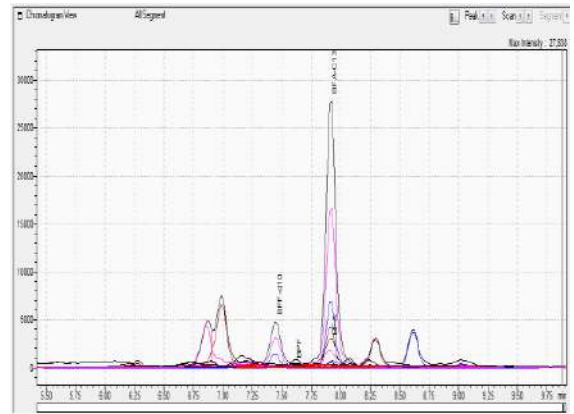
Sắc ký đồ mẫu nước TL3



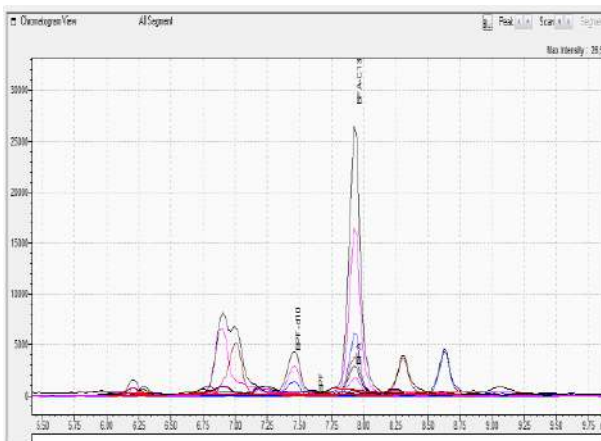
Sắc ký đồ mẫu nước TL4



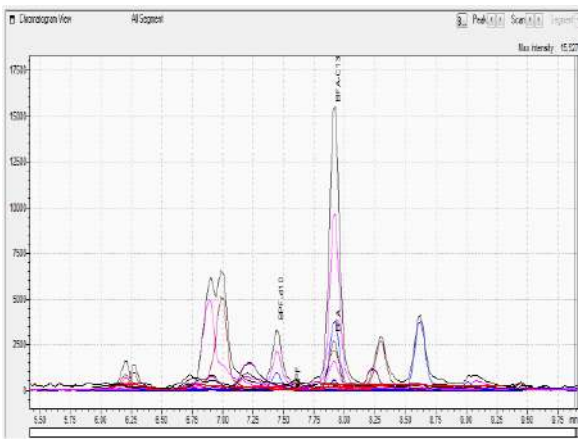
Sắc ký đồ mẫu nước TL5



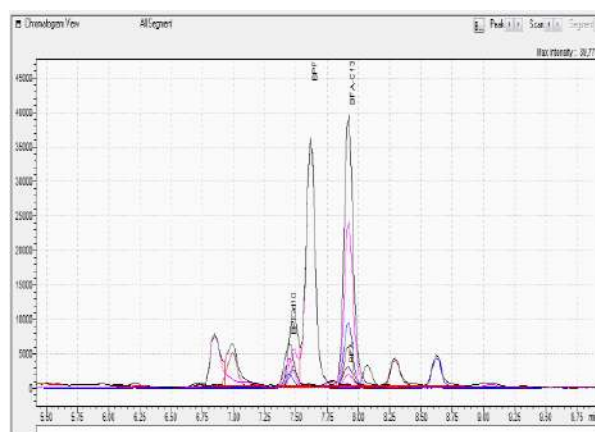
Sắc ký đồ mẫu nước TL6



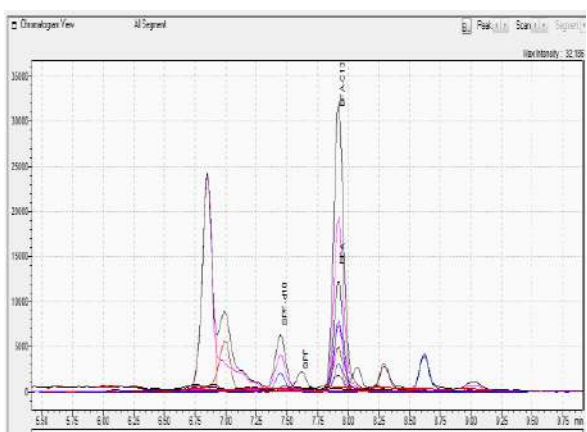
Sắc ký đồ mẫu nước TL7



Sắc ký đồ mẫu nước TL8



Sắc ký đồ mẫu nước TL9



Sắc ký đồ mẫu nước TL10

KẾT QUẢ PHÂN TÍCH MẪU NƯỚC BỂ BƠI

Tên mẫu	Vị trí lấy mẫu	MeP	EtP	PrP	iPrP	BuP	BzP	HeP	TCS	TCC	BPA	BPF
1.1a	VD-TX	593	4,07	3,15	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	14,1	10,10	0,01	0,06
1.1b	VD-TX	19,2	0,15	<MDL	4,26	<MDL	<MDL	<MDL	18,1	6,75	0,01	0,07
2.1a	TTG-CN	3380	22,8	12,32	0,42	<MDL	<MDL	<MDL	18,4	6,28	0,15	0,18
2.1b	TTG-CN	15400	103	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	17,1	8,00	0,54	0,57
2.2a	TTG-CN	6170	30,23	0,77	12,94	<MDL	<MDL	<MDL	18,5	10,48	0,16	0,21
2.2b	TTG-CN	44,74	0,31	32,19	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	16,6	6,77	MDL	MDL
3.1a	Primer-LB	22,93	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	16,8	8,92	MDL	MDL
3.2b	Primer-LB	14,29	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	16,2	8,92	MDL	MDL
4.1a	Legend 82-TX	6,84	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	13,5	9,36	MDL	MDL
4.2a	Legend 82-TX	9,93	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	14,1	6,74	MDL	MDL
TH lớn	TH-CN	1,1	<MDL	<MDL	2,33	<MDL	<MDL	<MDL	13,5	7,39	MDL	MDL
TH nhỏ	TH-CN	12,87	<MDL	<MDL	5,88	<MDL	<MDL	<MDL	17,6	8,72	MDL	MDL
2.3a	THM59-HT	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	15,4	8,72	MDL	MDL
2.3b	THM59-HT	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	16,7	8,23	MDL	MDL
3.3a	Hateco apollo -NTL	43,79	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	19,4	6,01	MDL	MDL
3.3b	tòa riverside garden-TX	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	15,0	9,73	MDL	MDL
3a	Premier-LB	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	16,1	7,16	MDL	MDL
3b	Center Point-TX	55,73	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	18,4	6,49	MDL	MDL
4a	tòa star tower -TX	42,01	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	14,9	5,76	MDL	MDL
4b	tòa star tower -TX	17,44	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	13,8	8,51	MDL	MDL

KẾT QUẢ PHÂN TÍCH MẪU NƯỚC SÔNG TÔ LỊCH

Mẫu	MeP	EtP	PrP	iPrP	BuP	BzP	HeP	BPA	BPF	TCS	TCC
TL1	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,14	0,54	197,0	57,3
TL2	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,06	0,12	167,5	52,1
TL3	3,39	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,13	0,12	219,0	77,9
TL4	2,47	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,08	0,27	135,9	121,3
TL5	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,01	0,08	53,8	94,6
TL6	0,78	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,11	0,11	175,4	42,4
TL7	3,4	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,03	0,11	146,5	51,6
TL8	2,88	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,04	0,09	199,1	96,5
TL9	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	3,73	0,12	193,3	53,0
TL10	1,77	<MDL	<MDL	0,44	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	0,41	133,2	98,8
TL11	<MDL	<MDL	<MDL	1,18	<MDL	<MDL	<MDL	1,51	0,12	189,4	86,2

KẾT QUẢ PHÂN TÍCH BISPHENOL TRONG MẪU NƯỚC Ở SÔNG TÔ LỊCH

Ký hiệu mẫu	BPA (ng/L)	BPF (ng/L)	Tổng BPs (ng/L)
TL-1	0,14	0,54	0,68
TL-2	0,06	0,12	0,18
TL-3	0,13	0,12	0,25
TL-4	0,08	0,27	0,35
TL-5	0,01	0,08	0,09
TL-6	0,11	0,11	0,23
TL-7	0,03	0,11	0,14
TL-8	0,04	0,09	0,12
TL-9	3,73	0,12	3,85
TL-10	0,27	0,41	0,68
TL-11	1,51	0,12	1,63

PHỤ LỤC 4

Độ thu hồi và độ lặp lại với tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau

Hàm lượng %	Tỷ lệ chất	Đơn vị	Độ thu hồi (%)	RSD (%)
100	1	100%	98-101	1,2
10	10^{-1}	10%	98-101	1,8
1	10^{-2}	1%	96-102	2,7
0,1	10^{-3}	0,1%	95-104	3,7
0,01	10^{-4}	100 µg/mL	90-107	5,2
0,001	10^{-5}	10 µg/mL	80-110	7,1
0,0001	10^{-6}	1 µg/mL	80-110	11
0,00001	10^{-7}	100 ng/mL	80-109	15
0,000001	10^{-8}	10 ng/mL	60-116	20
0,0000001	10^{-9}	1 ng/mL	40-120	31

Số: 73/QĐ-HVKHCN

Hà Nội, ngày 22 tháng 01 năm 2026

QUYẾT ĐỊNH
Về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện

GIÁM ĐỐC
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Căn cứ Quyết định số 364/QĐ-VHL ngày 01/03/2025 của Chủ tịch Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam về việc ban hành Quy chế Tổ chức và hoạt động của Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cứ Thông tư số 18/2021/TT-BGDĐT ngày 28/6/2021 của Bộ Giáo dục và Đào tạo về việc ban hành Quy chế tuyển sinh và đào tạo trình độ tiến sĩ;

Căn cứ Quyết định số 1968/QĐ-HVKHCN ngày 28/12/2021 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc ban hành Quy chế tuyển sinh và đào tạo trình độ tiến sĩ;

Căn cứ Quyết định số 2019/QĐ-HVKHCN ngày 30/11/2022 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận nghiên cứu sinh đợt 2 năm 2022;

Căn cứ Quyết định số 1282/QĐ-HVKHCN ngày 27/11/2025 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc gia hạn thời gian học tập lần 1: (06 tháng từ ngày 30/11/2025 đến ngày 30/5/2026 cho NCS. Tạ Thủy Nguyên;

Xét đề nghị của Trưởng phòng Đào tạo.

QUYẾT ĐỊNH:

Điều 1. Thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện cho nghiên cứu sinh Tạ Thủy Nguyên với đề tài:

“Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội”

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9 44 01 18

Danh sách thành viên Hội đồng đánh giá luận án kèm theo Quyết định này.

Điều 2. Hội đồng có trách nhiệm đánh giá luận án tiến sĩ theo đúng quy chế hiện hành của Bộ Giáo dục và Đào tạo, Học viện Khoa học và Công nghệ.

Quyết định có hiệu lực kể từ ngày ký đến trước ngày 20/4/2026. Hội đồng tự giải thể sau khi hoàn thành nhiệm vụ.

Điều 3. Trưởng phòng Tổ chức - Hành chính, Trưởng phòng Đào tạo, Trưởng phòng Kế toán, các thành viên có tên trong danh sách Hội đồng và nghiên cứu sinh có tên tại Điều 1 chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này. /s/

Nơi nhận:

- Như Điều 3;
- Lưu hồ sơ NCS;
- Lưu: VT, ĐT, TN16.



GIÁM ĐỐC /s/

GS.TS. Vũ Đình Lâm



**DANH SÁCH HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ
CẤP HỌC VIỆN**

(Kèm theo Quyết định số 73/QĐ-HVKHCN ngày 22/01/2026
của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ)

Cho luận án của nghiên cứu sinh: Tạ Thủy Nguyên

Về đề tài: **“Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội”**

Ngành: Hóa phân tích Mã số: 9 44 01 18

Người hướng dẫn chính: PGS.TS. Trần Mạnh Trí – Trường Đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn phụ: TS. Đào Hải Yến - Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

TT	Họ và tên, học hàm, học vị	Chuyên ngành	Cơ quan công tác	Trách nhiệm trong Hội đồng
1	GS.TS. Nguyễn Văn Tuyền	Hóa hữu cơ	Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KHCNVN	Chủ tịch
2	TS. Bùi Quang Minh	Hóa phân tích	Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm KHCNVN	Phản biện 1
3	PGS.TS. Nguyễn Thị Ánh Hường	Hóa phân tích	Trường Đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội	Phản biện 2
4	TS. Dương Tuấn Hưng	Hóa phân tích	Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên - Thư ký
5	PGS.TS. Nguyễn Xuân Trường	Hóa phân tích	Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội	Ủy viên
6	PGS.TS. Dương Thị Tú Anh	Hóa phân tích	Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên	Ủy viên
7	PGS.TS. Trịnh Thu Hà	Hóa phân tích	Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên

Hội đồng gồm 07 thành viên././ *Ph*

BẢN NHẬN XÉT/ PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Họ và tên người nhận xét/phản biện luận án: **Nguyễn Văn Tuyến**

Học hàm, học vị: GS.TS.

Cơ quan công tác: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Họ và tên nghiên cứu sinh: **Tạ Thủy Nguyên**

Người hướng dẫn:

1. PGS. TS. Trần Mạnh Trí, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

2. TS. Đào Hải Yến, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH &CN Việt Nam

Tên đề tài luận án: ***Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội***

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9440118

NỘI DUNG NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

Trong những năm qua, các phương pháp phân tích các kim loại nặng, hợp chất vô cơ và các chất hữu cơ khó phân hủy (POPs)... đã được phát triển tương đối hoàn thiện. Các tiêu chuẩn, quy chuẩn về các nhóm hợp chất này trong mẫu môi trường đã được ban hành. Gần đây, vấn đề ô nhiễm môi trường do các hợp chất hữu cơ gây rối loạn nội tiết mới nổi (Endocrine disrupting chemicals: EDCs) đang thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trong lĩnh vực hóa phân tích, hóa môi trường. Các hợp chất EDCs gây chú ý mạnh mẽ bởi những bằng chứng về độc tính và ảnh hưởng xấu của chúng đối với động vật phòng thí nghiệm. Đáng lo ngại hơn bởi chúng vẫn đang được sử dụng, dẫn đến khả năng phát tán vào môi trường và gây ra rủi ro với con người khi tiếp xúc với các loại hóa chất này. Các hợp chất EDCs mới thực sự được nghiên cứu nhiều tại Việt Nam trong khoảng hơn thập kỷ qua. Trong số đó các hợp chất EDCs bao gồm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol chưa được nghiên cứu nhiều. Hiện nay, tại Việt Nam cũng như chưa có các tiêu chuẩn/quy chuẩn về phương pháp phân tích và giới hạn cho phép của chúng trong môi trường.

Các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol thuộc nhóm các chất EDCs được sử dụng nhiều trong các sản phẩm thương mại như sản phẩm chăm sóc cá nhân, vật dụng gia đình, đồ gia dụng, các sản phẩm bằng nhựa. Trong và sau quá trình sử dụng chúng có khả năng phát tán vào môi trường và gây rủi ro đối với con người. Hiện nay, năng lực phân tích các nhóm chất này tại các phòng thí nghiệm chuyên đề hóa phân tích chưa đáp ứng yêu cầu thực tiễn. Những hiểu biết về mức độ ô nhiễm của chúng trong môi trường vẫn còn nhiều hạn chế. Vì vậy, NCS Tạ Thủy Nguyên lựa chọn đề tài “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 tính thời sự, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn góp phần phát triển quy trình phân tích chính xác và hiện đại. Nghiên cứu thành công

là cơ sở khoa học và là tiền đề quan trọng cho các nghiên cứu tiếp theo đối với các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong các đối tượng mẫu khác nhau.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

Theo hiểu biết của người nhận xét, nội dung và tên đề tài luận án không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án của các tác giả khác đã công bố trong và ngoài nước trước đó. Luận án đã sử dụng 124 tài liệu tham khảo tiếng Anh và tiếng Việt cập nhật đến năm 2025. Các tài liệu đều đã được trích dẫn đầy đủ, trung thực và rõ ràng trong luận án.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Nội dung luận án phù hợp với tên đề tài và chuyên ngành đào tạo Hóa phân tích, mã số 9440118.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu

Đề tài luận án tiến sĩ của NCS Tạ Thủy Nguyên đã sử dụng các phương pháp phân tích chính xác, hiện đại và phù hợp với nội dung, đối tượng nghiên cứu. Đặc biệt, nghiên cứu đã sử dụng, phương pháp phân tích sắc kí lỏng ghép nối khối phổ hai lần (LC-MS/MS) có độ chính xác và độ nhạy cao để có thể phân tích các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước. Đồng thời, nghiên cứu đã sử dụng phương pháp xử lý mẫu chiết pha rắn cũng được sử dụng kết hợp cho hiệu quả phân tích cao hơn. Nhìn chung, luận án sử dụng các thiết bị và phương pháp phân tích hiện đại, phù hợp nên các số liệu thu được đều đáng tin cậy.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó

Một số kết quả và đóng góp mới của luận án cho sự phát triển khoa học chuyên ngành:

- Nghiên cứu đã thiết lập quy trình phân tích hiện đại các nhóm chất EDCs bao gồm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong mẫu nước bằng phương pháp LC-MS/MS kết hợp xử lý mẫu bằng kỹ thuật SPE cho hiệu quả tốt với độ nhạy và độ chính xác đáp ứng yêu cầu của phân tích lượng vết.
- Nghiên cứu đã áp dụng các quy trình phân tích thiết lập được để xác định nồng độ của các nhóm chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong một số mẫu nước sông, nước hồ thu thập tại khu vực Hà Nội. Từ đó, nghiên cứu đã cung cấp được bộ số liệu và bước đầu đánh giá về sự ô nhiễm của các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nước hồ, nước sông của khu vực Hà Nội.
- Nghiên cứu đã bước đầu ước lượng và đánh giá rủi ro sinh thái đối với các nhóm chất này trong mẫu nước hồ, nước sông đối với 03 loài thủy sinh vật gồm tảo xanh,

giáp xác và cá chép dựa trên các kết quả nồng độ đo được. Các số liệu này là cơ sở khoa học và có ý nghĩa thực tiễn định hướng các nghiên cứu chuyên sâu trong tương lai.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

Nội dung của luận án với khối lượng thực nghiệm khá lớn, kết quả nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn góp phần hoàn thiện các quy trình phân tích hiện đại các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong môi trường nước. Cấu trúc của luận án phù hợp theo quy định hiện hành. Bản luận án được trình bày rõ ràng, mạch lạc, logic và hợp lý.

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố (cấp công bố WoS (SSCI, SCI/E, ESCI ...), Scopus, quốc tế có phản biện, tạp chí trong nước được tính điểm theo Hội đồng Giáo sư nhà nước ... và xếp hạng SCIMAGO).

Phần lớn nội dung của luận án đã được công bố trên 05 công trình khoa học liên quan. Trong đó, 01 công trình công bố trên tạp chí chuyên ngành của quốc tế (International Journal of Environmental Research, ISI, Q2, IF= 3,5), NCS là đồng tác giả đứng tên đầu; 02 công trình công bố trên các tạp chí chuyên ngành trong nước được Hội đồng giáo sư Nhà nước tính 1,0 điểm (Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học và Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ); 01 công trình công bố tại Hội nghị quốc tế (Analytica Vietnam 2025, ISBN: 978-604-43-4341-9) và 01 công trình công bố tại Hội thảo trong nước. Các công trình được công bố trên các tạp chí và hội thảo chuyên ngành có uy tín trong và ngoài nước với chất lượng tốt. Nhìn chung, nội dung của các công bố đều đã phản ánh các nội dung liên quan trực tiếp đến luận án.

8. Kết luận chung:

Luận án đáp ứng các yêu cầu cả về nội dung và hình thức đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa phân tích, mã số 9440118. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực, đầy đủ và chính xác những nội dung cốt lõi của luận án. Tôi đồng ý để NCS Tạ Thủy Nguyên được trình luận án của mình ra bảo vệ tại Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ để nhận học vị tiến sĩ.

Hà Nội, Ngày 25 tháng 02 năm 2026

Người nhận xét



GS.TS. Nguyễn Văn Tuyền

BẢN NHẬN XÉT/ PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Họ và tên người nhận xét/phản biện luận án: Bùi Quang Minh

Học hàm, học vị: TS.

Cơ quan công tác: Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Họ và tên nghiên cứu sinh: Tạ Thủy Nguyên

Người hướng dẫn:

1. PGS. TS. Trần Mạnh Trí, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN
2. TS. Đào Hải Yến, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9440118

NỘI DUNG NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

Các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol được xem là các chất ô nhiễm mới nổi, có nguy cơ gây rối loạn nội tiết, ảnh hưởng tới môi trường và sức khỏe con người. Đề tài “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, các kết quả thu được có ý nghĩa khoa học và thực tiễn trong việc phát triển quy trình phân tích và là tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo đối với các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong các đối tượng mẫu khác thậm chí cho cả các khu vực khác ngoài Hà Nội.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

Luận án không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án của các tác giả khác đã công bố trong và ngoài nước. Luận án sử dụng 124 tài liệu tham khảo chủ yếu là tiếng Anh, có cả tài liệu cập nhật mới đến năm 2025, được trích dẫn trung thực, rõ ràng và đầy đủ.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Nội dung luận án phù hợp với tên đề tài và chuyên ngành Hóa phân tích

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu

Đề tài đã sử dụng các phương pháp phân tích hiện đại, có độ nhạy và độ chính xác cao, các phương pháp nghiên cứu đều phù hợp với các nội dung tương ứng. Trong đó, phương pháp phân tích sắc ký lỏng ghép nối khối phổ hai lần (LC-MS/MS). Đây là

phương pháp phân tích hiện đại, phù hợp với mục tiêu, nội dung và đối tượng nghiên cứu là các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước với độ nhạy và chọn lọc cao. Phương pháp xử lý mẫu chiết pha rắn cũng được sử dụng kết hợp cho hiệu quả phân tích cao hơn.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó

Các kết quả đạt được của luận án:

- Đã nghiên cứu xây dựng quy trình phân tích các nhóm chất hữu cơ mới nổi gây rối loạn nội tiết như triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong mẫu nước bằng phương pháp LC-MS/MS kết hợp xử lý mẫu bằng SPE cho hiệu quả tốt.
- Đã áp dụng quy trình nghiên cứu được đề xuất để xác định hàm lượng các nhóm chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong một số mẫu nước sông, hồ. Bước đầu đã cung cấp được bộ số liệu về sự phân bố của các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nước hồ, nước sông của khu vực Hà Nội.
- Luận án đã ước lượng và đánh giá rủi ro sinh thái đối với các nhóm chất này trong mẫu nước hồ, nước sông đối với 03 loài thủy sinh vật gồm tảo xanh, giáp xác và cá chép, kết quả này là cần thiết và có ý nghĩa khoa học, thực tiễn tốt.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

Luận án có khối lượng thực nghiệm khá lớn, kết quả nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn trong việc xây dựng các quy trình phân tích các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước và bước đầu đánh giá rủi ro sinh thái của các hợp chất này. Cấu trúc luận án và hình thức được trình bày logic, hợp lý theo quy định.

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố (cấp công bố WoS (SSCI, SCI/E, ESCI ...), Scopus, quốc tế có phản biện, tạp chí trong nước được tính điểm theo Hội đồng Giáo sư nhà nước ... và xếp hạng SCIMAGO).

NCS và các đồng tác giả đã minh chứng 05 công trình khoa học liên quan đến luận án. Trong đó, 01 công trình công bố trên tạp chí chuyên ngành của quốc tế (International Journal of Environmental Research, ISI, Q2, IF= 3,5), 02 công trình công bố trên các tạp chí chuyên ngành trong nước được Hội đồng giáo sư Nhà nước tính 1,0 điểm (Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học; Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ), 01 công trình công bố tại Hội nghị quốc tế (Analytica Vietnam 2025, ISBN: 978-604-43-4341-9) và 01 công trình công bố tại Hội thảo trong nước. Đây

đều đều là các tạp chí và hội thảo chuyên ngành có uy tín trong và ngoài nước với chất lượng tốt. Nội dung của các công bố đều đã phản ánh các kết quả thu được của luận án.

8. Kết luận chung:

Luận án đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa phân tích. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung của luận án. Luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, Ngày 25 tháng 02 năm 2026

Người nhận xét



Bùi Quang Minh

BẢN NHẬN XÉT/ PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Họ và tên người nhận xét/phản biện luận án: Nguyễn Thị Ánh Hương

Học hàm, học vị: PGS. TS.

Cơ quan công tác: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

Họ và tên nghiên cứu sinh: Tạ Thủy Nguyên

Người hướng dẫn:

1. PGS. TS. Trần Mạnh Trí, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN
2. TS. Đào Hải Yến, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9440118

NỘI DUNG NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

Các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol được sử dụng phổ biến trong nhiều ngành công nghiệp với những vai trò khác nhau. Chúng được coi là các chất ô nhiễm mới nổi, có nguy cơ gây rối loạn nội tiết tố, là mối nguy đối với môi trường và sức khỏe con người. Do đó, đề tài “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 trong việc phát triển quy trình phân tích và bước đầu ước tính rủi ro sinh thái do sự tích lũy của các chất này đối với tảo xanh, giáp xác và cá chép.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

Đề tài luận án không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án của các tác giả khác đã công bố trong và ngoài nước. Tác giả sử dụng 124 tài liệu tham khảo, cập nhật đến năm 2025, được trích dẫn trung thực, rõ ràng và đầy đủ.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Nội dung luận án phù hợp với tên đề tài và chuyên ngành Hóa phân tích mã số 9440118.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu

Các phương pháp sử dụng trong nghiên cứu đều phù hợp với các nội dung tương ứng. Trong đó, phương pháp phân tích sử dụng trong nghiên cứu là sắc ký lỏng ghép nối khối phổ hai lần (LC-MS/MS). Đây là phương pháp phân tích hiện đại, phù hợp với mục

tiêu, nội dung nghiên cứu nhằm phân tích các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước với độ nhạy và chọn lọc cao. Phương pháp xử lý mẫu chiết pha rắn cũng được sử dụng phối hợp nhằm tăng cường hiệu quả phân tích đối với các nhóm chất này. Ngoài ra, các phương pháp xử lý và phân tích số liệu, đánh giá rủi ro,... cũng được sử dụng trong nghiên cứu.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó

Các kết quả đạt được của luận án:

- Đã nghiên cứu xây dựng quy trình phân tích các nhóm chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong mẫu nước (sông, hồ) bằng phương pháp LC-MS/MS kết hợp xử lý mẫu bằng SPE cho hiệu quả tốt. Các quy trình đã được thẩm định đáp ứng các tiêu chí theo AOAC.
- Đã áp dụng quy trình nghiên cứu được đề xuất để xác định hàm lượng các nhóm chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong một số mẫu nước sông, hồ lấy ở khu vực Hà Nội (Hồ Tây, Ba Mẫu, Thiên Quang, Hoàn Kiếm, Yên Sở, sông Tô Lịch). Từ đó, nghiên cứu đã ước tính rủi ro sinh thái do sự tích lũy của các chất này đối với tảo xanh, giáp xác và cá chép. Kết quả bước đầu cho thấy chỉ số rủi ro trung bình của triclosan tại 4 hồ (Thiên Quang, Ba Mẫu, Hồ Tây, Yên Sở) có nguy cơ ảnh hưởng đáng kể đến sinh vật.

Triclosan, triclocarban, paraben, bisphenol là các nhóm chất ô nhiễm mới nổi, có nguy cơ gây rối loạn nội tiết tố, gây ảnh hưởng đến môi trường và sức khỏe con người. Do đó, việc nghiên cứu phân tích hàm lượng và đánh giá rủi ro sinh thái đối với các nhóm chất này là cần thiết và có ý nghĩa khoa học, thực tiễn tốt.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

Luận án có khối lượng thực nghiệm khá lớn, kết quả nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn trong việc xây dựng các quy trình phân tích các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước và bước đầu đánh giá rủi ro sinh thái của các hợp chất này. Luận án có kết cấu và hình thức được trình bày logic theo quy định.

NCS có thể tham khảo các góp ý sau để hoàn thiện luận án:

- Danh mục viết tắt: nên chia cột với phần tiếng Anh và tiếng Việt, bao gồm cả tên các chất.
- Thống nhất tên thuật ngữ và tên các chất trong toàn luận văn: acid viết trước hay viết sau (ví dụ: trang 47 có cả hai thuật ngữ acid formic và formic acid), viết hoa (Tetrahydrofuran: phần viết tắt) hay thường (triclocarban: phần viết tắt),... hấp thụ hay hấp phụ, trình bày (trang 24, 54,...) hay trình bày (trang 12).

- Phần mở đầu còn hơi dài dòng về giới thiệu chung chung và các chất, nên viết cô đọng hơn.
- Phần tổng quan về các nhóm chất, ngoài độ tan trong nước thì nên bổ sung thông tin về độ tan của các chất trong các dung môi cụ thể, đặc biệt là các dung môi dùng để chiết và xử lý mẫu.
- Nên bổ sung bàn luận lựa chọn các chất trong số các nhóm chất nghiên cứu, cũng như đối tượng mẫu nước trong số các nền mẫu môi trường để tăng cường sự logic và thống nhất trong luận án, ví dụ: bisphenol A, F hay tổng.
- Cần bổ sung phần nội dung nghiên cứu và sửa phần phương pháp nghiên cứu cho phù hợp hơn.
- Cần bổ sung tài liệu tham khảo cho các điều kiện phân tích, xử lý mẫu nêu ở chương 2 và cách lựa chọn các thông số khảo sát. Làm rõ hơn cách kiểm soát các yếu tố có thể nhiễm các chất phân tích, bao gồm các dụng cụ và vật liệu sử dụng.
- Nên thống nhất đơn vị cho các nồng độ/hàm lượng các chất: ng/L, ng/mL.
- Tài liệu tham khảo: rà soát bổ sung đủ các thông tin như số trang/ID bài báo (ví dụ: tài liệu 3, 8,...), thống nhất có đưa doi (tài liệu 12, 92,...) hay không,....
- Phụ lục: nên bổ sung tên các bảng/hình phụ lục cho dễ theo dõi và bổ sung các lời dẫn phù hợp từ nội dung đến các phụ lục tương ứng.
- Rà soát chỉnh sửa một số lỗi văn nói (chạy, đem,..), chính tả, đánh máy. Nên hạn chế sử dụng đại từ nhân xưng hoặc câu thiếu chủ ngữ,...

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố (cấp công bố WoS (SSCI, SCI/E, ESCI ...), Scopus, quốc tế có phản biện, tạp chí trong nước được tính điểm theo Hội đồng Giáo sư nhà nước ... và xếp hạng SCIMAGO).

NCS và các đồng tác giả đã minh chứng 05 công trình khoa học liên quan đến luận án. Trong đó, 01 công trình công bố trên tạp chí chuyên ngành của quốc tế (International Journal of Environmental Research, ISI, Q2, IF= 3,5), 02 công trình công bố trên các tạp chí chuyên ngành trong nước được Hội đồng giáo sư Nhà nước tính 1,0 điểm (Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học; Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ), 01 công trình công bố tại Hội nghị quốc tế (Analytica Vietnam 2025, ISBN: 978-604-43-4341-9) và 01 công trình công bố tại Hội thảo trong nước về Thực trạng và giải pháp xử lý các vấn đề cấp bách trong công tác bảo vệ môi trường thủ đô Hà Nội. Đây hầu hết đều là các tạp chí và hội thảo chuyên ngành có uy tín trong và ngoài nước với chất lượng tốt. Nội dung của các công bố đều phản ánh các kết quả đạt được của luận án.

8. Kết luận chung:

Luận án đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa phân tích. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án. Luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, Ngày 24 tháng 02 năm 2026

Người nhận xét



Nguyễn Thị Ánh Hương

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Họ và tên người nhận xét luận án: Dương Tuấn Hưng

Học hàm, học vị: Tiến sĩ

Cơ quan công tác: Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Họ và tên nghiên cứu sinh: Tạ Thủy Nguyên

Thầy hướng dẫn: PGS. TS. Trần Mạnh Trí

TS. Đào Hải Yến

Tên đề tài luận án: *Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội*

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9 44 01 18

Nội dung nhận xét:

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Triclosan (TCS), Triclocarban (TCC), các paraben và bisphenol là nhóm hóa chất tổng hợp được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân, mỹ phẩm, dược phẩm, vật liệu bao bì và các sản phẩm tiêu dùng hàng ngày. Đây là những chất gây rối loạn nội tiết (Endocrine Disrupting Chemicals - EDCs) mới nổi, có khả năng tích lũy bền vững trong môi trường và gây ra những tác động tiêu cực đến sức khỏe con người cũng như hệ sinh thái.

Tại Việt Nam nói chung và Hà Nội nói riêng, cùng với quá trình đô thị hóa và phát triển kinh tế mạnh mẽ, lượng hóa chất này được sử dụng ngày càng nhiều và được thải ra môi trường nước ngày càng lớn. Tuy nhiên, cho đến nay, các nghiên cứu về ô nhiễm và đánh giá rủi ro sinh thái của các nhóm chất này trong môi trường nước tại Hà Nội còn rất hạn chế, chủ yếu do thiếu các phương pháp phân tích chuẩn hóa, thiếu thiết bị phân tích hiện đại và thiếu dữ liệu quan trắc toàn diện.

Đề tài luận án “*Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội*” do NCS Tạ Thủy Nguyên thực hiện có ý nghĩa khoa học và tính cấp thiết, tính thời sự cao. Lần đầu tiên một bộ phương pháp phân tích đồng thời và riêng biệt cho ba nhóm chất TCS/TCC, paraben và bisphenol trong nền mẫu nước mặt, nước hồ và nước bể bơi tại Hà Nội được xây dựng, thẩm định và ứng dụng một cách hệ thống. Đề tài không chỉ góp phần xây dựng nền tảng khoa học cho công tác quan trắc môi trường mà còn cung cấp cơ sở dữ liệu quan trọng phục vụ công tác quản lý, kiểm soát ô nhiễm và bảo vệ sức khỏe cộng đồng tại Hà Nội. Ý nghĩa thực tiễn của đề tài nằm ở việc cung cấp dữ liệu ban đầu về mức độ ô nhiễm và đánh giá rủi ro sinh thái, từ đó đề xuất các khuyến nghị quản lý phù hợp.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Tuy trên thế giới đã có một số công trình nghiên cứu về TCS, TCC, paraben và bisphenol trong môi trường nước, nhưng tại Việt Nam, đặc biệt là tại Hà Nội, các nghiên cứu về nhóm chất này còn rất hạn chế. Luận án có tính mới và không trùng lặp về đối tượng nghiên cứu (bao gồm nước sông, nước hồ và nước bể bơi tại Hà Nội), về phạm vi địa lý (đa dạng điểm lấy mẫu tại khu vực nội đô Hà Nội) và về cách tiếp cận tổng hợp (kết hợp phát triển phương pháp, phân tích thực địa và đánh giá rủi ro sinh thái).

Danh mục tài liệu tham khảo được trình bày đầy đủ và có trích dẫn 124 tài liệu rõ ràng trong văn bản luận án. NCS đã tham khảo và trích dẫn các công trình khoa học trong và ngoài nước có liên quan theo đúng quy chuẩn khoa học. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng một số nội dung tổng quan về đặc tính lý hóa và độc tính của các hợp chất nghiên cứu cần được trích dẫn cụ thể hơn tới nguồn gốc ban đầu thay vì chủ yếu dựa vào các bài tổng quan thứ cấp.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên đề tài “Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội” phản ánh đầy đủ và trung thực nội dung nghiên cứu của luận án. Nội dung luận án tập trung vào việc xây dựng và thẩm định các phương pháp phân tích bằng kỹ thuật sắc ký lỏng ghép khối phổ (LC-MS/MS) kết hợp chiết pha rắn (SPE), ứng dụng để phân tích các mẫu nước thực tế tại Hà Nội và đánh giá rủi ro sinh thái.

Đề tài hoàn toàn phù hợp với chuyên ngành Hóa phân tích (mã số 9 44 01 18). Các nội dung nghiên cứu bao gồm phát triển phương pháp phân tích, thẩm định phương pháp và ứng dụng phân tích mẫu thực tế đều thuộc phạm vi cốt lõi của Hóa phân tích. Mức độ chuyên sâu, tính hệ thống và khả năng ứng dụng của các kết quả nghiên cứu đáp ứng được các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

NCS đã sử dụng kỹ thuật sắc ký lỏng ghép nối khối phổ hai lần (LC-MS/MS) trên thiết bị Shimadzu LC-MS/MS 8040 - đây là một trong những kỹ thuật phân tích hiện đại và tin cậy nhất hiện nay cho phân tích lượng vết các hợp chất hữu cơ trong môi trường. Kỹ thuật này cho phép đạt độ nhạy, độ chọn lọc và độ chính xác cao, phù hợp với yêu cầu phân tích vết các EDCs trong nền mẫu nước phức tạp.

Quy trình xử lý mẫu bằng chiết pha rắn (SPE) với các cột Oasis HLB là kỹ thuật được sử dụng rộng rãi và được công nhận rộng rãi trong cộng đồng khoa học quốc tế cho phân tích các hợp chất phân cực và bán phân cực trong môi trường nước.

Phương pháp phân tích đã được thẩm định đầy đủ theo các tiêu chí của AOAC, bao gồm: giới hạn phát hiện (MDL), giới hạn định lượng (MQL), độ thu hồi, độ lặp lại và độ tái lập. Các giá trị MDL đạt được ở mức ng/L chứng tỏ phương pháp có độ nhạy cao, phù hợp với phân tích lượng vết trong mẫu môi trường. Độ thu hồi của các nhóm chất dao động trong khoảng 70-105%, đáp ứng được yêu cầu của AOAC.

Việc sử dụng chất đồng hành đồng vị (isotope-labeled surrogate standards) như TCS- $^{13}\text{C}_{12}$, MeP- $^{13}\text{C}_6$, BuP- $^{13}\text{C}_6$, BPA- $^{13}\text{C}_{12}$ và BPF- d_{10} để hiệu chỉnh ảnh hưởng nền mẫu là một điểm mạnh của nghiên cứu, đảm bảo độ chính xác cao cho kết quả phân tích.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

Luận án có những đóng góp mới có giá trị sau:

Thứ nhất, lần đầu tiên tại Việt Nam, ba bộ phương pháp phân tích LC-MS/MS riêng biệt, được tối ưu hóa và thẩm định đầy đủ, đã được xây dựng cho: (i) TCS và TCC, (ii) nhóm 7 paraben (MeP, EtP, PrP, iPrP, BuP, BzP, HepP), và (iii) BPA và BPF trong các nền mẫu nước sông, hồ và bể bơi tại Hà Nội. Đây là đóng góp có giá trị cao cho khoa học phân tích môi trường tại Việt Nam.

Thứ hai, nghiên cứu cung cấp bộ dữ liệu ban đầu về mức độ phân bố và tích lũy của TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nước sông Tô Lịch, các hồ nội đô Hà Nội (Hồ Tây, Hồ Hoàn Kiếm, Hồ Thiền Quang, Hồ Ba Mẫu, Hồ Yên Sở) và nước bể bơi. Bộ dữ liệu này có giá trị tham khảo quan trọng cho các nghiên cứu tiếp theo và cho công tác quản lý môi trường.

Thứ ba, thông qua chỉ số rủi ro (Risk Quotient - RQ), luận án đã đánh giá sơ bộ rủi ro sinh thái của các chất nghiên cứu đối với ba nhóm sinh vật thủy sinh (tảo xanh, giáp xác *Daphnia magna* và cá chép), cung cấp cơ sở khoa học cho việc đề xuất các biện pháp quản lý và giảm thiểu ô nhiễm.

Tuy nhiên, một số kết quả của luận án cần được làm rõ và giải thích cẩn thận hơn: (i) Đơn vị nồng độ trong một số bảng kết quả không thống nhất (ng/mL và ng/L lẫn lộn), cần được rà soát và chỉnh sửa để tránh nhầm lẫn; (ii) Sự khác biệt đáng kể về nồng độ TCS và TCC giữa các điểm lấy mẫu cần được thảo luận sâu hơn về nguồn thải; (iii) Phần đánh giá rủi ro sinh thái cần bổ sung thêm thảo luận về sự kết hợp (mixture) của các chất ô nhiễm và tác động tổng hợp.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

Ưu điểm:

- Luận án có kết cấu hợp lý, logic, gồm 4 chương chính (Tổng quan, Phương pháp nghiên cứu, Kết quả và Thảo luận, Kết luận) được trình bày mạch lạc và có sự gắn kết giữa các phần.

- Phần tổng quan cung cấp cái nhìn toàn diện về đặc tính, nguồn gốc, sự phân tán và tác động của các nhóm chất nghiên cứu, cũng như tổng hợp các phương pháp phân tích hiện đại đã được công bố.

- Các điều kiện phân tích sắc ký và quy trình xử lý mẫu được khảo sát, tối ưu hóa và trình bày chi tiết, tạo điều kiện để các phòng thí nghiệm khác có thể áp dụng và tái hiện.

- Việc sử dụng chất đồng hành đồng vị bền (stable isotope-labeled surrogate standards) là điểm mạnh đáng ghi nhận, nâng cao độ tin cậy của kết quả phân tích.

- Hình thức trình bày luận án rõ ràng, các bảng số liệu và hình vẽ được thể hiện đầy đủ.

Nhược điểm và một số góp ý:

- Tên luận án được đề cập trong trang 2 chưa chính xác “*Nghiên cứu phân tích và đánh giá rủi ro do các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben, bisphenol và dẫn xuất trong môi trường tại Hà Nội*”, cần chỉnh sửa.

- Sự nhầm lẫn về đơn vị nồng độ (ng/mL và ng/L) xuất hiện ở nhiều vị trí trong luận án, đặc biệt trong phần trình bày kết quả phân tích mẫu thực tế. Bản tóm tắt, nhiều kết quả được trình bày theo đơn vị ng/mL nhưng thực tế có thể là ng/L, cần được kiểm tra và thống nhất toàn bộ.

- Phần thảo luận kết quả (Chương 3) cần được mở rộng và làm sâu sắc hơn: (i) So sánh chi tiết hơn với số liệu của các nghiên cứu trên thế giới trong cùng điều kiện tương tự; (ii) Giải thích cơ chế và nguồn gốc của sự biến đổi nồng độ giữa các điểm lấy mẫu và các mùa trong năm; (iii) Thảo luận về khả năng phân hủy và chuyển hóa của các chất nghiên cứu trong điều kiện môi trường cụ thể của Hà Nội.

- Phần đánh giá rủi ro sinh thái còn hạn chế: mới chỉ dừng ở mức đánh giá đơn chất (single compound), chưa đề cập đến tác động kết hợp (combined/mixture toxicity) của các chất, trong khi trong thực tế các chất này cùng tồn tại trong môi trường.

- Một số hình vẽ minh họa quy trình xử lý mẫu (Hình 3.1, 3.2, 3.3) trong bản tóm tắt tiếng Anh có nội dung hơi khác so với phần tiếng Việt, cần được kiểm tra và thống nhất.

- Chỉnh sửa định dạng, in ấn theo quy định (ví dụ mục lục).

- Một số hình vẽ còn để nguyên tiếng Anh, cần chỉnh sửa tiếng Việt thống nhất (Hình 3.10).

- Cần bổ sung thêm thảo luận về khả năng áp dụng và mở rộng của các phương pháp đã xây dựng cho các nền mẫu khác (nước ngầm, nước thải, bùn cặn) và hướng nghiên cứu tiếp theo.

- Kết luận cần chỉnh sửa cách viết, không sử dụng các dấu hoa thị * ở đầu các đoạn văn.

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố (cấp công bố WoS (SSCI, SCI/E, ESCI ...), Scopus, quốc tế có phản biện, tạp chí trong nước được tính điểm theo Hội đồng Giáo sư nhà nước ... và xếp hạng SCIMAGO).

Các kết quả của luận án đã được công bố trong 05 bài báo trên các tạp chí khoa học uy tín trong nước và quốc tế bao gồm:

(1) Bài báo đăng trên tạp chí quốc tế ISI/WoS: Bài báo công bố trên International Journal of Environmental Research (2025), thuộc danh mục ISI Q2 với chỉ số Impact Factor 3,5. NCS là đồng tác giả đứng tên đầu. Đây là đóng góp quan trọng nhất về mặt công bố khoa học, thể hiện chất lượng nghiên cứu được cộng đồng khoa học quốc tế công nhận.

(2) Bài báo đăng trên tạp chí trong nước được tính điểm: Bài báo đăng trên Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học (2025), được Hội đồng Giáo sư Nhà nước tính 1,0 điểm. NCS là tác giả đứng tên đầu.

(3) Bài báo đăng trong kỷ yếu hội nghị quốc tế: Bài báo trong kỷ yếu Analytica Vietnam Conference 2025, 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) Bài báo trong kỷ yếu hội thảo khoa học trong nước: 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” (2025). NCS là tác giả đứng tên đầu.

(5) Bài báo trên VNU Journal of Science: Bài báo về phân tích paraben trong trầm tích sông Tô Lịch. NCS là tác giả thứ hai.

Nhìn chung, danh mục công trình đã công bố của NCS đáp ứng được yêu cầu tối thiểu đối với một luận án tiến sĩ, đặc biệt với sự có mặt của bài báo ISI Q2. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng bài báo ISI là bài viết cùng nhóm nghiên cứu, NCS không phải là tác giả chính (corresponding author), điều này phần nào hạn chế mức độ thể hiện tính độc lập nghiên cứu của NCS.

8. Kết luận chung cần khẳng định:

- Mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành.
- Bản tóm tắt luận án có phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án không.
- Luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ được hay không.

Luận án bao gồm khối lượng thực nghiệm lớn với các kết quả đáng tin cậy, đáp ứng đầy đủ các yêu cầu của một luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa phân tích; kết quả có tính mới và có giá trị khoa học và thực tiễn; có công bố khoa học quốc tế chất lượng.

Bản tóm tắt phản ánh trung thành các nội dung cơ bản của luận án, trình bày đầy đủ mục tiêu, phương pháp, kết quả chính và kết luận của nghiên cứu.

Bản tóm tắt luận án tiếng Việt và tiếng Anh đều phản ánh trung thực và đầy đủ các nội dung cơ bản của luận án.

Luận án “Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường” của nghiên cứu sinh Tạ Thuý Nguyên đáp ứng đầy đủ các yêu cầu của một luận án tiến sĩ. Tôi đồng ý cho luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện để nghiên cứu sinh nhận bằng Tiến sĩ ngành Hóa phân tích.

Hà Nội, ngày 02 tháng 3 năm 2026

Người nhận xét



TS. Dương Tuấn Hưng

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: “Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội”

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9 44 01 18

Nghiên cứu sinh: Tạ Thủy Nguyên

Thầy hướng dẫn: PGS.TS. Trần Mạnh Trí

TS. Đào Hải Yến

Họ và tên người nhận xét luận án: PGS. TS. Nguyễn Xuân Trường

Cơ quan công tác: Trường Hóa và Khoa học Sự sống – Đại học Bách Khoa Hà Nội

Nội dung nhận xét:

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án

Trong những năm gần đây, các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc từ sản phẩm chăm sóc cá nhân và sinh hoạt như triclosan (TCS), triclocarban (TCC), paraben và bisphenol được xếp vào nhóm chất ô nhiễm mới nổi trong môi trường nước. Các hợp chất này được sử dụng rộng rãi với nhiều vai trò khác nhau như xà phòng kháng khuẩn, mỹ phẩm, chất bảo quản, nhựa và nhiều sản phẩm tiêu dùng khác. Một số nghiên cứu gần đây cho thấy sự hiện diện của các hóa chất này trong hầu hết các môi trường sống chẳng hạn đất, trầm tích, bụi, nước, không khí và thậm chí đi vào chuỗi thức ăn của con người. Các nghiên cứu về phơi nhiễm đã cho thấy các chất này có khả năng gây rối loạn nội tiết, tích lũy sinh học và ảnh hưởng lâu dài tới sức khỏe con người cũng như hệ sinh thái thủy sinh. Vì vậy, việc theo dõi, đánh giá và kiểm soát sự hiện diện của chúng trong môi trường nước đang trở thành một vấn đề cấp thiết.

Tại Việt Nam nói chung và Hà Nội nói riêng, quá trình đô thị hóa nhanh, mật độ dân cư cao và sự gia tăng sử dụng các sản phẩm chăm sóc cá nhân, sản phẩm thương mại và vật dụng gia đình dẫn đến nguy cơ phát thải ngày càng lớn các hợp chất này vào môi trường nước. Tuy nhiên, các nghiên cứu về phương pháp phân tích và dữ liệu hiện trạng của các chất ô nhiễm mới nổi trong môi trường nước còn hạn chế. Do đó, việc nghiên cứu và phát triển phương pháp phân tích phù hợp để xác định các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội là rất cần thiết và có tính thời sự.

Những kết quả thu được từ luận án có ý nghĩa khoa học và có ý nghĩa thực tiễn, là tiền đề cho những nghiên cứu tiếp theo trong việc đánh giá hàm lượng các chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong các nền mẫu môi trường khác cũng như các khu vực khác có nguy cơ phát sinh các chất độc hại mới nổi này. Phương pháp



nghiên cứu là các phương pháp hiện đại, đảm bảo tính chính xác và độ tin cậy của kết quả nghiên cứu.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

Đề tài luận án: “Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội” không trùng lặp với các luận án trong nước và tên đề tài tiếng Anh “Study on analytical methods for triclosan, triclocarban, parabens, and bisphenols in the environment in Hanoi” không thấy có sự trùng lặp. Theo tra cứu cho thấy, các số liệu, các kết quả nghiên cứu, các nhận xét, kết luận cũng không thấy trùng lặp với các luận án đã bảo vệ trong nước và ở nước ngoài.

Luận án tham khảo 124 tài liệu, trong đó hầu hết là tài liệu Tiếng Anh, cập nhật (đến 2025) về vấn đề nghiên cứu, được trích dẫn đầy đủ và rõ ràng đảm bảo độ tin cậy.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Tên đề tài phù hợp với nội dung nghiên cứu, nội dung nghiên cứu của đề tài phù hợp với chuyên ngành Hóa phân tích, mã số chuyên ngành 9.44.01.18.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu của luận án được thiết kế logic, chặt chẽ và khoa học. Phương pháp phân tích được xây dựng, tối ưu và thẩm định theo quy định, sử dụng sử dụng các nội chuẩn đồng vị; Quy trình xử lý mẫu SPE được khảo sát và tối ưu; Luận án sử dụng hệ thiết bị LC-MS/MS tiên tiến phù hợp cho phân tích vết nhóm chất EDCs; Phân tích dữ liệu sử dụng phần mềm chuyên dụng, do đó các kết quả thu được có độ tin cậy cao.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả

Luận án đã thu được nhiều kết quả có ý nghĩa.

- Đã chuẩn hóa phương pháp xác định các hợp chất hữu cơ gây rối loạn nội tiết: TCS, TCC, paraben và bisphenol trong mẫu nước với kỹ thuật LC-MS/MS kết hợp SPE.

- Cung cấp bộ số liệu ban đầu về mức độ phân bố của các chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong một số mẫu nước bể bơi, hồ và nước sông tại khu vực Hà Nội.

- Đã ước lượng rủi ro sinh thái do sự tích lũy của các chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong các mẫu nước hồ và nước sông đối với 03 loài thủy sinh vật là tảo xanh, giáp xác và cá chép.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

Các kết quả nghiên cứu của luận án được trình bày trong 100 trang, chia thành 3 chương (Tổng quan, Phương pháp nghiên cứu và Thực nghiệm, Kết quả và Thảo luận), phần Kết luận và gồm 45 Bảng, 36 Hình, 20 trang Phụ lục. Luận án có bố cục hợp lý, logic, hình vẽ và bảng biểu trình bày rõ ràng.

Luận án đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức của một luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa phân tích.

7. Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố

Tác giả có 05 công trình công bố liên quan đến nội dung luận án. Trong đó có 01 bài báo quốc tế thuộc danh mục SCIE, Q2; 02 bài báo trong nước (Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học và Tạp chí khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội (VNU Journal of Science)); 01 bài đăng kỷ yếu hội nghị Analytica Việt Nam 2025 (ISBN: 978-604-43-4341-9), cùng 01 bài kỷ yếu Hội thảo. Đây đều là các tạp chí, hội nghị trong nước và quốc tế uy tín.

Các công bố đều phản ánh nội dung, kết quả nghiên cứu chính trong luận án, có chất lượng tốt và có giá trị tham khảo.

8. Kết luận chung

Luận án đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức của một luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa phân tích, có ý nghĩa khoa học và có những đóng góp mới. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung của luận án.

Tôi đồng ý luận án được đưa ra bảo vệ trước hội đồng chấm luận án tiến sĩ cấp Học viện để nghiên cứu sinh nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 06 tháng 3 năm 2026

Người nhận xét



PGS. TS. Nguyễn Xuân Trường

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

Thái Nguyên, ngày 10 tháng 3 năm 2026

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: *“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: 9.44.01.18

Nghiên cứu sinh: Tạ Thủy Nguyên

Người hướng dẫn: 1. PGS.TS Trần Mạnh Trí

2. TS. Đào Hải Yến

Người nhận xét: PGS.TS Dương Thị Tú Anh

Cơ quan công tác: Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

NỘI DUNG NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

Triclosan, Triclocarban (kháng khuẩn), Paraben và Bisphenol (chất bảo quản/nhựa) là các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) và chất gây rối loạn nội tiết. Triclosan (TCS), Triclocarban (TCC), Paraben và Bisphenol (BPA) có mặt trong hầu hết các sản phẩm chăm sóc cá nhân (xà phòng, kem đánh răng, mỹ phẩm) và đồ nhựa. Các chất này ngày càng phổ biến trong môi trường. Chúng đã và đang gây ảnh hưởng tiêu cực đến chức năng nội tiết, sinh sản, và tác động xấu đến sinh vật thủy sinh. Với mật độ dân số cao tại Hà Nội, lượng phát thải các chất này vào hệ thống nước thải là cực kỳ lớn.

Nhiều quốc gia (như Mỹ và EU) đã cấm hoặc hạn chế khắt khe TCS và TCC trong sản phẩm tẩy rửa. Tại Việt Nam, các quy định về giới hạn nồng độ các chất này trong môi trường nước vẫn đang trong quá trình hoàn thiện, làm cho đề tài trở nên rất cấp thiết.

Trong bối cảnh đó, NCS Tạ Thủy Nguyên lựa chọn và thực hiện đề tài Luận án “Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội”, tập trung nghiên cứu phát triển phương pháp phân tích các hợp chất gây rối loạn nội tiết (Endocrine Disrupting Chemicals – EDCs) bao gồm triclosan (TCS), triclocarban (TCC), nhóm paraben và bisphenol trong môi trường nước, đồng thời khảo sát mức độ phân bố của các hợp chất

này trong một số thủy vực nội đô Hà Nội và đánh giá sơ bộ rủi ro sinh thái của chúng, đây là căn cứ để các nhà hoạch định chính sách đưa ra các quy chuẩn kỹ thuật về nước thải và nước mặt, đồng thời khuyến cáo người dân thay đổi thói quen sử dụng các sản phẩm chứa hóa chất độc hại. Chính vì vậy, đây là hướng nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao trong bối cảnh ô nhiễm hóa chất mới nổi đang ngày càng được quan tâm trên thế giới cũng như tại Việt Nam.

2. Sự không trùng lặp của đề tài luận án, các số liệu, các kết quả, các nhận xét, kết luận với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong nước và quốc tế

Với những vấn đề mà tôi đã cập nhật được, cùng với những hiểu biết của tôi, Đề tài “Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội” không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án, các bài báo, tạp chí khoa học đã được công bố ở trong nước và quốc tế. Luận án bảo đảm tính trung thực, không sao chép.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Đề tài luận án “Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội” phù hợp với nội dung nghiên cứu. Nội dung nghiên cứu của luận án phù hợp với chuyên ngành Hóa Phân tích và phù hợp với mã số chuyên ngành 9.44.01.18.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm mà tác giả sử dụng trong luận án là kỹ thuật phân tích hiện đại sắc ký lỏng khối phổ (LC-MS/MS) kết hợp chiết pha rắn SPE, đây là phương pháp có độ nhạy và độ chọn lọc cao, phù hợp để phân tích các hợp chất hữu cơ ở mức vết trong môi trường, đã được sử dụng và được công bố trong nhiều công trình nghiên cứu trong nước và trên thế giới, vì vậy đây cũng là phương pháp phân tích có độ tin cậy cần thiết và có tính hợp lý.

5. Các kết quả nghiên cứu và đóng góp mới của luận án. Ý nghĩa khoa học, giá trị thực tiễn và độ tin cậy của các kết quả đó

Luận án đã thực hiện:

+ Tổng quan về các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol; nguồn phát thải, độc tính và sự tồn tại của chúng trong môi trường.

+ Xây dựng và tối ưu hóa phương pháp phân tích các hợp chất hợp chất TCS, TCC, nhóm paraben và bisphenol trong mẫu nước bằng kỹ thuật sắc ký lỏng ghép nối khối phổ (LC-MS/MS) kết hợp chiết pha rắn (SPE).

+ Áp dụng phương pháp đã xây dựng để xác định các hợp chất TCS, TCC, nhóm paraben và bisphenol trong 59 mẫu nước hồ (20 mẫu hồ Tây; 15 mẫu hồ Hoàn Kiếm; 07 mẫu hồ Thiền Quang; 06 mẫu hồ Ba Mẫu; 11 mẫu hồ Yên Sở), 08 mẫu nước các bể bơi khác nhau và 11 mẫu sông Tô Lịch tại Hà Nội.

+ Đánh giá sơ bộ rủi ro sinh thái của các hợp chất nghiên cứu đối với một số sinh vật thủy sinh.

6. Những điểm mới của luận án

+ Luận án đã áp dụng và phát triển phương pháp LC-MS/MS kết hợp chiết pha rắn SPE để xác định các chất gây rối loạn nội tiết: TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nền mẫu nước với độ chính xác cần thiết và hiệu quả cao.

+ Luận án đã cung cấp bộ số liệu ban đầu về mức độ phân bố của các chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong một số mẫu nước khác nhau thu thập tại khu vực nội đô Hà Nội.

+ Luận án 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.

7. Các bài báo của tác giả đã công bố có phản ánh các kết quả chủ yếu của luận án? Chất lượng bài báo, tạp chí đã đăng báo?

Nội dung chính của luận án đã được công bố và chấp nhận công bố trong 05 bài báo được công bố trên các tạp chí khoa học chuyên ngành trong và ngoài nước và các hội thảo quốc tế và hội thảo trong nước. Trong đó có 01 bài đăng trên tạp chí International Journal of Environmental Research. Tạp chí thuộc danh mục ISI (Q2, IF = 3,4); 02 bài tạp chí quốc gia uy tín (Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học và tạp chí VNU Journal of Science); 01 bài đăng trên Kỷ yếu hội thảo quốc tế uy tín (Analytica Vietnam conference 2025); 01 bài đăng trên Kỷ yếu hội thảo quốc gia (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). Các công trình đều có nội dung phù hợp với đề tài nghiên cứu, chứa đựng được nội dung chủ yếu của luận án. Các tạp chí đăng bài của tác giả là các tạp chí chuyên ngành có uy tín và độ tin cậy cao.

8. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của bản luận án

Ưu điểm

Bản luận án gồm 111 trang, với 124 tài liệu tham khảo (trong đó có 05 tài liệu tiếng Việt, 119 tài liệu tiếng Anh, tài liệu mới nhất công bố năm 2025, tài liệu cũ nhất công bố năm 2005), 45 bảng biểu, 36 hình ảnh, được chia làm các phần và chương như sau:

Phần mở đầu: 03 trang

Chương 1: Tổng quan – 32 trang

Chương 2: Nội dung và phương pháp nghiên cứu – 16 trang

Chương 3: Kết quả và thảo luận – 47 trang

Phần kết luận, kiến nghị: 02 trang

Những đóng góp mới của luận án: 01 trang

Danh mục các công trình công bố kết quả của luận án: 01 trang

Tài liệu tham khảo: 09 trang

Phụ lục: 03 phụ lục là Hình ảnh trang thiết bị sử dụng trong luận án (phụ lục 1); Sơ đồ vị trí lấy mẫu nước (phụ lục 2); Kết quả (phụ lục 3).

Nhìn chung bản luận án được trình bày sạch đẹp, rõ ràng, bố cục tương đối logic, hợp lý. Các tiểu mục, bảng biểu được trình bày theo đúng quy định. Đề tài luận án lựa chọn vấn đề nghiên cứu có tính thời sự, liên quan đến nhóm EDCs (Endocrine Disrupting Chemicals) đang được quan tâm toàn cầu. Luận án kết hợp 3 nội dung quan trọng, đó là: Phát triển phương pháp phân tích, khảo sát mức độ ô nhiễm trong môi trường và đánh giá rủi ro sinh thái. Luận án ứng dụng kỹ thuật phân tích hiện đại LC-MS/MS kết hợp SPE, phù hợp với xu hướng nghiên cứu quốc tế. Các kết quả thực nghiệm thực tế tại Hà Nội từ luận án góp phần bổ sung dữ liệu môi trường tại Việt Nam, cung cấp những cơ sở khoa học để làm rõ và xác định hàm lượng các chất gây rối loạn nội tiết: TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nền mẫu nước, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn. Các kết quả của luận án cũng đã bổ sung và hoàn thiện các bước phân tích định lượng TCS, TCC, paraben và bisphenol bằng kỹ thuật LC-MS/MS kết hợp chiết pha rắn SPE, qua đó có thể phát triển để áp dụng phân tích TCS, TCC, paraben và bisphenol trong các mẫu nghiên cứu khác nhau.

Bản tóm tắt luận án “*Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội*” có nội dung khá rõ ràng, mạch lạc với kết cấu và hình thức khoa học phù hợp và phản ánh đầy đủ nội dung chính của luận án.

Nhược điểm

Bên cạnh những ưu điểm đã đạt được, luận án còn tồn tại một số nhược điểm, tác giả cần chỉnh sửa và làm rõ để luận án được hoàn thiện, đó là:

Còn khá nhiều lỗi chính tả, in ấn, thuật ngữ chẳng hạn: *triết pha* rắn (trang 34), *trăm sóc* sức khỏe (trang 91), *tập chung* (trang 95) “triclocarban” thành “triclcarban”, ô nhiễm → ô nhiễm, ... Hay một vài thuật ngữ chưa thống nhất: “bisphenol và dẫn xuất” nhưng trong nghiên cứu chỉ phân tích BPA và BPF. một số bảng chưa thống nhất đơn vị, cách trình bày hình chưa đồng nhất.

* Tên đề tài luận án: Chưa có sự thống nhất giữa tên đề tài luận án ở trang bìa (*Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội*) với phần mở đầu (trang 2- *Nghiên cứu phân tích và đánh giá rủi ro do các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben, bisphenol và dẫn xuất trong môi trường tại Hà Nội*).

*Phần tổng quan:

Luận án chủ yếu tập trung mô tả thông tin, liệt kê số liệu nghiên cứu. Chưa tập trung phân tích sâu xu hướng nghiên cứu như: sự chuyển đổi BPA → BPF/BPS, các phương pháp phân tích mới (QuEChERS, SPME, online SPE), chưa có sự so sánh các phương pháp phân tích, chưa chỉ ra được phương pháp nào hiện nay phổ biến nhất (LC-MS/MS, GC-MS...), hạn chế của các phương pháp trước là gì và do đó luận án này cần giải quyết vấn đề gì về phương pháp.

Phân độc tính của các chất có nêu ra nhưng chưa có giải thích cụ thể, chẳng hạn TCS gây rối loạn nội tiết, ảnh hưởng hormone tuyến giáp... Nhưng chưa giải thích cơ chế gắn receptor (thụ thể), ảnh hưởng endocrine pathway (nội tiết)....

*Phần Chương 2 : Phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm

+ Trong phần đối tượng nghiên cứu có đề cập các mẫu nước mặt được lấy ở sông Tô Lịch và các hồ, trong đó có hồ Ngọc Khánh. Tuy nhiên trong các nghiên cứu không thể hiện có mẫu ở hồ Ngọc Khánh mà là hồ Ba Mẫu.

+ Số lượng mẫu còn hạn chế (59 mẫu nước hồ (20 mẫu hồ Tây; 15 mẫu hồ Hoàn Kiếm; 07 mẫu hồ Thiền Quang; 06 mẫu hồ Ba Mẫu; 11 mẫu hồ Yên Sở), 08 mẫu nước các bể bơi khác nhau và 11 mẫu sông Tô Lịch tại Hà Nội). Đối với nghiên cứu môi trường đô thị lớn như Hà Nội, số lượng này còn nhỏ để đại diện toàn bộ hệ sinh thái. Không có thời gian lấy mẫu cụ thể, chưa có nghiên cứu thể hiện lấy mẫu và phân tích mẫu ở các thời điểm khác nhau.

+ Chưa đưa ra lý do tại sao lấy mẫu ở các địa điểm đã nêu để nghiên cứu, phân tích.

+ Phần 2.3.4.2. trang 42: chưa đưa ra công thức tính giới hạn định lượng của thiết bị (IQL).

Chương 3: Kết quả và thảo luận

Một số hình vẽ, bảng biểu còn thiếu thông tin (các hình 3.1, 3.9, 3.12 chưa có thông tin về các đại lượng đo trên các trục tọa độ)...

Luận án đã cung cấp dữ liệu thực địa mới tại Hà Nội, dữ liệu phân bố các EDCs trong sông và hồ nội đô Hà Nội. Đây là những đóng góp rất đáng giá. Tuy nhiên phần thảo luận chưa sâu, phần lớn nội dung tập trung mô tả nồng độ, so sánh với nghiên cứu khác, nhưng chưa đi sâu phân tích cơ chế phân bố, ảnh hưởng thời gian (vì số mẫu lấy ít, lấy ở một thời gian nhất định, không có sự nghiên cứu lặp lại ở các thời gian khác nhau).

Phân đánh giá rủi ro còn đơn giản, chỉ dùng chỉ số rủi ro $RQ = MEC/PNEC$ đối với từng hợp chất riêng lẻ, nhưng chưa đánh giá: mixture toxicity (độc tính của hỗn hợp), cumulative risk (rủi ro tích lũy), tức là việc đánh giá rủi ro tổng hợp của nhiều hợp chất cùng tồn tại trong môi trường chưa được xem xét. Bởi vì trong thực tế môi trường, các hợp chất thường tồn tại đồng thời và có thể gây ra hiệu ứng cộng hưởng hoặc tương tác.

* Phần kết luận:

Còn dài dòng, dàn trải mà chưa nêu bật được kết quả của luận án đã đáp ứng/vượt mục tiêu đề ra như thế nào

9. Kết luận chung

Luận án trình bày khá sạch đẹp, rõ ràng, khối lượng công việc thực nghiệm lớn. Tôi cho rằng bản luận án đã đáp ứng đầy đủ các yêu cầu chuẩn mực về nội dung và hình thức của một luận án Tiến sĩ. Cá nhân tôi đồng ý đề tác giả bảo vệ luận án của mình tại Hội đồng cấp Học viện sau khi đã chỉnh sửa và hoàn thiện những tồn tại của bản luận án.

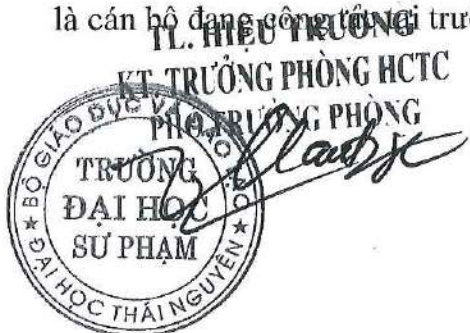
Thái Nguyên, ngày 10 tháng 3 năm 2026

Xác nhận của cơ quan công tác

Trường ĐH Sư phạm-ĐH Thái Nguyên

xác nhận PGS.TS Dương Thị Tú Anh,

là cán bộ đang công tác tại trường.



TS. Bùi Thị Hạnh Lâm

Người nhận xét

PGS.TS Dương Thị Tú Anh

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP CƠ SỞ

Tên nghiên cứu sinh: Tạ Thủy Nguyên

Đề tài: *“Nghiên cứu phân tích và đánh giá rủi ro do các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben, bisphenol và dẫn xuất trong môi trường tại Hà Nội”*

Chuyên ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9.44.01.18

Người nhận xét luận án: PGS.TS. Trịnh Thu Hà Chức danh trong Hội đồng: Phản biện 1

Cơ quan công tác của người nhận xét: Viện Hóa học – Viện Hàn lâm KHCNVN

Nhận xét bao gồm các nội dung sau đây:

1. Nêu ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án. Cách đặt vấn đề và giải quyết vấn đề đã hợp lý hay chưa.

Triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol là các nhóm hợp chất hữu cơ tổng hợp được sử dụng phổ biến trong nhiều ngành công nghiệp với những vai trò khác nhau. Về tính chất hóa lý, các hợp chất triclosan (TCS), triclocarban (TCC), paraben và bisphenol được thêm vào các sản phẩm thương mại nhưng lại không tạo được liên kết hóa học bền vững với vật liệu chính. Do đó, chúng dễ dàng phát tán ra môi trường trong quá trình sản xuất, vận chuyển, bảo quản, sử dụng và thải bỏ. Trong quá trình sử dụng, một phần những hợp chất này đi theo nước thải vào các nguồn nước như sông, hồ, trạm xử lý hay nước biển, chúng tích tụ trong bùn, trầm tích và đi vào cơ thể sống của sinh vật.

Các nghiên cứu trên động vật thí nghiệm đã chỉ ra những hóa chất này có độc tính nhất định và do đó chúng được xếp vào nhóm chất gây rối loạn nội tiết mới nổi (Endocrine disrupting chemicals: EDCs). Một số tổ chức trên thế giới đã ban hành các tiêu chuẩn nhằm giới hạn nồng độ cho phép của các hóa chất này trong sản phẩm thương mại, thậm chí có những chất còn bị cấm trong các vật dụng tiếp xúc trực tiếp với con người.

Chính vì vậy, việc quy định sử dụng và kiểm soát nguồn phát thải các hóa chất tổng hợp nói chung và nhóm chất gây rối loạn nội tiết (EDCs) nói riêng, nhằm bảo vệ môi trường trở nên cấp bách hơn bao giờ hết. Tuy nhiên, các phương pháp phân tích chính xác, hiện đại và hiệu quả để định lượng các hóa chất như TCS, TCC, paraben và bisphenol trong sản phẩm và môi trường vẫn còn hạn chế. là do thiếu nghiên cứu cập nhật về phương pháp phân tích phù hợp, thiếu các báo cáo quan trắc tổng thể về mức độ phân bố và ô nhiễm, cùng với việc hạn chế thông tin về rủi ro do sự tích lũy của các chất EDCs trong môi trường. Do đó đề tài *“Nghiên cứu phân tích và đánh giá rủi ro do các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben, bisphenol và dẫn xuất trong môi trường tại Hà Nội”* là cần thiết, có tính khoa học và có giá trị thực tiễn cao.

2. Sự hợp lý và độ tin cậy của phương pháp nghiên cứu.

Các kết quả trong luận án có độ tin cậy và độ chính xác cao. Luận án sử dụng các phương pháp phân tích trên thiết bị hiện đại UHPLC, phù hợp với nội dung nghiên cứu, có độ tin cậy và độ chính xác cao. Các phương pháp lấy mẫu tuân theo các quy chuẩn, tiêu chuẩn của Việt Nam. Các kết quả được xử lý theo phương pháp thống kê bằng các phần mềm ưu việt, hiện đại.

3. Đánh giá các kết quả đạt được, nêu những đóng góp mới và giá trị của các đóng góp đó.

Một số kết quả của luận án:

- Nghiên cứu đã chuẩn hóa phương pháp xác định các hợp chất hữu cơ gây rối loạn nội tiết (TCS, TCC, paraben và bisphenol) trong mẫu nước, sử dụng kỹ thuật chiết pha rắn (SPE) kết hợp với sắc ký lỏng khối phổ (LC-MS/MS). Các phương pháp này có độ thu hồi, độ lặp lại và độ tái lặp tốt, cùng với giới hạn phát hiện đủ thấp, đảm bảo việc định lượng chính xác các chất mục tiêu trong mẫu nước.

- Nghiên cứu đã đưa ra được bộ dữ liệu kết quả về nồng độ các chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong môi trường nước (bể bơi, hồ, sông) tại khu vực Hà Nội từ năm 2023 đến 2024.

- Nghiên cứu đã được dữ liệu về ước lượng rủi ro sinh thái do sự tích lũy của các chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong mẫu nước hồ và nước sông tại khu vực Hà Nội từ năm 2023 đến 2024. Tại 4 hồ (Thiền Quang, Ba Mẫu, Hồ Tây, Yên Sở), chỉ số rủi ro (RQ) trung bình của TCS trong khoảng 4,90 - 7,46, (< 1), điều này cho thấy nguy cơ ảnh hưởng đáng kể đến sinh vật. Trong mẫu nước thải (nước sông Tô Lịch), chỉ số RQ của MeP (6,91) và PrP (1,34) cho thấy nguy cơ tác động tiêu cực đến hệ sinh thái của 2 chất này là rất lớn.

4. Các kết luận của luận án có phù hợp với cách đặt vấn đề ở đầu luận án và có đủ sức thuyết phục hay không? Những ưu điểm và thiếu sót, những điểm cần được bổ sung và sửa chữa?

Các kết luận của luận án phù hợp với cách đặt vấn đề ở đầu luận án. Luận án đã thực hiện nghiên cứu đầy đủ các nội dung phù hợp với mục tiêu nghiên cứu đề ra với khối lượng công việc lớn, có nhiều số liệu và kết quả, phương pháp phân tích chính xác, có nhiều điểm mới. Luận án có bố cục hợp lý, đúng theo quy định của Học viện Khoa học và Công nghệ.

Một số điểm cần bổ xung và chỉnh sửa:

- Phần Mở đầu cần viết ngắn gọn lại.

- Phần đánh giá rủi ro sinh thái, cần phải viết rõ cụ thể tên loài của tảo, giáp xác và cá chép trong nghiên cứu này.

- Phần thực nghiệm chương 2

+ Cần bổ xung TLTK cho các quy trình, phương pháp nghiên cứu xác định các điều kiện phân tích sắc kí.

+ Cần bổ xung TLTK cho các quy trình xử lý mẫu.

+ Mục 2.4. Khảo sát quy trình xử lý mẫu. Cần phải thống nhất trong các quy trình xử lý mẫu: (Tốc độ nạp mẫu vào cột chiết là khoảng 2 giọt/giây; Phải lọc mẫu qua màng lọc có kích thước 0,45 μm).

+ Thu nhận mẫu, phải chuyển lên phần đầu chương 2, sau phần hóa chất và thiết bị. Bổ xung bảng tóm tắt về các loại mẫu đã thu thập để dùng trong nghiên cứu.

- Chương 3. Kết quả và thảo luận

+ Phân đánh giá rủi ro sinh thái, cần phải viết rõ cụ thể **tên loài** của tảo, giáp xác và cá trong nghiên cứu này.

+ Viết hóa các con số trong hình 3.14; 3.15; 3.27; 3.28; 3.29

+ Xem lại trình bày thống nhất về “số có nghĩa” (bảng 3.20, bảng 3.28).

+ Mục 3.5. Chỉnh sửa lỗi in ấn RQ thay Rq trong các bảng.

5. Đánh giá về sự trùng lặp của luận án so với các đồ án, luận văn, luận án hay công trình khoa học đã công bố trong và ngoài nước ? Cần khẳng định luận án có trùng lặp hay không trùng lặp? Nếu trùng lặp, đề nghị ghi rõ tên, nhà xuất bản, năm xuất bản của tài liệu đã công bố.

Tên đề tài và các nội dung nghiên cứu trong luận án của NCS Tạ Thủy Nguyên không trùng lặp với các kết quả nghiên cứu của các tác giả khác đã công bố ở trong và ngoài nước.

6. Nhận xét về chất lượng những bài báo khoa học đã được nghiên cứu sinh công bố, khẳng định sự phù hợp về nội dung của chúng với nội dung luận án. Nhận xét về vị thế khoa học của các diễn đàn, nơi các bài báo được công bố có đáp ứng yêu cầu đối với luận án tiến sĩ?

Tác giả đã có 05 bài báo được công bố và chấp nhận công bố trên các tạp chí khoa học chuyên ngành trong và ngoài nước và các hội thảo quốc tế và hội thảo trong nước. Trong đó có 01 bài đăng trên tạp chí International Journal of Environmental Research. Tạp chí thuộc danh mục ISI (Q2, IF = 3,4); 02 bài tạp chí quốc gia uy tín (Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học và tạp chí VNU Journal of Science); 01 bài đăng trên Kỷ yếu hội thảo quốc tế uy tín (Analytica Vietnam conference 2025) và trong nước uy tín; 01 bài đăng trên Kỷ yếu hội thảo quốc gia (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).

7. Tính trung thực trong việc trích dẫn các công trình đã được nghiên cứu sinh công bố trong và ngoài nước, tài liệu tham khảo.

Luận án sử dụng tài liệu tham khảo phong phú, có nội dung phù hợp (danh mục gồm 124 tài liệu tham khảo). Tài liệu tham khảo được cập nhật đến năm 2025 và trích dẫn rõ ràng và đầy đủ.

8. Kết luận:

Luận án thực hiện một khối lượng lớn công việc, thu được một số kết quả có ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn, đáp ứng các yêu cầu của luận án tiến sĩ ngành Hóa phân tích. Các kết quả của luận án được công bố trên các tạp chí khoa học quốc tế, và quốc gia có uy tín cũng như tại hội thảo.

Luận án có đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án Tiến sĩ Hóa Phân tích để được bảo vệ tại Hội đồng cấp Cơ sở, và trình bản luận án ra bảo vệ trước hội đồng đánh giá Luận án cấp Học viện sau khi chỉnh sửa theo các góp ý của hội đồng.

Hà Nội, ngày 9 tháng 03 năm 2026

Người nhận xét



PGS.TS. Trịnh Thu Hà

Hà Nội, ngày 24 tháng 3 năm 2026

**QUYẾT NGHỊ CỦA
HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN**

Họ và tên NCS: Tạ Thủy Nguyên

Tên đề tài luận án: *“Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội”*

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9 44 01 18

Người hướng dẫn chính: PGS. TS. Trần Mạnh Trí – Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn phụ: TS. Đào Hải Yến – Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

1. Kết quả bỏ phiếu đánh giá luận án của Hội đồng

07 phiếu tán thành trong đó 05 phiếu đánh giá xuất sắc

2. Những kết luận khoa học cơ bản, những điểm mới, đóng góp mới của luận án

- **Xây dựng và chuẩn hóa bộ phương pháp phân tích hiện đại:** Lần đầu tiên tại Việt Nam, ba bộ phương pháp phân tích LC-MS/MS riêng biệt, được tối ưu hóa và thẩm định đầy đủ theo các tiêu chí AOAC, đã được xây dựng cho: (i) triclosan (TCS) và triclocarban (TCC), (ii) nhóm 7 paraben (MeP, EtP, PrP, iPrP, BuP, BzP, HepP), và (iii) bisphenol A (BPA) và bisphenol F (BPF) trong các nền mẫu nước sông, hồ và bể bơi tại Hà Nội. Các phương pháp này sử dụng kỹ thuật chiết pha rắn (SPE) kết hợp với sắc ký lỏng ghép nối khối phổ hai lần (LC-MS/MS) đạt độ nhạy, độ chọn lọc và độ chính xác cao. Giới hạn phát hiện (MDL) đạt mức ng/L, phù hợp cho phân tích lượng vết trong môi trường nước.

- **Cung cấp bộ số liệu nền ban đầu về phân bố các chất ô nhiễm tại Hà Nội:** Nghiên cứu đã áp dụng các phương pháp đã chuẩn hóa để xác định mức độ phân bố của TCS, TCC, paraben và bisphenol trong 59 mẫu nước hồ (Hồ Tây, Hồ Hoàn Kiếm, Hồ Thiền Quang, Hồ Ba Mẫu, Hồ Yên Sở), 11 mẫu nước sông Tô Lịch và 08 mẫu nước bể bơi tại Hà Nội năm 2023–2024. Đây là bộ dữ liệu đầu tiên và có hệ thống về nhóm chất gây rối loạn nội tiết (EDCs) mới nổi này tại khu vực nội đô Hà Nội.

- **Đánh giá sơ bộ rủi ro sinh thái:** Thông qua chỉ số rủi ro (Risk Quotient – RQ), luận án đã đánh giá sơ bộ rủi ro sinh thái của các chất nghiên cứu đối với 3



nhóm sinh vật thủy sinh đặc trưng của vùng nước ngọt châu Á và châu Âu (tảo lục – *Chlorella* sp., giáp xác – *Daphnia magna* và cá chép – *Cyprinus carpio*). Kết quả cho thấy TCS tại 4 hồ nội đô (Thiên Quang, Ba Mẫu, Hồ Tây, Yên Sở) có RQ trung bình trong khoảng 4,90–7,46, cho thấy nguy cơ ảnh hưởng đáng kể đến hệ sinh thái thủy sinh; methylparaben (MeP) và propylparaben (PrP) trong nước sông Tô Lịch có $RQ > 1$. Đây là cơ sở khoa học quan trọng cho công tác quản lý và kiểm soát ô nhiễm.

- **Xác định đặc trưng phân bố của các chất ô nhiễm:** TCS và TCC có nồng độ cao hơn trong nước sông so với nước hồ (có nguồn gốc từ nước thải sinh hoạt), trong khi BPA lại phổ biến hơn trong nước hồ (liên quan đến các hoạt động thương mại và bao bì nhựa). Methylparaben (MeP) và propylparaben (PrP) có nồng độ cao hơn ở sông, còn butylparaben (BuP) xuất hiện nhiều hơn ở hồ.

3. Cơ sở khoa học, độ tin cậy của những luận điểm và những kết luận nêu trong luận án

Phương pháp nghiên cứu trong luận án có cơ sở khoa học vững chắc, độ tin cậy cao. Kết quả của luận án có ý nghĩa khoa học, thiết thực và có tính ứng dụng rất cao, góp phần làm sáng tỏ các vấn đề khoa học.

- Phương pháp phân tích LC-MS/MS là kỹ thuật phân tích hiện đại, có độ nhạy và độ chọn lọc cao, được công nhận rộng rãi trong cộng đồng khoa học quốc tế để phân tích EDCs trong môi trường nước.

- Sử dụng chất đồng hành đồng vị bền ($\text{TCS-}^{13}\text{C}_{12}$, $\text{MeP-}^{13}\text{C}_6$, $\text{BuP-}^{13}\text{C}_6$, $\text{BPA-}^{13}\text{C}_{12}$, BPF-d_{10}) để hiệu chỉnh ảnh hưởng của nền mẫu, đảm bảo độ chính xác cao cho kết quả phân tích.

- Phương pháp đã được thẩm định đầy đủ: MDL, MQL, độ thu hồi (70–106%), độ lặp lại ($\text{RSD} < 15\%$), độ tái lặp đáp ứng tiêu chuẩn AOAC. Giá trị MDL trong khoảng 0,04 – 0,29 ng/L (TCS, TCC), 0,05 – 0,28 ng/mL (paraben), 1,2 ng/L (bisphenol).

- Quy trình SPE với cột Oasis HLB được khảo sát, tối ưu hóa toàn diện (loại cột, dung môi rửa giải, thể tích, pH mẫu) và là kỹ thuật được ứng dụng phổ biến, đáng tin cậy trong phân tích môi trường.

- Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu tuân theo các tiêu chuẩn hiện hành của Việt Nam (TCVN 6663-6:2018; TCVN 6663-4:2020; TCVN 6663-3:2016).

- Luận án sử dụng 124 tài liệu tham khảo, chủ yếu là tiếng Anh, cập nhật đến năm 2025, được trích dẫn trung thực, rõ ràng và đầy đủ.

- Đề tài luận án không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án đã được công bố trong và ngoài nước. Nội dung luận án phù hợp với tên đề tài và chuyên ngành Hóa phân tích (mã số 9440118).

4. Ý nghĩa về lý luận, thực tiễn và những đề nghị sử dụng các kết quả nghiên cứu của luận án

Luận án có ý nghĩa về lý luận khoa học và thực tiễn, đáp ứng các yêu cầu của Quy chế đào tạo sau đại học hiện hành.

Ý nghĩa lý luận:

- Luận án bổ sung và hoàn thiện cơ sở lý luận cho việc phân tích lượng vết các hợp chất EDCs mới nổi trong môi trường nước bằng kỹ thuật sắc ký lỏng ghép nối khối phổ. Các quy trình phân tích đã được chuẩn hóa có thể được phổ biến và ứng dụng tại các phòng thí nghiệm hóa phân tích môi trường trên cả nước. Đây cũng là tiền đề cho việc xây dựng tiêu chuẩn/quy chuẩn quốc gia về phương pháp phân tích và giới hạn cho phép của các nhóm chất này trong môi trường nước.

Ý nghĩa thực tiễn:

- Bộ số liệu về mức độ ô nhiễm TCS, TCC, paraben và bisphenol tại các hồ, sông và bể bơi nội đô Hà Nội là cơ sở khoa học quan trọng để: (i) đề xuất các biện pháp quản lý, kiểm soát ô nhiễm phù hợp cho khu vực đô thị; (ii) khuyến cáo người dân và các cơ quan chức năng về thực trạng ô nhiễm EDCs trong môi trường nước; (iii) hỗ trợ các nhà hoạch định chính sách xây dựng quy chuẩn kỹ thuật về nước thải và nước mặt; (iv) định hướng cho các nghiên cứu tiếp theo về quan trắc EDCs trong môi trường nước tại Việt Nam.

- Các kết quả của luận án đã được công bố trên 05 công trình khoa học gồm: 01 bài báo quốc tế ISI (Q2, IF = 3,4 – 3,5); 02 bài báo tạp chí chuyên ngành trong nước được Hội đồng Giáo sư Nhà nước tính điểm; 01 bài báo tại Hội nghị quốc tế Analytica Vietnam 2025; và 01 bài báo tại Hội thảo khoa học trong nước. Các công trình có nội dung phản ánh trực tiếp và đầy đủ các kết quả nghiên cứu của luận án.

5. Những thiếu sót về nội dung và hình thức của luận án

Nội dung nghiên cứu của luận án được trình bày khoa học, logic và đầy đủ. Các chương, mục, đề mục, tiểu mục được trình bày rõ ràng, có tính trình tự và khoa học cao. Các bảng biểu, hình vẽ, sơ đồ được thiết kế, chú thích ngắn gọn, đầy đủ, rõ ràng. Tuy nhiên, cần chỉnh sửa một số lỗi về chính tả, in ấn, thống nhất danh pháp và chuẩn hóa các thuật ngữ; đồng thời chỉnh sửa chất lượng hình ảnh của các đồ thị, biểu đồ để rõ nét hơn.

Về nội dung:

- Phần tổng quan chủ yếu liệt kê, mô tả số liệu; cần phân tích sâu hơn về xu hướng nghiên cứu (chuyển đổi BPA → BPF/BPS; các phương pháp phân tích mới như QuEChERS, SPME, online SPE), so sánh ưu/nhược điểm của các phương pháp phân tích hiện hành và chỉ ra những hạn chế cần khắc phục. Cần bổ sung cơ chế tác dụng của các chất lên receptor nội tiết (endocrine pathway).

- Phần đối tượng nghiên cứu (Chương 2): đề cập đến hồ Ngọc Khánh trong mục 2.1, nhưng thực tế nghiên cứu là hồ Ba Mẫu – cần điều chỉnh cho nhất quán. Cần bổ sung lý do lựa chọn các địa điểm lấy mẫu cụ thể và bổ sung bảng tóm tắt các loại mẫu đã thu thập.

- Số lượng mẫu còn hạn chế và chỉ lấy tại một thời điểm (tháng 8/2024) – chưa phản ánh đầy đủ biến động theo mùa và không gian. Cần bổ sung thảo luận về giới hạn này khi diễn giải kết quả.

- Phần thảo luận kết quả (Chương 3) cần mở rộng: giải thích cơ chế phân bố, nguồn gốc biến đổi nồng độ giữa các điểm lấy mẫu; so sánh chi tiết hơn với số liệu nghiên cứu quốc tế trong điều kiện tương tự.

- Phần đánh giá rủi ro sinh thái còn đơn giản: mới chỉ đánh giá đơn chất (single compound RQ), chưa xem xét độc tính hỗn hợp (mixture toxicity) và rủi ro tích lũy tổng hợp (cumulative risk) khi nhiều chất cùng tồn tại trong môi trường. Cần ghi rõ tên loài cụ thể của tảo, giáp xác và cá chép được sử dụng trong đánh giá.

- Cần bổ sung tài liệu tham khảo nguồn gốc (primary sources) cho các điều kiện phân tích và quy trình xử lý mẫu nêu ở Chương 2. Phần tổng quan cần bổ sung thông tin về độ tan của các chất trong các dung môi chiết và xử lý mẫu cụ thể.

- Cần bổ sung thảo luận về khả năng mở rộng ứng dụng các phương pháp đã xây dựng cho các nền mẫu khác (nước ngầm, nước thải, bùn, trầm tích) và đề xuất hướng nghiên cứu tiếp theo.

Về hình thức:

- Còn nhiều lỗi chính tả, in ấn và thuật ngữ chưa nhất quán (ví dụ: “triệt pha rắn” thay vì “chiết pha rắn”; “triclcarban” thay vì “triclocarban”; “ô nhiễm” thay vì “ô nhiễm”).

- Chưa thống nhất về đơn vị nồng độ: nhiều chỗ dùng ng/mL và ng/L lẫn lộn, đặc biệt trong phần kết quả phân tích mẫu thực tế và phần kết luận; cần rà soát và chuẩn hóa toàn bộ.

- Tên đề tài luận án chưa thống nhất giữa trang bìa và phần mở đầu (trang 2 ghi “Nghiên cứu phân tích và đánh giá rủi ro do các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben, bisphenol và dẫn xuất trong môi trường tại Hà Nội”), khác với tên trên bìa chính. Cần hiệu chỉnh cho thống nhất.

- Một số hình vẽ (Hình 3.1, 3.9, 3.12, 3.14, 3.15, 3.27, 3.28, 3.29) chưa có đầy đủ thông tin trên các trục tọa độ; một số hình minh họa quy trình xử lý mẫu tiếng Anh trong bản tóm tắt khác với bản tiếng Việt; một số hình còn giữ nguyên tiếng Anh (Hình 3.10).

- Danh mục viết tắt nên chia thành cột, kèm phần tiếng Anh và tiếng Việt, bao gồm tên các chất. Cần thống nhất cách viết hoa/thường của các thuật ngữ chuyên ngành trong toàn bộ luận án.

- Phần kết luận cần chỉnh sửa: không dùng dấu hoa thị (*) ở đầu đoạn văn; tránh dàn trải, cần nêu rõ mức độ đáp ứng mục tiêu đã đề ra. Phần mở đầu cần được viết ngắn gọn, súc tích hơn.

- Bảng 3.20 và 3.28: cần xem lại cách trình bày “số có nghĩa”. Mục 3.5: cần sửa lỗi in ấn “RQ” thay vì “Rq” trong các bảng. Cần kiểm tra và thống nhất tài liệu tham khảo (số trang, ID bài báo: tài liệu 3, 8, 12, 92...).

6. Mức độ đáp ứng các yêu cầu của luận án

Luận án “Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội” của NCS Tạ Thuỷ Nguyên có ý nghĩa khoa học và thực tiễn, nội dung nghiên cứu phong phú, có nhiều kết quả mới, có khối lượng thực nghiệm lớn với các kết quả đáng tin cậy, đáp ứng được đầy đủ các yêu cầu về nội dung và hình thức của một luận án Tiến sĩ chuyên ngành Hóa phân tích. Bản tóm tắt luận án phản ánh đúng, trung thực và đầy đủ những nội dung cơ bản đề ra trong luận án.

7. Những điểm cần bổ sung, sửa chữa (nếu có) trước khi nộp luận án cho Thư viện Quốc gia Việt Nam

Sửa tất cả lỗi và bổ sung theo ý kiến đóng góp của Hội đồng.

8. Kiến nghị của Hội đồng về việc công nhận trình độ và cấp bằng tiến sĩ cho nghiên cứu sinh

- Hội đồng tán thành (100%) nhất trí đề nghị Học viện Khoa học và Công nghệ công nhận trình độ và cấp bằng tiến sĩ chuyên ngành Hóa phân tích cho nghiên cứu sinh Tạ Thuỷ Nguyên.

- Tất cả (07) các thành viên Hội đồng nhất trí thông qua quyết nghị bằng biểu quyết công khai.

THƯ KÝ



TS. Dương Tuấn Hưng

CHỦ TỊCH



GS. TS. Nguyễn Văn Tuyên

XÁC NHẬN CỦA
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

KT. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC



Nguyễn Thị Trung



Hà Nội, ngày 24 tháng 03 năm 2026

**BIÊN BẢN CỦA
HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN**

Họ và tên NCS: Tạ Thuỷ Nguyên

Tên đề tài luận án: *“Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội”*

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9 44 01 18

Người hướng dẫn chính: PGS. TS. Trần Mạnh Trí – Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn phụ: TS. Đào Hải Yến – Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đại biểu tham dự: PGS. TS. Nguyễn Xuân Nhiệm – Phó Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Phần I:

- Đại diện cơ sở đào tạo tuyên bố lý do, đọc quyết định của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện và đề nghị Chủ tịch Hội đồng điều khiển phiên họp
- Chủ tịch Hội đồng công bố danh sách thành viên có mặt, thông qua chương trình buổi bảo vệ, đề nghị Thư ký thông báo các điều kiện chuẩn bị cho buổi bảo vệ và đọc lý lịch khoa học của NCS
- Thư ký thông báo các điều kiện cho buổi bảo vệ
 - Đã tập hợp đầy đủ 07 nhận xét luận án của 07 thành viên trong Hội đồng;
 - Đã có giấy xác nhận của các đồng tác giả cho phép NCS được sử dụng bài báo;
 - Luận án, thông tin tóm tắt về những đóng góp mới của luận án tiến sĩ được đăng trên trang web của Bộ Giáo dục và Đào tạo ngày 29/01/2026 và website Học viện KH&CN ngày 27/01/2026;
 - Tin về ngày bảo vệ đã được đăng trên trang web của Học viện KHCN ngày 13/03/2026;
 - Thư ký Hội đồng đọc tóm tắt LLKH và bảng điểm của NCS.NCS có đủ các điều kiện để bảo vệ luận án tiến sĩ cấp Học viện
- Các thành viên hội đồng và những người tham dự nêu câu hỏi hoặc ý kiến thắc mắc (nếu có) về lý lịch khoa học và quá trình đào tạo của nghiên cứu sinh



5. Nghiên cứu sinh trình bày nội dung luận án trong thời gian không quá 30 phút. Không được đọc bản tóm tắt luận án hoặc văn bản chuẩn bị trước
6. Các phản biện đọc nhận xét và đặt câu hỏi

- TS. Bùi Quang Minh, Phản biện 1 đọc nhận xét phản biện.

Luận án nghiên cứu có tính cấp thiết; kết quả thu được có ý nghĩa khoa học và thực tiễn trong việc phát triển quy trình phân tích, đồng thời là tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo đối với các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong các đối tượng mẫu khác, thậm chí cho cả khu vực khác ngoài Hà Nội.

Các công bố của luận án phản ánh đúng kết quả của luận án, không trùng lặp với các đề tài nghiên cứu đã công bố trong và ngoài nước. Có sự phù hợp tốt giữa tên đề tài với nội dung nghiên cứu, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành. Luận án sử dụng 124 tài liệu tham khảo, chủ yếu là tiếng Anh, cập nhật đến năm 2025, được trích dẫn trung thực, rõ ràng và đầy đủ.

Kết quả mới:

- Đã nghiên cứu xây dựng quy trình phân tích các nhóm chất hữu cơ mới nổi gây rối loạn nội tiết như triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong mẫu nước bằng phương pháp LC-MS/MS, kết hợp xử lý mẫu bằng SPE, cho hiệu quả tốt.

- Đã áp dụng quy trình nghiên cứu để xác định hàm lượng các nhóm chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong một số mẫu nước sông, hồ. Bước đầu đã cung cấp được bộ số liệu về sự phân bố của các hợp chất TCS, TCC, paraben và bisphenol trong nước hồ và nước sông khu vực Hà Nội.

- Luận án đã ước lượng và đánh giá rủi ro sinh thái đối với các nhóm chất này trong mẫu nước hồ, nước sông đối với 03 loài thủy sinh vật gồm tảo xanh, giáp xác và cá chép. Kết quả này là cần thiết và có ý nghĩa khoa học, thực tiễn tốt.

- Luận án có khối lượng thực nghiệm khá lớn; kết quả nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn trong việc xây dựng các quy trình phân tích các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước, đồng thời bước đầu đánh giá rủi ro sinh thái của các hợp chất này. Cấu trúc luận án và hình thức trình bày logic, hợp lý theo quy định.

- PGS. TS. Nguyễn Thị Ánh Hương, Phản biện 2 đọc nhận xét phản biện.

Đề tài luận án là cần thiết, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn trong việc phát triển quy trình phân tích và bước đầu ước tính rủi ro sinh thái do sự tích lũy của các chất này đối với tảo xanh, giáp xác và cá chép.

Đề tài luận án không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án của các tác giả khác đã công bố trong và ngoài nước. Tác giả sử dụng 124 tài liệu tham khảo, cập nhật đến 2025, được trích dẫn trung thực, rõ ràng và đầy đủ.

Nội dung luận án phù hợp với tên đề tài và chuyên ngành Hoá phân tích mã số 9440118.

Kết quả đạt được của luận án:

- Đã nghiên cứu xây dựng quy trình phân tích các nhóm chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong mẫu nước (sông, hồ) bằng phương pháp LC-MS/MS, kết hợp xử lý mẫu bằng SPE, cho hiệu quả tốt. Các quy trình đã được thẩm định và đáp ứng các tiêu chí của AOAC.

- Đã áp dụng quy trình nghiên cứu để xác định hàm lượng các nhóm chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong một số mẫu nước sông, hồ lấy tại khu vực Hà Nội (Hồ Tây, Ba Mẫu, Thiên Quang, Hoàn Kiếm, Yên Sở, sông Tô Lịch). Từ đó, nghiên cứu đã ước tính rủi ro sinh thái do sự tích lũy của các chất này đối với tảo xanh, giáp xác và cá chép. Kết quả bước đầu cho thấy chỉ số rủi ro trung bình của triclosan tại 4 hồ (Thiên Quang, Ba Mẫu, Hồ Tây, Yên Sở) có nguy cơ ảnh hưởng đáng kể đến sinh vật.

Luận án có khối lượng thực nghiệm khá lớn; kết quả nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn trong việc xây dựng các quy trình phân tích các hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước, đồng thời bước đầu đánh giá rủi ro sinh thái của các hợp chất này.

Luận án có kết cấu và hình thức trình bày logic theo quy định.

Tuy nhiên, luận án vẫn còn nhiều thiếu sót và cần được chỉnh sửa, hoàn thiện.

7. Tác giả luận án trả lời các câu hỏi của phản biện

8. Các thành viên khác trong Hội đồng đưa ra ý kiến nhận xét và đặt câu hỏi

- PGS. TS. Nguyễn Xuân Trường, ủy viên Hội đồng đồng ý với các ý kiến của phản biện và nhận xét. Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về hình thức và nội dung của luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa phân tích và đề nghị Hội đồng thông qua để NCS Tạ Thuỷ Nguyên được xem xét nhận học vị Tiến sĩ.

- PGS. TS. Dương Thị Tú Anh, ủy viên Hội đồng đồng ý với các ý kiến của phản biện và nhận xét. Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về hình thức và nội dung của luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa phân tích và đề nghị Hội đồng thông qua để NCS Tạ Thuỷ Nguyên được xem xét nhận học vị Tiến sĩ. PGS. TS. Vũ Anh Tuấn đề xuất một số góp ý và chỉnh sửa cho luận án.

- PGS. TS. Trịnh Thu Hà: Đề tài luận án có nhiều kết quả có giá trị khoa học và thực tiễn cao. Luận án được trình bày logic, phản ánh đúng và đủ các nội dung nghiên cứu, đáp ứng được yêu cầu của luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa phân tích. Đề nghị Hội đồng thông qua để NCS Tạ Thuỷ Nguyên được xem xét nhận học vị Tiến sĩ sau khi chỉnh sửa theo ý kiến của Hội đồng.

- TS. Dương Tuấn Hưng, ủy viên/thư ký Hội đồng đồng ý với các ý kiến phản biện và đánh giá cao các kết quả của luận án, có ý nghĩa khoa học, thiết thực. Luận án đã đáp ứng đầy đủ các yêu cầu của một luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa phân tích.

9. Những người tham dự có thể đặt câu hỏi để kiểm tra kiến thức và trình độ nghiên cứu khoa học của nghiên cứu sinh

- Không có câu hỏi

10. Tác giả luận án trả lời các câu hỏi nêu ra

11. Đại diện tập thể hướng dẫn phát biểu ý kiến bằng văn bản

PGS. TS. Trần Mạnh Trí - Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, phát biểu.

- Tập thể hướng dẫn NCS cảm ơn, ghi nhận ý kiến nhận xét, trao đổi của Hội đồng bảo vệ và sẽ chỉnh sửa luận án.

- NCS có nhiều nỗ lực, quyết tâm, học hỏi, trau dồi kiến thức và rèn luyện các kỹ năng trong nghiên cứu. NCS có nhiều công bố tốt.

Phần II: Hội đồng họp riêng để bầu ban kiểm phiếu, bỏ phiếu kín và thảo luận thông qua quyết nghị của Hội đồng

1. Ban kiểm phiếu gồm 3 người (1 trưởng ban và 2 ủy viên). Chủ tịch Hội đồng không tham gia ban kiểm phiếu

Trưởng ban: PGS. TS. Nguyễn Thị Ánh Hương

02 Ủy viên:

- PGS. TS. Trịnh Thu Hà
 - TS. Dương Tuấn Hưng
2. Sau khi đánh giá tán thành luận án, người bỏ phiếu có thể xem xét đánh giá luận án đạt loại xuất sắc hay không. Luận án được đánh giá xuất sắc nếu:
 - a. Luận án có giá trị cao về khoa học, có đóng góp đáng kể trong việc bổ sung, phát triển và làm phong phú thêm kiến thức lý thuyết của khoa học chuyên ngành, được thể hiện qua các bài báo đã công bố trên các tạp chí khoa học có uy tín về chất lượng khoa học ở trong và ngoài nước, hoặc
 - b. Luận án có giá trị khoa học và thực tiễn, kết quả của luận án đã được ứng dụng trên diện rộng và được đánh giá cao

- 05/07 phiếu đánh giá xuất sắc

3. Quyết nghị của Hội đồng phải nêu được các vấn đề theo trình tự sau:

- Kết quả bỏ phiếu đánh giá luận án của Hội đồng

07 phiếu tán thành trong đó 05 phiếu đánh giá xuất sắc

- Những kết luận khoa học cơ bản, những điểm mới, đóng góp mới của luận án

- **Xây dựng và chuẩn hóa bộ phương pháp phân tích hiện đại:** Lần đầu tiên tại Việt Nam, ba bộ phương pháp phân tích LC-MS/MS riêng biệt, được tối ưu hóa và thẩm định đầy đủ theo các tiêu chí AOAC, đã được xây dựng cho: (i) triclosan (TCS) và triclocarban (TCC), (ii) nhóm 7 paraben (MeP, EtP, PrP, iPrP, BuP, BzP, HepP), và (iii) bisphenol A (BPA) và bisphenol F (BPF) trong các nền mẫu nước sông, hồ và bể bơi tại Hà Nội. Các phương pháp này sử dụng kỹ thuật chiết pha rắn (SPE) kết hợp với sắc ký lỏng ghép nối khối phổ hai lần (LC-MS/MS) đạt độ nhạy, độ chọn lọc và độ chính xác cao. Giới hạn phát hiện (MDL) đạt mức ng/L, phù hợp cho phân tích lượng vết trong môi trường nước.

- **Cung cấp bộ số liệu nền ban đầu về phân bố các chất ô nhiễm tại Hà Nội:** Nghiên cứu đã áp dụng các phương pháp đã chuẩn hóa để xác định mức độ phân bố của TCS, TCC, paraben và bisphenol trong 59 mẫu nước hồ (Hồ Tây, Hồ Hoàn Kiếm, Hồ Thiền Quang, Hồ Ba Mẫu, Hồ Yên Sở), 11 mẫu nước sông Tô Lịch và 08 mẫu nước bề bơi tại Hà Nội năm 2023–2024. Đây là bộ dữ liệu đầu tiên và có hệ thống về nhóm chất gây rối loạn nội tiết (EDCs) mới nổi này tại khu vực nội đô Hà Nội.

- **Đánh giá sơ bộ rủi ro sinh thái:** Thông qua chỉ số rủi ro (Risk Quotient – RQ), luận án đã đánh giá sơ bộ rủi ro sinh thái của các chất nghiên cứu đối với 3 nhóm sinh vật thủy sinh đặc trưng của vùng nước ngọt châu Á và châu Âu (tảo lục – *Chlorella* sp., giáp xác – *Daphnia magna* và cá chép – *Cyprinus carpio*). Kết quả cho thấy TCS tại 4 hồ nội đô (Thiền Quang, Ba Mẫu, Hồ Tây, Yên Sở) có RQ trung bình trong khoảng 4,90–7,46, cho thấy nguy cơ ảnh hưởng đáng kể đến hệ sinh thái thủy sinh; methylparaben (MeP) và propylparaben (PrP) trong nước sông Tô Lịch có RQ > 1. Đây là cơ sở khoa học quan trọng cho công tác quản lý và kiểm soát ô nhiễm.

- **Xác định đặc trưng phân bố của các chất ô nhiễm:** TCS và TCC có nồng độ cao hơn trong nước sông so với nước hồ (có nguồn gốc từ nước thải sinh hoạt), trong khi BPA lại phổ biến hơn trong nước hồ (liên quan đến các hoạt động thương mại và bao bì nhựa). Methylparaben (MeP) và propylparaben (PrP) có nồng độ cao hơn ở sông, còn butylparaben (BuP) xuất hiện nhiều hơn ở hồ.

- Cơ sở khoa học, độ tin cậy của những luận điểm và những kết luận nêu trong luận án

- Phương pháp nghiên cứu trong luận án có cơ sở khoa học vững chắc, độ tin cậy cao. Kết quả của luận án có ý nghĩa khoa học, thiết thực và có tính ứng dụng rất cao, góp phần làm sáng tỏ các vấn đề khoa học.

- Phương pháp phân tích LC-MS/MS là kỹ thuật phân tích hiện đại, có độ nhạy và độ chọn lọc cao, được công nhận rộng rãi trong cộng đồng khoa học quốc tế để phân tích EDCs trong môi trường nước.

- Sử dụng chất đồng hành đồng vị bền (TCS- $^{13}\text{C}_{12}$, MeP- $^{13}\text{C}_6$, BuP- $^{13}\text{C}_6$, BPA- $^{13}\text{C}_{12}$, BPF- d_{10}) để hiệu chỉnh ảnh hưởng của nền mẫu, đảm bảo độ chính xác cao cho kết quả phân tích.

- Phương pháp đã được thẩm định đầy đủ: MDL, MQL, độ thu hồi (70 – 106%), độ lặp lại (RSD < 15%), độ tái lặp đáp ứng tiêu chuẩn AOAC. Giá trị MDL trong khoảng 0,04 – 0,29 ng/L (TCS, TCC), 0,05 – 0,28 ng/mL (paraben), 1,2 ng/L (bisphenol).

- Quy trình SPE với cột Oasis HLB được khảo sát, tối ưu hóa toàn diện (loại cột, dung môi rửa giải, thể tích, pH mẫu) và là kỹ thuật được ứng dụng phổ biến, đáng tin cậy trong phân tích môi trường.

- Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu tuân theo các tiêu chuẩn hiện hành của Việt Nam (TCVN 6663-6:2018; TCVN 6663-4:2020; TCVN 6663-3:2016).

- Luận án sử dụng 124 tài liệu tham khảo, chủ yếu tiếng Anh, cập nhật đến năm 2025, được trích dẫn trung thực, rõ ràng và đầy đủ.

- Đề tài luận án không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án đã công bố trong và ngoài nước. Nội dung luận án phù hợp với tên đề tài, phù hợp với chuyên ngành Hóa phân tích, mã số 9440118.

- Ý nghĩa về lý luận, thực tiễn và những đề nghị sử dụng các kết quả nghiên cứu của luận án

Luận án có ý nghĩa về lý luận khoa học và thực tiễn, đáp ứng các yêu cầu của Quy chế đào tạo sau đại học hiện hành.

Ý nghĩa lý luận:

- Luận án bổ sung và hoàn thiện cơ sở lý luận cho việc phân tích lượng vết các hợp chất EDCs mới nổi trong môi trường nước bằng kỹ thuật sắc ký lỏng ghép nối khối phổ. Các quy trình phân tích đã được chuẩn hóa có thể được phổ biến và ứng dụng tại các phòng thí nghiệm hóa phân tích môi trường trên cả nước. Đây cũng là tiền đề cho việc xây dựng tiêu chuẩn/quy chuẩn quốc gia về phương pháp phân tích và giới hạn cho phép của các nhóm chất này trong môi trường nước.

Ý nghĩa thực tiễn:

- Bộ số liệu về mức độ ô nhiễm TCS, TCC, paraben và bisphenol tại các hồ, sông và bể bơi nội đô Hà Nội là cơ sở khoa học quan trọng để: (i) đề xuất các biện pháp quản lý, kiểm soát ô nhiễm phù hợp cho khu vực đô thị; (ii) khuyến cáo người dân và các cơ quan chức năng về thực trạng ô nhiễm EDCs trong môi trường nước; (iii) hỗ trợ các nhà hoạch định chính sách xây dựng quy chuẩn kỹ thuật về nước thải và nước mặt; (iv) định hướng cho các nghiên cứu tiếp theo về quan trắc EDCs trong môi trường nước tại Việt Nam.

- Các kết quả của luận án đã được công bố trên 05 công trình khoa học gồm: 01 bài báo quốc tế ISI (Q2, IF = 3,4 – 3,5); 02 bài báo tạp chí chuyên ngành trong nước được Hội đồng Giáo sư Nhà nước tính điểm; 01 bài báo tại Hội nghị quốc tế Analytica Vietnam 2025; và 01 bài báo tại Hội thảo khoa học trong nước. Các công trình có nội dung phản ánh trực tiếp và đầy đủ các kết quả nghiên cứu của luận án.

- Những thiếu sót về nội dung và hình thức của luận án

Luận án còn một số thiếu sót về nội dung và hình thức như sau:

Về nội dung:

- Phần tổng quan chủ yếu liệt kê, mô tả số liệu; cần phân tích sâu hơn về xu hướng nghiên cứu (chuyển đổi BPA → BPF/BPS; các phương pháp phân tích mới như QuEChERS, SPME, online SPE), so sánh ưu/nhược điểm của các phương pháp phân tích hiện hành và chỉ ra hạn chế cần khắc phục. Cần bổ sung cơ chế tác dụng của các chất lên receptor nội tiết (endocrine pathway).

- Phần đối tượng nghiên cứu (Chương 2): đề cập đến hồ Ngọc Khánh trong mục 2.1, nhưng thực tế nghiên cứu là hồ Ba Mẫu – cần điều chỉnh cho nhất quán. Cần bổ

sung lý do lựa chọn các địa điểm lấy mẫu cụ thể và bổ sung bảng tóm tắt các loại mẫu đã thu thập.

- Số lượng mẫu còn hạn chế và chỉ được lấy tại một thời điểm (tháng 8/2024) – chưa phản ánh đầy đủ biến động theo mùa và không gian. Cần bổ sung thảo luận về giới hạn này khi diễn giải kết quả.

- Phân thảo luận kết quả (Chương 3) cần được mở rộng: giải thích cơ chế phân bố và nguồn gốc biến đổi nồng độ giữa các điểm lấy mẫu; so sánh chi tiết hơn với số liệu nghiên cứu quốc tế trong điều kiện tương tự.

- Phân đánh giá rủi ro sinh thái còn đơn giản: mới chỉ đánh giá đơn chất (single compound RQ), chưa xem xét độc tính hỗn hợp (mixture toxicity) và rủi ro tích lũy tổng hợp (cumulative risk) khi nhiều chất cùng tồn tại trong môi trường. Cần ghi rõ tên loài cụ thể của tảo, giáp xác và cá chép được sử dụng trong đánh giá.

- Cần bổ sung tài liệu tham khảo nguồn gốc (primary sources) cho các điều kiện phân tích và quy trình xử lý mẫu nêu trong Chương 2. Phần tổng quan cần bổ sung thông tin về độ tan của các chất trong các dung môi chiết và xử lý mẫu cụ thể.

- Cần bổ sung thảo luận về khả năng mở rộng ứng dụng các phương pháp đã xây dựng cho các nền mẫu khác (nước ngầm, nước thải, bùn, trầm tích) và đề xuất các hướng nghiên cứu tiếp theo.

Về hình thức:

- Còn nhiều lỗi chính tả, in ấn và thuật ngữ chưa nhất quán (ví dụ: “triết pha rắn” thay vì “chiết pha rắn”; “triclarban” thay vì “triclocarban”; “ô nhiễm” thay vì “ô nhiễm”).

- Chưa thống nhất về đơn vị nồng độ: nhiều chỗ dùng ng/mL và ng/L lẫn lộn, đặc biệt trong phần kết quả phân tích mẫu thực tế và phần kết luận; cần rà soát và chuẩn hóa toàn bộ.

- Tên đề tài luận án chưa thống nhất giữa trang bìa và phần mở đầu (trang 2 ghi “Nghiên cứu phân tích và đánh giá rủi ro do các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben, bisphenol và dẫn xuất trong môi trường tại Hà Nội” khác với bìa chính). Cần hiệu chỉnh cho thống nhất.

- Một số hình vẽ (Hình 3.1, 3.9, 3.12, 3.14, 3.15, 3.27, 3.28, 3.29) chưa có đầy đủ thông tin trên các trục tọa độ; một số hình minh họa quy trình xử lý mẫu tiếng Anh trong bản tóm tắt khác nội dung so với bản tiếng Việt; một số hình còn để nguyên tiếng Anh (Hình 3.10).

- Danh mục viết tắt nên chia thành cột, kèm phần tiếng Anh và tiếng Việt, bao gồm tên các chất. Cần thống nhất cách viết hoa/thường của các thuật ngữ chuyên ngành trong toàn bộ luận án.

- Phần kết luận cần chỉnh sửa: không dùng dấu hoa thị (*) ở đầu đoạn văn; tránh dàn trải, cần nêu rõ mức độ đáp ứng mục tiêu đã đề ra. Phần mở đầu cần được viết ngắn gọn, súc tích hơn.

- Bảng 3.20 và 3.28: cần xem lại cách trình bày “số có nghĩa”. Mục 3.5: cần sửa lỗi in ấn “RQ” thay vì “Rq” trong các bảng. Cần kiểm tra và thống nhất tài liệu tham khảo (số trang, ID bài báo: tài liệu 3, 8, 12, 92...).

- Kiến nghị của Hội đồng về việc công nhận trình độ và cấp bằng tiến sĩ cho nghiên cứu sinh

Hội đồng tán thành (100%) nhất trí đề nghị Học viện Khoa học và Công nghệ công nhận trình độ và cấp bằng tiến sĩ chuyên ngành Hóa phân tích cho nghiên cứu sinh Tạ Thuỷ Nguyên.

4. Nghị quyết của Hội đồng phải được các thành viên Hội đồng nhất trí thông qua bằng biểu quyết công khai

Có văn bản kèm theo.

Phần III:

1. Trưởng ban kiểm phiếu công bố kết quả đánh giá luận án
07 phiếu tán thành trong đó 05 phiếu đánh giá xuất sắc
2. Chủ tịch Hội đồng đọc quyết nghị của Hội đồng
3. Chủ tịch Hội đồng tuyên bố Hội đồng đã hoàn thành nhiệm vụ và trao lại quyền điều khiển cho Cơ sở đào tạo

THƯ KÝ



TS. Dương Tuấn Hưng

CHỦ TỊCH



GS. TS. Nguyễn Văn Tuyền

**XÁC NHẬN CỦA
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

**KT. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC**



Nguyễn Thị Trung

KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

ĐẢNG CỘNG SẢN VIỆT NAM

**BẢN GIẢI TRÌNH CHỈNH SỬA, BỔ SUNG LUẬN ÁN TIẾN SĨ
CẤP HỌC VIỆN**

Ngày 24 tháng 03 năm 2026, Học viện Khoa học và Công nghệ đã tổ chức đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện cho nghiên cứu sinh Tạ Thủy Nguyên theo Quyết định số 73/QĐ-HVKHCN ngày 22 tháng 01 năm 2026 của Giám đốc Học viện.

Đề tài: Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội

Ngành: Hóa phân tích Mã số: 9440118

Người hướng dẫn khoa học 1: PGS.TS. Trần Mạnh Trí

Người hướng dẫn khoa học 2: TS. Đào Hải Yến

Theo Biên bản của Hội đồng, NCS phải bổ sung và chỉnh sửa luận án các điểm sau đây:

STT	Nội dung đề nghị chỉnh sửa, bổ sung	Nội dung đã được chỉnh sửa, bổ sung (Ghi rõ số trang/chương/mục... đã được chỉnh sửa)
1	Còn nhiều lỗi chính tả, in ấn và thuật ngữ chưa nhất quán (ví dụ: “triết pha rắn” thay vì “chiết pha rắn”; “triclearban” thay vì “triclocarban”; “ô nhiễm” thay vì “ô nhiễm”	NCS nghiêm túc tiếp thu và đã chỉnh sửa các lỗi văn phong như triết thành chiết, trộn thành chọn (trang 34), NCS cũng đã rà soát và chỉnh sửa lại các lỗi sai tên của hợp chất như triclearban là triclocarban và ô nhiễm thành ô nhiễm, NCS cũng đã rà soát lại và chỉnh sửa các lỗi đánh máy khác của toàn văn luận án.
2	Tên đề tài luận án chưa thống nhất giữa trang bìa và phần mở đầu (trang 2 ghi “Nghiên cứu phân tích và đánh giá rủi ro do các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben, bisphenol và dẫn xuất trong môi trường tại Hà Nội” khác với bìa chính). Cần hiệu chỉnh cho thống nhất.	NCS đã chỉnh sửa tên luận án chính là Nghiên cứu phương pháp phân tích các chất ô nhiễm triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong môi trường nước tại Hà Nội (trang 2)
3	Chuẩn hóa tên quá trình hấp thụ hay hấp phụ	NCS đã chỉnh sửa lại thuật ngữ chính xác là hấp phụ (như trang 15)

Lưu ý: Các chữ ký xác nhận cần gắn với nội dung trên cùng một trang giấy. Học viện sẽ không xác nhận nếu phần chữ ký tách rời với nội dung



4	Chưa thống nhất về đơn vị nồng độ: nhiều chỗ dùng ng/mL và ng/L lẫn lộn, đặc biệt trong phần kết quả phân tích mẫu thực tế và phần kết luận; cần rà soát và chuẩn hóa toàn bộ	NCS đã tiếp thu và chỉnh sửa theo ý kiến đóng góp của hội đồng gồm chỉnh sửa như 0,4–0,9 µg/L thành 0,4–0,9 ng/mL (trang 80), 470 ng/L và 150 ng/L thành 0,47 - 0,15 ng/mL, 27 - 310 ng/L thành 0,027 - 0,31 ng/mL, 1,4–40 ng/L thành 0,0014 ng/mL – 0,004 ng/mL (trang 81) và 0,05 ng/L thành 0,05 ng/mL (trang 82), MeP trung bình 50 ng/L và PrP trung bình 167 ng/L chỉnh sửa thành 0,05 ng/mL và 0,167 ng/mL(trang 85) do đây là các số liệu tham khảo gốc để so sánh nên ban đầu NCS để theo văn bản gốc tuy nhiên NCS xin tiếp thu và chỉnh sửa để thống nhất đơn vị của toàn văn luận án, NCS đã chỉnh các lỗi đơn vị khác như khoảng 19,3 - 340 ng/L, 340 ng/L, 210 ng/L, 187 ng/L đã sửa là 19,3 – 340 ng/mL, 210 ng/mL, 187 ng/mL (trang 86)
5	Danh mục viết tắt nên chia cột với phần tiếng Anh và tiếng Việt, bao gồm tên các chất. Cần thống nhất cách viết hoa/thường của các thuật ngữ chuyên ngành trong toàn luận án	NCS đã chỉnh sửa bảng danh mục viết tắt và chỉnh sửa lại tách cột phần tiếng anh và tiếng việt
6	Một số hình vẽ (Hình 3.1, 3.9, 3.12, 3.14, 3.15, 3.27, 3.28, 3.29) chưa có đầy đủ thông tin trên các trục tọa độ; một số hình minh họa quy trình xử lý mẫu tiếng Anh trong bản tóm tắt khác nội dung so với bản tiếng Việt; một số hình còn để nguyên tiếng Anh (Hình 3.10)	NCS xin tiếp thu và đã chỉnh sửa bổ sung như hình 3.1 bổ sung thông tin trục tung là cường độ peak và trục hoành là thời gian lưu (trang 53), hình 3.9 bổ sung thông tin trục tung là cường độ peak và trục hoành là thời gian lưu (trang 62), hình 3.12 bổ sung thông tin trục tung là cường độ peak và trục hoành là thời gian lưu (trang 70), hình 3.14 và 3.15 NCS đã bổ sung thông tin của trục hoành là cột và thể tích dung môi (mL) trang 72 và trang 73, Hình 3.28 và 3.29 đã bổ sung thông tin trục hoành (trang 89 và 90)
7	Bảng 3.20 và 3.28: cần xem lại trình bày “số có nghĩa”. Mục 3.5: cần sửa lỗi in ấn “RQ” thay vì “Rq” trong các	NCS xin tiếp thu và đã chỉnh sửa lại 03 số có nghĩa cột khoảng nồng độ bảng 3.20 trang 79 và cột chỉ số của TCS và

	bảng. Cần kiểm tra thống nhất tài liệu tham khảo (số trang, ID bài báo tài liệu 3, 8, 12, 92	TCC bảng 3.28 trang 95 và đã chỉnh sửa thống nhất dùng RQ trong các bảng 3.29 (trang 96), bảng 3.30 trang 97 và trong toàn văn của bản luận án. NCS đã hiệu chỉnh thống nhất tài liệu tham khảo 3,8,12, 92 và 97 (trang 103, 109, 110)
8	Cần bổ sung tài liệu tham khảo nguồn gốc (primary sources) cho các điều kiện phân tích và quy trình xử lý mẫu nêu ở Chương 2. Phần tổng quan cần bổ sung thông tin về độ tan của các chất trong các dung môi chiết và xử lý mẫu cụ thể.	NCS xin cảm ơn và tiếp thu ý kiến của hội đồng, NCS đã bổ sung tài liệu tham khảo và đã bổ sung so sánh độ tan của các triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trong các dung môi methanol, acetone, NH_4COOH
9	Phần tổng quan chủ yếu liệt kê, mô tả số liệu; cần phân tích sâu hơn về xu hướng nghiên cứu (chuyển đổi BPA $\rightarrow$ BPF/BPS; các phương pháp phân tích mới như QuEChERS, SPME, online SPE), so sánh ưu/nhược điểm của các phương pháp phân tích hiện hành và chỉ ra hạn chế cần khắc phục. Cần bổ sung cơ chế tác dụng của các chất lên receptor nội tiết (endocrine pathway).	NCS xin được tiếp thu và đã bổ sung và so sánh phương pháp chiết QuEChERS với các phương pháp truyền thống trang 32. Các phương pháp SPME, SPE đã được trình bày trong nội dung của báo cáo trang 32. NCS đã bổ sung cơ chế tác dụng của các chất lên receptor nội tiết (endocrine pathway) trang 20, 25, 27
10	Phần đánh giá rủi ro sinh thái còn đơn giản: mới chỉ đánh giá đơn chất (single compound RQ), chưa xem xét độc tính hỗn hợp (mixture toxicity) và rủi ro tích lũy tổng hợp (cumulative risk) khi nhiều chất cùng tồn tại trong môi trường. Cần ghi rõ tên loài cụ thể của tảo, giáp xác và cá chép được sử dụng trong đánh giá	NCS xin tiếp thu và đã bổ sung nội dung đánh giá tác động tổng hợp của 04 nhóm hợp chất triclosan, triclocarban, paraben và bisphenol trang (98) và tên của các loài tảo xanh, giáp xác thân mềm và cá chép đã được bổ sung tên đầy đủ như tảo xanh (<i>Green algae</i>), giáp xác thân mềm (<i>Daphnia magna</i>), Cá chép (<i>Cyprinus carpio</i>) trang (50,96, 97,98)
11	Phần đối tượng nghiên cứu (Chương 2): đề cập đến hồ Ngọc Khánh trong mục 2.1, nhưng thực tế nghiên cứu là hồ Ba Mẫu – cần điều chỉnh cho nhất quán. Cần bổ sung lý do lựa chọn các địa điểm lấy mẫu cụ thể và bổ sung bảng tóm tắt các loại mẫu đã thu thập.	NCS đã tiếp thu và chỉnh sửa bỏ tên hồ Ngọc Khánh và bổ sung tên chính xác Ba Mẫu (trang 36). Chi tiết nội dung lấy mẫu, số lượng mẫu đã được mô tả trong mục 2.3 phần thu mẫu và lấy mẫu trang 39 đồng thời cũng đã mô tả chi tiết vị trí trong phần phụ lục
12	Cần bổ sung thảo luận về khả năng mở rộng ứng dụng các phương pháp đã xây dựng cho các nền mẫu khác (nước	NCS đã bổ sung khả năng áp dụng các phương pháp phân tích trên cho các nền

	ngâm, nước thải, bùn, trầm tích) và đề xuất hướng nghiên cứu tiếp theo.	mẫu khác nhau (trang 79)
13	Phản thảo luận kết quả (Chương 3) cần mở rộng: giải thích cơ chế phân bố, nguồn gốc biến đổi nồng độ giữa các điểm lấy mẫu; so sánh chi tiết hơn với số liệu nghiên cứu quốc tế trong điều kiện tương tự	Nghiên cứu sinh đã nghiêm túc tiếp thu và bổ sung số liệu và giải thích so sánh sự phân bố các hợp chất nghiên cứu trong nước hồ, nước song với các kết quả nghiên cứu trong nước và quốc tế trang 84, 85, 86.
14	Phản kết luận cần chỉnh sửa: không dùng dấu hoa thị (*) ở đầu đoạn văn; tránh dàn trải mà cần nêu bật rõ ràng mức độ đáp ứng mục tiêu đã đề ra. Phần mở đầu cần viết ngắn gọn, súc tích hơn	NCS xin tiếp thu và nghiêm túc chỉnh sửa viết phần mở đầu và phản kết luận trang 99 ngắn gọn và súc tích hơn, bỏ dấu (*).

Nghiên cứu sinh chân thành cảm ơn Quý thầy, cô trong Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện đã góp ý và tạo cơ hội cho NCS hoàn thiện luận án của mình.

Xin trân trọng cảm ơn./.

Hà Nội, ngày 17 tháng 04 năm 2026

TẬP THỂ HƯỚNG DẪN

(Trường hợp có 02 người hướng dẫn xin chữ ký cả 02 người, ký và ghi rõ họ tên)


Phạm Minh M. Đào Kai Yển

NGHIÊN CỨU SINH



Tạ Thủy Nguyên

**XÁC NHẬN CỦA HỌC VIỆN
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



Nguyễn Thị Trung

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG



GS.TS. Nguyễn Văn Tuyền