

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

NGUYỄN NỮ MỸ HÀ

**NGHIÊN CỨU SỰ XUẤT HIỆN VÀ KHẢ NĂNG XỬ LÝ
SILOXANE TRONG MÔI TRƯỜNG KHÔNG KHÍ VÀ
HỆ THỐNG NƯỚC THẢI SINH HOẠT HÀ NỘI**

Chuyên ngành: Hóa môi trường

Mã số: 9440112.05

DỰ THẢO TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội – 2022

Công trình được hoàn thành tại:

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Trần Mạnh Trí;

PGS.TS. Đỗ Quang Trung

Phản biện:

Phản biện:

Phản biện:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia chấm luận án tiến sĩ họp tại

.....
vào hồi giờ ngày tháng năm 20...

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam;

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

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Siloxane là nhóm các hợp chất organosilicone với khung phân tử chứa các liên kết -Si-O- và nhóm methyl (-CH₃). Siloxane được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như là chất tạo dẻo hóa trong polymer, nhựa, đồ gia dụng, dược phẩm và các sản phẩm chăm sóc cá nhân. Theo số liệu của Tổ chức Skin Deep, hiện tại có hơn 75.000 sản phẩm chăm sóc cá nhân có chứa siloxane, trong đó các sản phẩm chứa methysiloxane mạch vòng chiếm tới gần 20% và decamethylcyclopentasiloxane (D5) được sử dụng phổ biến hơn cả. Phần lớn silicone thương mại là các methylsiloxane mạch vòng dễ bay hơi (cyclic volatile methyl siloxane: cVMS). Sản lượng các cVMS ở Mỹ khoảng 0,8 triệu tấn, trong khi đó ở các nước châu Âu khoảng 0,5 triệu tấn vào năm 2006. Mặc dù số liệu ước tính này có những sự sai khác nhau, tuy nhiên qua đó cũng cho thấy mức độ phổ biến của cVMS trong cuộc sống hiện đại ngày nay..

Do được ứng dụng rộng rãi bởi những tính chất hóa lý đặc trưng như tính sức căng bề mặt thấp, độ bền tương đối lớn nên các hợp chất cVMS đã được tìm thấy trong các mẫu môi trường khác nhau như đất, nước, trầm tích, không khí và thậm chí đi vào chuỗi thức ăn. Vì vậy, con người có nguy cơ phơi nhiễm các hóa chất này do sự tiếp xúc và hấp thu bởi các con đường khác nhau như hít thở không khí, hấp thu bụi, nước uống và thực phẩm... Điều đáng lo ngại hơn do nhiều nghiên cứu gần đây đã chỉ ra những ảnh hưởng xấu của cVMS đối với động vật phòng thí nghiệm và chúng được xếp vào danh sách các hóa chất gây rối loạn nội tiết mới nổi. Cụ thể những nghiên cứu về độc tính cVMS đối với chuột bị phơi nhiễm qua đường hô hấp và đường miệng cho thấy những ảnh hưởng như hội chứng gan to, ung thư nội mạc tử cung, ức chế khả năng rụng trứng ở chuột cái và gây tinh hoàn to chuột đực. Tuy nhiên, cho đến nay cho có những bằng chứng cụ thể về mức độ gây độc của cVMS đối với con người. Mặc dù được biết đến từ những năm 1860s, nhưng những lo ngại về mức độ ô nhiễm, rủi ro phơi nhiễm và rủi ro sinh thái của các cVMS mới thực sự được quan tâm trong hai thập kỷ

trở lại đây. Nhìn chung, những hiểu biết về sự phân bố và tác động của các hóa chất này trong môi trường sống của chúng ta vẫn còn rất hạn chế. Một số nguyên nhân được cho là thiếu các phương pháp phân tích, đánh giá chính xác các cVMS; một số quốc gia chưa có các tiêu chuẩn, quy chuẩn về các hóa chất. Theo tìm hiểu của tác giả, ở Việt Nam hiện nay vẫn chưa có bất kỳ các quy chuẩn nào về các cVMS trong môi trường. Vì vậy, nhằm chuẩn hóa phương pháp phân tích chính xác đồng thời các cVMS trên thiết bị phân tích hiện đại (GC-MS), cung cấp những thông tin về mức độ phân bố, rủi ro phơi nhiễm và rủi ro sinh thái của các cVMS trong các mẫu môi trường tác giả đã lựa chọn đề tài: ***“Nghiên cứu sự xuất hiện và khả năng xử lý siloxane trong môi trường không khí và hệ thống nước thải sinh hoạt đô thị Hà Nội”***

2. Mục tiêu của đề tài

Mục tiêu nghiên cứu của luận án:

Nghiên cứu quy trình phân tích đồng thời các cVMS trong các môi trường khác nhau như: không khí, bụi, nước và trầm tích bằng phương pháp sắc ký khí ghép nối khối phổ.

Áp dụng các quy trình phân tích lập dựng được để phân tích và đánh giá mức độ phân bố của các cVMS trong các đối tượng mẫu không khí, bụi, nước và trầm tích thu tại khu vực Hà Nội và các vùng lân cận.

Trên cơ sở hàm lượng của cVMS đo được trong các loại mẫu, nghiên cứu phương pháp đánh giá liều lượng rủi ro phơi nhiễm cVMS của con người qua con đường hít thở và tiêu thụ nước uống. Mức độ rủi ro sinh thái đối với sinh vật thủy sinh do sự tích lũy của cVMS trong môi trường nước và trầm tích cũng được nghiên cứu trong báo cáo này.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

Ý nghĩa khoa học

- Xác nhận được các phương pháp phân tích chính xác, đồng thời bốn hợp chất nhóm cVMS trong các không khí, bụi, nước và trầm tích bằng kỹ thuật sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS).

- Cung cấp bộ số liệu về sự phân bố, nguồn gốc phát tán của các hợp chất cVMS trong các mẫu môi trường khác nhau bao gồm không khí, bụi, nước và trầm tích thu tại Hà Nội và các vùng lân cận.

- Phương pháp ước lượng rủi ro phơi nhiễm và rủi ro sinh thái đối với các hợp chất cVMS bước đầu được đề cập ở Việt Nam.

Ý nghĩa thực tiễn

- Kết quả nghiên cứu cung cấp phương pháp phân tích chính xác, hiện đại nhằm xác định đồng thời các cVMS trong các mẫu môi trường khác nhau (không khí, bụi, nước và trầm tích) và có thể dễ dàng được áp dụng tại các phòng thí nghiệm chuyên đề về Hóa môi trường.

- Kết quả nghiên cứu cung cấp bộ số liệu về mức độ phân bố của các cVMS trong các môi trường khác nhau và là cơ sở khoa học tin cậy giúp các cơ quan quản lý nhà nước về lĩnh vực môi trường trong việc ban hành các tiêu chuẩn, quy chuẩn hướng đến mục tiêu phát triển kinh tế-xã hội một cách bền vững..

- Nghiên cứu đánh giá rủi ro phơi nhiễm đối với con người và rủi ro sinh thái đối với động vật thủy sinh sẽ giúp cộng đồng hiểu biết sâu sắc hơn về những rủi ro do các hóa chất tổng hợp nói chung và nhóm cVMS nói riêng đang hiện hữu hằng ngày trong môi trường sống của chúng ta..

4. Những đóng góp mới của đề tài

Những đóng góp mới của nghiên cứu::

Các phương pháp phân tích chính xác đồng thời bốn hợp chất nhóm cVMS trong các mẫu môi trường không khí, bụi, nước và trầm tích bằng kỹ thuật sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS) lần đầu được chuẩn hóa tại một phòng thí nghiệm của Việt Nam.

Nội dung của luận án đã cung cấp bức tranh về sự phân bố các hợp chất cVMS trong các mẫu môi trường khác nhau không khí, bụi, nước và trầm tích tại Hà Nội và các vùng lân cận của Việt Nam. Đây là những số liệu lần đầu được công bố tại Việt Nam, kết quả nghiên cứu đã cung cấp thêm những hiểu biết về mức độ phân bố và tích lũy của các hợp chất cVMS trong môi trường.

Luận án là một trong số ít các nghiên cứu trên thế giới đề cập đến phương pháp đánh giá rủi ro phơi nhiễm của con người đối với

các chất cVMS qua con đường hít thở không khí và hấp thu bụi cho các nhóm lứa tuổi khác nhau. Rủi ro sinh thái do các hợp chất cVMS tích lũy trong môi trường nước và trầm tích cũng lần đầu được nghiên cứu đánh giá tại Việt Nam.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. TỔNG QUAN CHUNG VỀ CÁC HỢP CHẤT SILOXANE

1.1.1. Định nghĩa, danh pháp, công thức phân tử, công thức cấu tạo hợp chất siloxane

1.1.2. Một số tính chất hóa lý của cVMS

1.2. NGUỒN GỐC PHÁT SINH VÀ SỰ PHỐI NHIỄM CÁC HỢP CHẤT cVMS TRONG MÔI TRƯỜNG TỪ CÁC NGHIÊN CỨU TRÊN THẾ GIỚI

1.2.1. Sự xuất hiện và nguồn gốc các hợp chất cVMS trong môi trường không khí

1.2.2. Sự xuất hiện và nguồn gốc các hợp chất cVMS trong môi trường nước

1.2.3. Sự xuất hiện và nguồn gốc các hợp chất cVMS trong môi trường trầm tích

1.2.4. Con đường phơi nhiễm, mức độ phơi nhiễm các hợp chất cVMS

1.3. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HỢP CHẤT cVMS TRONG CÁC MÔI TRƯỜNG KHÁC NHAU

1.3.1. Phương pháp phân tích các hợp chất cVMS trong môi trường không khí

1.3.2. Phương pháp phân tích các hợp chất cVMS trong môi trường nước

1.2.3. Phương pháp phân tích các hợp chất cVMS trong môi trường trầm tích

1.4.4. Hệ thống sắc kí khí ghép nối khối phổ

KẾT LUẬN PHẦN TỔNG QUAN

CHƯƠNG 2. NHỮNG NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM

2.1. ĐỐI TƯỢNG VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu trong luận án này gồm bốn hợp chất cVMS bao gồm hexamethylcyclotrisiloxane (D3), octamethylcyclotetrasiloxane (D4), decamethylcyclopentasiloxane (D5), dodecamethylcyclohexasiloxane (D6).

2.1.2. Nội dung nghiên cứu

Nội dung của luận án tập trung nghiên cứu các hợp chất cVMS trong môi trường không khí, bụi, nước và trầm tích ở khu vực nội thành Hà Nội, Việt Nam. Trong đó:

Đối với mẫu không khí: trong nhà và ngoài trời được thu thập tại một số phòng thí nghiệm, văn phòng và nhà riêng từ tháng 8 năm 2019 đến tháng 1 năm 2020.

Đối với mẫu bụi sa lắng: thu thập tại khu tái chế, phòng thí nghiệm, xưởng sửa chữa và nhà riêng từ tháng 7, 8 năm 2020.

Đối với mẫu nước: thu thập tại các hồ ở Hà Nội và nước thải đầu trước và sau nhà máy xử lý nước thải từ tháng 8 đến tháng 12 năm 2020.

Đối với mẫu trầm tích: thu thập tại sông Tô Lịch và Kim Ngưu từ tháng 5 đến tháng 11 năm 2020

Đối với mẫu nhà máy nước thải Kim Liên: ngày 15 tháng 11 năm 2020

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.2.1. Phương pháp thu thập và tổng hợp tài liệu

2.2.2. Phương pháp lấy mẫu thực địa

2.2.3. Phương pháp thực nghiệm

2.2.4. Phương pháp phân tích

2.2.5. Hóa chất sử dụng

2.2.6. Phương pháp xử lý số liệu nghiên cứu

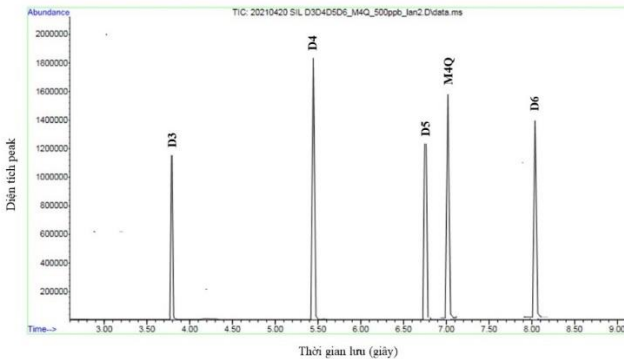
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN

3.1. XÁC NHẬN GIÁ TRỊ SỬ DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

3.1.1. Xác nhận giá trị sử dụng của thiết bị GC-MS

3.1.1.1. Sắc kí đồ và thời gian lưu của các chỉ tiêu cVMS trên hệ thống GC-MS

Với các điều kiện tách sắc ký ghép nối detector khối phổ được đưa ra bảng trên, sơ đồ tách các hợp chất cVMS như Hình 3.1.



Hình 3.1. Sắc ký đồ của chất chuẩn cVMS trên hệ thống máy GC/MS

Sắc ký đồ của các chất chuẩn cVMS trên hệ thống máy GC-MS cho thấy các peak các chất tách rất rõ ràng, do đó điều kiện sắc ký trên là hoàn toàn phù hợp sẽ được sử dụng phân tích các hợp chất cVMS trong các mẫu không khí, bụi cũng như nước và trầm tích. Thông tin về các mảnh phổ khối lượng của các chất cVMS đặc trưng cho các chất mục tiêu được đưa ra kèm thời gian lưu theo Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Mảnh phổ định lượng và thời gian lưu của cVMS

Hợp chất	Thời gian	Định lượng (m/z)	Quan sát 1 (m/z)	Quan sát 2 (m/z)
D3	3,75	207		
D4	5,45	281		
D5	6,75	355	267	
D6	8,03	341	429	
M4Q	7,02	281	369	(147)

3.1.1.2. Đánh giá độ ổn định của tín hiệu phân tích

Kết quả tính toán độ lệch chuẩn tương đối (RSD, %) diện tích peak các cVMS ở mức nồng độ thấp 5 ng/mL và mức nồng độ cao 500 ng/mL, cho thấy độ lệch tiêu chuẩn tương đối RSD của diện tích peak ở nồng độ 5 ng/mL của dung dịch chuẩn cVMS dao động từ 2,96 đến 7,07 % và ở mức nồng độ 500 ng/mL trong khoảng 2,75

đến 5,77. Giá trị RSD trong nghiên cứu này là nhỏ hơn khi so sánh với giá trị mong đợi được đưa ra bởi Hiệp hội các nhà hóa học chính thống (AOAC) cho phép ở mức nồng độ 1000 ng/mL là 11%, chứng tỏ độ lặp lại tín hiệu tốt, có tính ổn định cao.

3.1.1.4. Phương trình đường chuẩn cVMS

Phương trình đường chuẩn được xây dựng từ các điểm nồng độ tương ứng với từng chất chuẩn cVMS được biểu diễn ở Bảng 3.2.

Bảng 3.2. Phương trình đường chuẩn của các cVMS

Hợp chất	Phương trình đường chuẩn ($y=ax + b$)	Hệ số tương quan
D3	$y = 1029,5x + 125,26$	$R^2 = 0,9998$
D4	$y = 1503,7x + 306,46$	$R^2 = 0,9997$
D5	$y = 821,86x + 416,89$	$R^2 = 0,9995$
D6	$y = 882,95x + 665,61$	$R^2 = 0,9998$

3.1.2. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích trên mẫu thực

3.1.2.1. Độ đặc hiệu

Xác định độ đặc hiệu của phương pháp tiến hành các thí nghiệm trên mẫu trắng, mẫu thực và mẫu thêm chuẩn lặp lại 07 lần đối với các loại nền mẫu với mẫu không khí, bụi, nước và trầm tích. So sánh giữa sắc ký đồ mẫu thêm chuẩn và mẫu trắng qua các thí nghiệm cho thấy phương pháp có tính đặc hiệu, có khả năng xác định chính xác chất cần phân tích trong mẫu.

3.1.2.2. Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng phương pháp

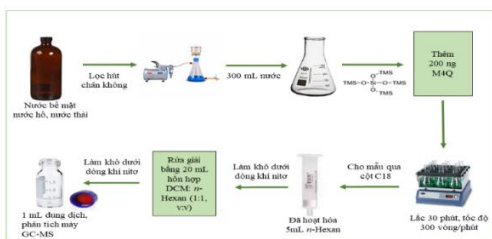
Giá trị giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng cho mẫu không khí trong khoảng 0,12 đến 0,15; với mẫu bụi khoảng 1,5 đến 1,8; mẫu nước 1,0 đến 1,2 và trầm tích 3,0 đến 4,0.

3.1.2.3. Độ chính xác của phương pháp

+ Đối với mẫu không khí, độ thu hồi trên pha hạt (trên màng lọc thạch anh) đối với mẫu trắng dao động từ 82,7% đến 110% và trên pha hơi (trên PUF) dao động trong khoảng 79,8% đến 102%. Đối với mẫu thực, độ thu hồi trên pha hạt và pha hơi lần lượt trong khoảng 75,8–94,5% và 77,8–93,8%. Giá trị độ thu hồi các chất chuẩn cVMS trong mẫu trắng 86,4 đến 94,9%.

+ Đối với mẫu bụi, độ thu hồi trên M4Q khi phân tích mẫu trắng và mẫu thật trong quy trình phân tích mẫu bụi lần lượt trong khoảng 80,7 đến 96,7% và 80,1 đến 94,5%. Độ thu hồi các chất chuẩn cVMS trong mẫu trắng trong khoảng 81,2 đến 106%. Độ lặp lại RSD đối với các mẫu đều dưới 7%.

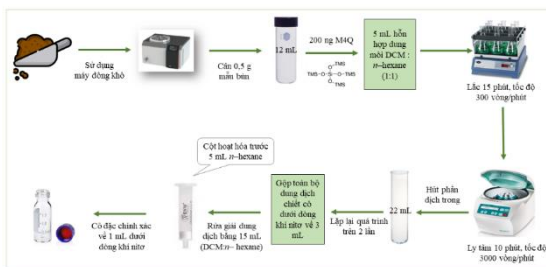
+ Đối với mẫu nước, độ thu hồi của M4Q ổn định và cao nhất là ở hai cột C18 của 2 hãng Nagel và hãng CNW lần lượt là 91,9% và 91,0% đối với mẫu trắng, 91,1% và 89,8% đối với mẫu thực. Ngoài ra, giá trị độ lặp lại RSD trong cả hai quy trình sử dụng cột C18 hãng Nagel và CNW có sự khác biệt ($p_{\text{value}} < 0,05$), lần lượt là 5,84 và 11,3 trong mẫu trắng. Vì vậy, đánh giá quy trình phân tích cVMS trong mẫu nước sử dụng kỹ thuật SPE với cột chiết C18 hoàn toàn có thể áp dụng để phân tích mẫu thực. Quy trình phân tích cVMS trong mẫu nước thể hiện ở Hình 3.2.



Hình 3.2. Quy trình phân tích cVMS trong mẫu nước.

+ Đối với mẫu trầm tích

Kết quả đánh giá cả ba quy trình thử nghiệm đều cho kết quả độ thu hồi trên 50% và độ lặp lại dưới 11%. Tuy nhiên, quy trình QT3 cho kết quả phân tích có hiệu suất cao nhất, sau đó đến quy trình QT2 có chứa florisisil và cuối cùng là QT1 chứa silicagel.



Hình 3.3. Quy trình phân tích cVMS trong mẫu trầm tích

3.1.2.4. Độ không đảm bảo đo

Kết quả độ không đảm bảo đo ở 95% thu được trên các nền mẫu khác nhau được thể hiện ở bảng 3.8.

Bảng 3.3. Độ không đảm bảo đo đối với các loại nền mẫu

Giá trị	Không khí		Bụi	Nước	Trầm tích
	Pha hạt	Pha hơi			
SD	8,83	7,80	6,20	5,84	6,31
H, (%)	93,1	90,6	90,3	91,9	92,7
U, (%)	16,4	14,9	11,9	11,0	11,8

3.1.2.5. Xác định hàm lượng cVMS trong mẫu trắng

Kết quả phân tích mẫu nước chỉ ra nồng độ trung bình các cVMS bao gồm D4, D5 và D6 trong mẫu trắng được phát hiện. Sự xuất hiện của các cVMS trong mẫu trắng có thể xuất phát từ các nguồn nhiễm bản chẳng hạn như dụng cụ thủy tinh, môi trường thí nghiệm, dung môi hoặc chính từ septum của thiết bị phân tích sắc kí khí.

3.2. SỰ XUẤT HIỆN, PHÂN BỐ VÀ NGUỒN GỐC PHÁT SINH cVMS TRONG CÁC MÔI TRƯỜNG KHÔNG KHÍ

3.2.1. Sự xuất hiện và phân bố các hợp chất cVMS trong môi trường không khí trong nhà và ngoài trời

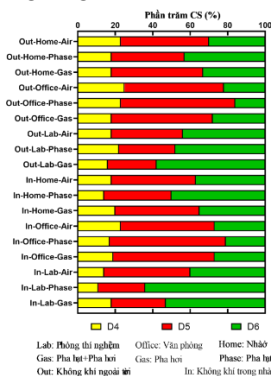
Tần suất phát hiện cũng như hàm lượng cVMS trong các mẫu không khí trong nhà thì cao hơn so với ngoài trời ($p < 0,05$).

Đối với mẫu không khí trong nhà, tổng hàm lượng cVMS nằm trong khoảng dưới giới hạn phát hiện (n.d.) đến 654 ng/m^3 (TV: 186 ng/m^3) trong pha hơi, từ n.d. đến 5630 (TV: $443 \text{ } \mu\text{g/g}$) trong pha hạt, và trong khoảng n.d. – 1110 (TV: 175 ng/m^3) trong cả hai pha. Nhìn chung, với các mẫu không khí trong nhà, hàm lượng cVMS phát hiện được trong mẫu nhà ở cao nhất (khoảng $69,3 - 1100$, TV: 487 ng/m^3), cao hơn rất nhiều so với mẫu văn phòng (khoảng $81,0 - 348$, TB: 164 ng/m^3) và cuối cùng là trong phòng thí nghiệm (khoảng: n.d. – 268 , TV: 0 ng/m^3) ($p < 0,05$). Tương tự, đối với mẫu không khí ngoài trời, tổng hàm lượng cVMS pha hơi dao động trong khoảng n.d. – 181 ng/m^3 (TV: $34,4 \text{ ng/m}^3$), ở pha hạt n.d. – $1139 \text{ } \mu\text{g/g}$ ($99,0 \text{ } \mu\text{g/g}$) và ở cả hai pha trong khoảng n.d. – 266 ng/m^3 (TV: $44,6 \text{ ng/m}^3$). Hàm lượng tương ứng với mẫu không khí ngoài trời thu được tại các vi môi trường khác nhau có sự khác biệt, trong đó cao

nhất ở mẫu không khí bên ngoài nhà ở (khoảng: 26,0 – 266, TV: 107), tiếp đến là loại mẫu thu được ngoài văn phòng (khoảng: 21,2 – 92,1, TV: 40,7) và bên ngoài phòng thí nghiệm (khoảng: n.d. – 72,1; TB: 18,0) ($p < 0,05$).

3.2.2. Sự phân bố các hợp chất cVMS trong môi trường không khí trong nhà và ngoài trời

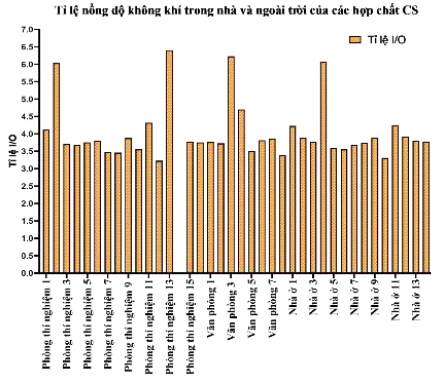
Sự phân bố các hợp chất cVMS trong môi trường không khí trong nhà và ngoài trời cho thấy tỷ lệ D3, D4, D5 và D6 giữa không khí trong nhà và ngoài trời và giữa pha hơi và pha hạt trong các vi môi trường là tương đối giống nhau.



Hình 3.4. Sự phân bố cVMS trong môi trường không khí trong nhà và ngoài trời

3.2.3. Sự biến đổi trong nhà/ngoài trời của các hợp chất cVMS trong không khí

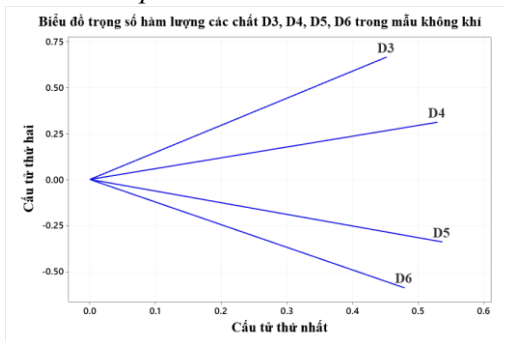
Tỷ lệ I/O cVMS này dao động từ 1,3 đến 2,0 (trung bình 1,7). Nói chung, nồng độ tổng cVMS trong các mẫu không khí trong nhà của chúng tôi cao hơn khoảng hai lần so với mức ngoài trời ($p < 0,05$). Những quan sát này cho thấy rằng sự phát thải cVMS trong khí quyển trong các khu vực nghiên cứu chủ yếu là do các nguồn trong nhà. Sự thay đổi trong nhà/ngoài trời của các chất gây ô nhiễm không khí thường được giải thích bởi sự phân bố của các nguồn phát thải, tình trạng thông gió, điều kiện khí tượng và bản chất của các hợp chất.



Hình 3.5. Tỉ lệ hàm lượng các hợp chất cVMSs không khí trong nhà/ngoài trời trong nghiên cứu này

3.2.4. Đánh giá nguồn gốc phát sinh các hợp chất CVMS trong môi trường không khí

3.2.4.1. Phân tích thành phần chính PCA



Hình 3.6. Đồ thị phân tích thành phần chính các hợp chất cVMS trong không khí

Ở PC1, trị riêng là 2.4222 chiếm 60,6% phương sai tập số liệu. Các yếu tố ảnh hưởng đến PC này là hàm lượng các hợp chất cVMS. Trong PC2 với trị riêng 0.8133 và phương sai 80,9%, các yếu tố D5 và D6 ảnh hưởng ngược lại. Đối với PC1, mỗi liên hệ này cho thấy các cVMS có xu hướng đi cùng với nhau, có mối liên hệ khá rõ ràng với nhau và chúng có cùng chung nguồn phát tán trong không khí.

3.2.4.2. Phân tích cụm (CA)

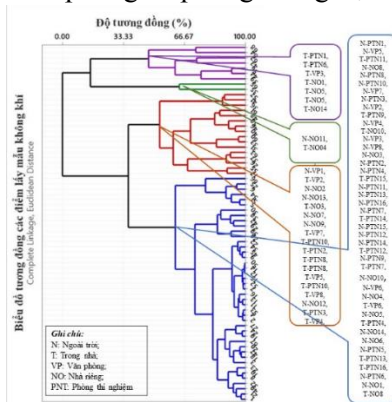
Kết quả phân tích CA các địa điểm lấy mẫu không khí thành các nhóm có khoảng 50% tính tương đồng được thể hiện 4 nhóm chính như sau:

Nhóm 1: gồm các mẫu không khí trong nhà và ngoài trời ở văn phòng, phòng thí nghiệm, nhà riêng với độ tương đồng cao trên 70%, cho thấy sự phân tán tương đối đồng đều của các cVMS trong không khí.

Nhóm 2: gồm chủ yếu các mẫu không khí trong nhà thu tại phòng thí nghiệm, hộ gia đình, văn phòng và một số mẫu không khí ngoài trời thu gần các hộ gia đình. Đây là nguồn tập trung cVMS cao.

Nhóm 3: gồm mẫu không khí trong nhà và ngoài trời thu tại hộ gia đình, cho thấy có thể có sự phát tán các hợp chất cVMS từ trong nhà ra ngoài trời.

Nhóm 4: gồm các mẫu không khí trong nhà chủ yếu tại hộ gia đình, một số ở văn phòng và phòng thí nghiệm.

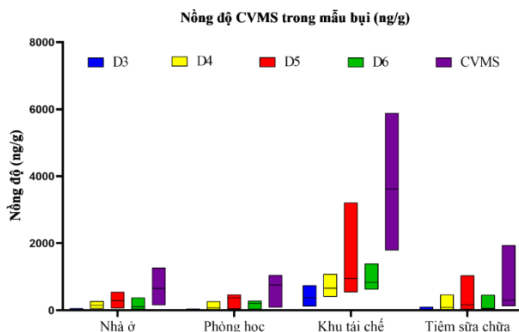


Hình 3.7. Phân tích CA theo địa điểm lấy mẫu không khí

3.3. SỰ XUẤT HIỆN, PHÂN BỐ VÀ NGUỒN GỐC PHÁT SINH cVMS TRONG BỤI SA LẮNG

3.3.1. Sự xuất hiện các hợp chất cVMS trong bụi sa lắng

Nồng độ các hợp chất cVMS được phát hiện trong tất cả các mẫu bụi của nghiên cứu này, cho thấy sự phổ biến rộng rãi của chúng trong môi trường trong nhà Việt Nam. (Hình 3.8)

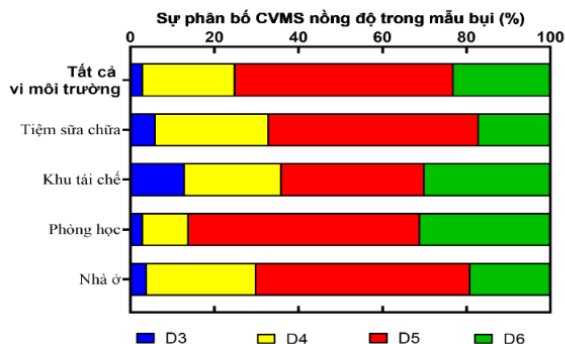


Hình 3.8. Nồng độ cVMS trong môi trường bụi (ng/g)

Nồng độ của tổng số 4 cVMS (Σ cVMS) trong tất cả các mẫu bụi nằm trong khoảng từ 86,0 đến 5890 (trung bình 755) ng/g. Nhìn chung, nồng độ Σ cVMS cao nhất được quan sát thấy trong các mẫu bụi thu thập từ các khu tái chế rác thải (trung bình 3610; khoảng 1780 – 5890 ng/g), cao hơn gấp nhiều lần so với nồng độ ở các hộ gia đình (650; 152 – 1273), phòng học (620; 86,0 – 1050), và các cửa hàng sửa chữa xe (295; 126 – 1950) ng/g.

3.3.2. Sự phân bố các cVMS trong môi trường bụi

Tỉ lệ phần trăm về hàm lượng các cVMS so với hàm lượng tổng các cVMS được biểu diễn Hình 3.9.



Hình 3.9. Sự phân bố về nồng độ các cVMS trong môi trường bụi(%)

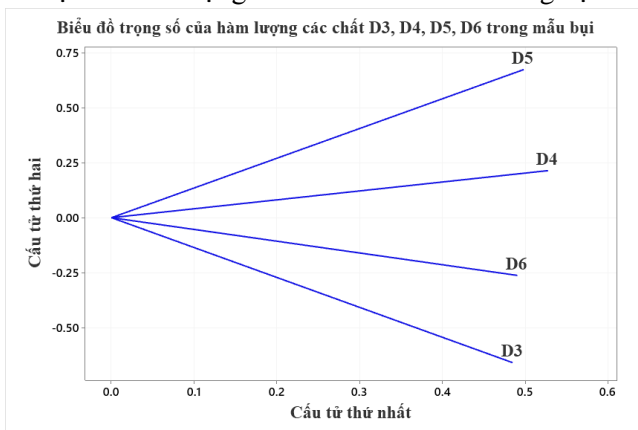
Trong số 4 cVMS được phân tích trong nghiên cứu này, D5 có mức cao nhất (trung bình 370; khoảng 17,5 – 3220), tiếp theo là D6

(163; 15,8 – 1400), D4 (154; 8,58–1090) và D3 (24,4; 7,00 – 749) ng/g. D5 chiếm 49 % Σ cVMS, tiếp theo là D6 22%, D4 20 và D3 9%.

3.3.3. Đánh giá nguồn gốc phát sinh các hợp chất cVMS trong bụi sa lắng

3.3.3.1 Phân tích thành phần chính (PCA)

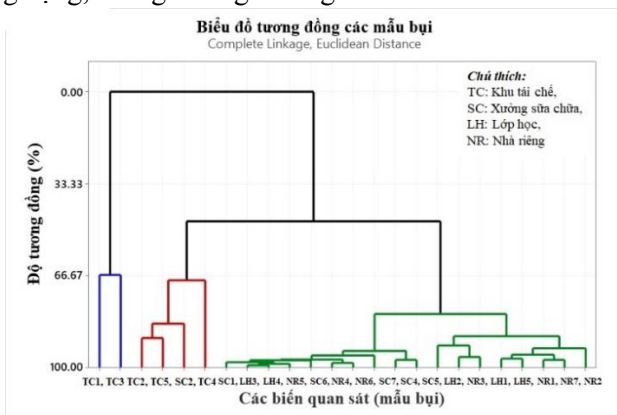
Sử dụng phương pháp phân tích thành phần chính (PCA) đối với tập số liệu là hàm lượng các đơn chất cVMS trong bụi.



Hình 3.10. Đồ thị PCA các cVMS trong mẫu bụi

3.3.3.2. Phân tích cụm (CA)

Kết quả phân tích nhóm địa điểm lấy mẫu các hợp chất cVMS trong mẫu bụi thu được ở Hình 3.11. Bốn nhóm lấy mẫu chính có tính đồng dạng, tương đương nhau gồm:

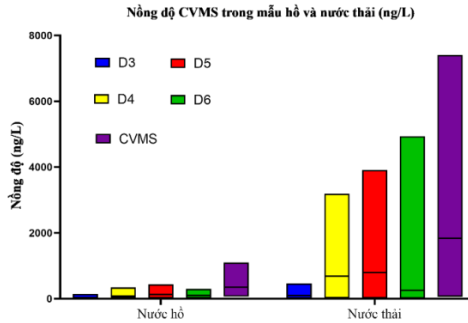


Hình 3.11. Phân tích CA theo địa điểm lấy mẫu bụi

3.4. SỰ XUẤT HIỆN, PHÂN BỐ VÀ NGUỒN GỐC PHÁT SINH CÁC HỢP CHẤT cVMS TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

3.4.1 Sự xuất hiện cVMS trong môi trường nước

Kết quả nồng độ các cVMS trong mẫu nước thải và nước hồ trình bày ở Hình 3.12.

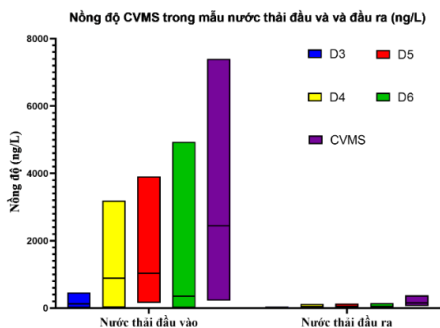


Hình 3.12. Nồng độ của cVMS trong nước hồ và nước thải

cVMS được tìm thấy trong tất cả các mẫu nước thải thu được ở hồ và hai sông, điều này cho thấy mức độ ô nhiễm cao của các hợp chất cVMS ở trong môi trường nước ở Hà Nội.

3.4.2. Sự xuất hiện cVMS trong nước thải trước và sau nhà máy xử lý nước thải

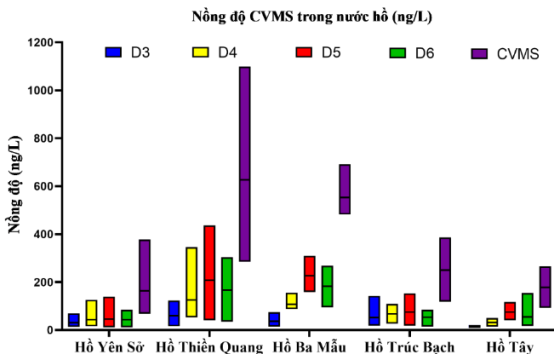
Đối với các mẫu nước thải, tổng nồng độ nước thải đầu vào đo được trong nước thải đầu vào ($n = 25$) là dao động từ 221 đến 7400 ng/L (trung bình: 2380 ng/L), cao hơn rất nhiều lần so với nồng độ được tìm thấy trong nước thải đầu ra (khoảng 63–378, 155 ng/L).



Hình 3.13. Nồng độ cVMS trong nước thải (ng/L) đầu vào và đầu ra

3.4.3. Sự xuất hiện cVMS trong nước hồ tại Hà Nội

Các hợp chất cVMS được tìm thấy trong tất cả 31 mẫu nước bề mặt lấy từ 5 hồ nằm trong khu vực nội đô Hà Nội (Hình 3.14)

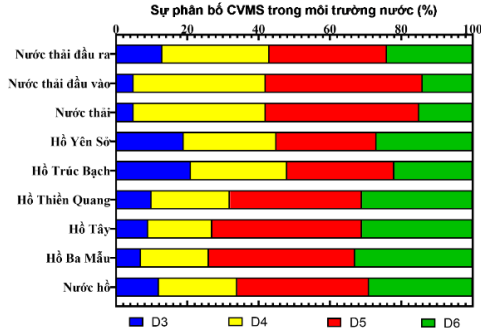


Hình 3.14. Nồng độ cVMS trong nước hồ (ng/L) thu được tại Hà Nội

Nồng độ cVMS thu được trong mẫu hồ Thiên Quang (khoảng 149–1099; trung bình 557 ng/L) và hồ Ba Mẫu (383–691; 502 ng/L) cao gấp đôi hồ Trúc Bạch (117–380; 261 ng/L), hồ Tây (147–332; 225 ng/L) và thấp nhất ở hồ Yên Sở (67.9–378; 164 ng/L). Tần suất phát hiện nồng độ cVMS ở các hồ là 100%, có thể liên quan đến vị trí các hồ nằm ở khu vực có mật độ dân cư cao, thói quen sử dụng các sản phẩm có chứa cVMS.

3.4.4. Sự phân bố cVMS trong môi trường nước

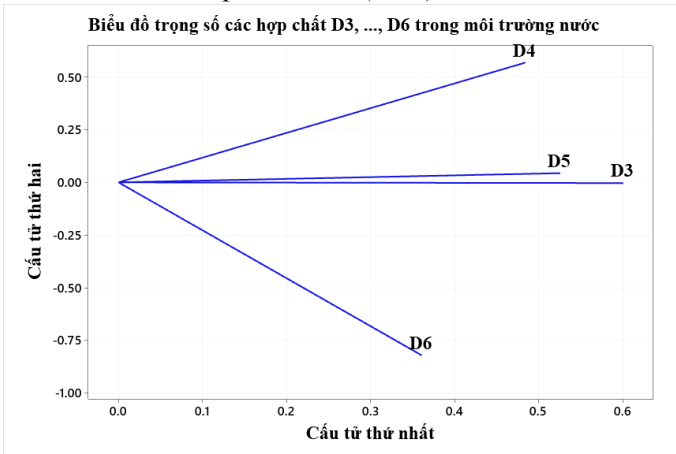
D5 chiếm 44 % Σ cVMS, tiếp theo là D4 28%, D6 19 và D3 9%. Tỷ lệ phần trăm về hàm lượng các cVMS so với hàm lượng tổng các cVMS được biểu diễn Hình 3.10.



Hình 3.15. Sự phân bố cVMS trong môi trường nước (%)

3.4.5 Đánh giá nguồn gốc phát sinh các hợp chất cVMS trong môi trường nước

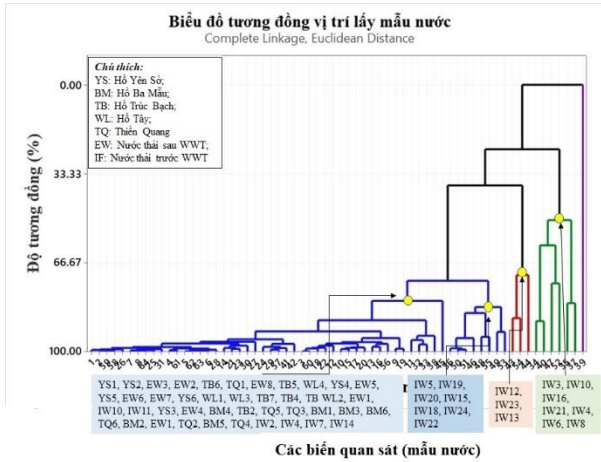
3.4.5.1. Phân tích thành phần chính (PCA)



Hình 3.16. Đồ thị PCA các cVMS trong mẫu nước

3.4.5.2. Phân tích cụm (CA)

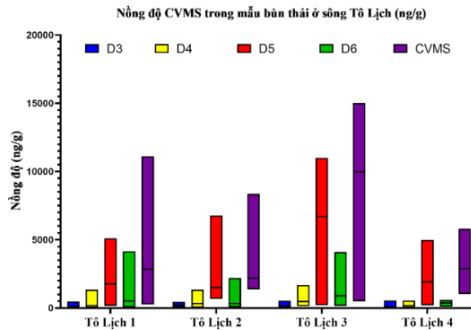
Phân tích CA chia địa điểm lấy mẫu thành các nhóm có tính đồng dạng tương tự nhau. Hình 3.17 cho thấy có thể chia các địa điểm lấy mẫu thành 4 nhóm chính.



Hình 3.17. Phân tích CA các địa điểm lấy mẫu nước

3.5. SỰ XUẤT HIỆN, PHÂN BỐ VÀ NGUỒN GỐC PHÁT SINH CÁC HỢP CHẤT cVMS TRONG MÔI TRƯỜNG TRẦM TÍCH

3.5.1. Sự xuất hiện cVMS trong môi trường trầm tích

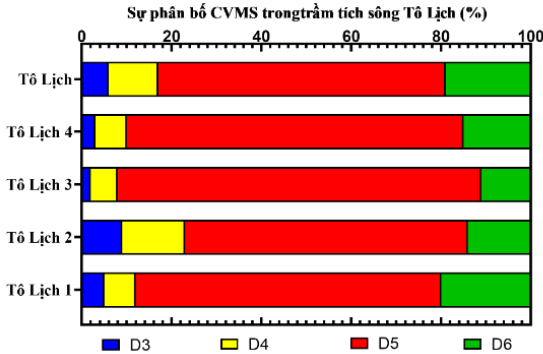


Hình 3.18. Nồng độ cVMS trong mẫu trầm tích sông Tô Lịch

Tổng nồng độ cVMS trong mẫu trầm tích thu được ở sông Tô Lịch dao động từ 260–1500 ng/g-dw (trung bình: 2800 ng/g-dw). Tần suất phát hiện các đơn chất D4, D5, D6 là 100; tuy nhiên với D3 là 96%.

3.5.2. Sự phân bố cVMS trong môi trường trầm tích

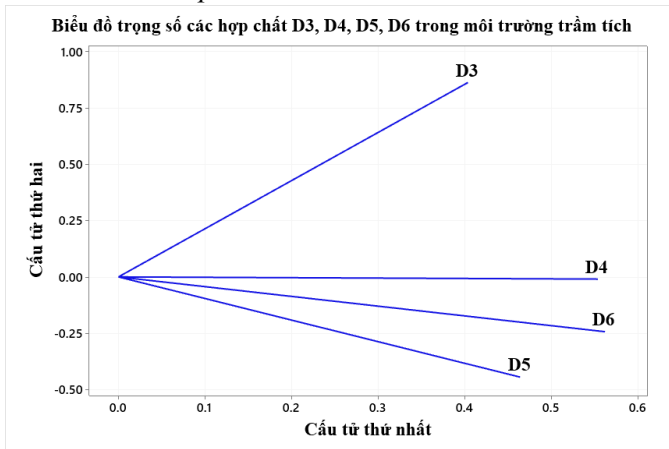
Phần trăm nồng độ D5 trong mẫu trầm tích lên đến gần 70% tổng hàm lượng các cVMS, tiếp theo D6 (18%), D4 (11%) và thấp nhất ở D3 (6%). Phần trăm nồng độ các đơn chất cVMS được tìm thấy tương tự như nghiên cứu Horri và c.s. (2019) với D5 chiếm 80%, tiếp theo D6, D4. (Hình 3.19).



Hình 3.19. Sự phân bố cVMS trong mẫu bùn thải

3.5.3. Đánh giá nguồn gốc phát sinh cVMS trong môi trường trầm tích

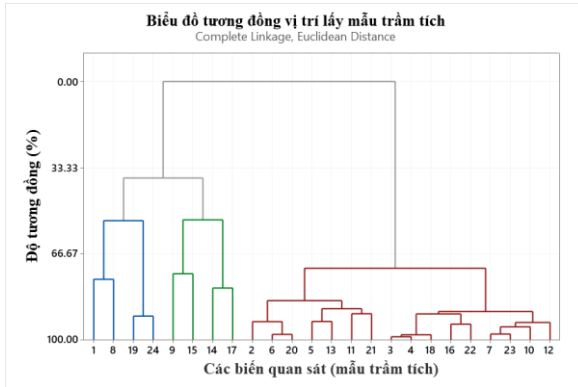
3.5.1. Phân tích thành phần chính PCA



Hình 3.20. Đồ thị PCA các cVMS trong các mẫu trầm tích

3.5.2. Phân tích cụm (CA)

Phân tích CA chia địa điểm lấy mẫu thành các nhóm có tính đồng dạng tương tự nhau. Hình 3.21 cho thấy có thể chia các địa điểm lấy mẫu thành 3 nhóm chính.



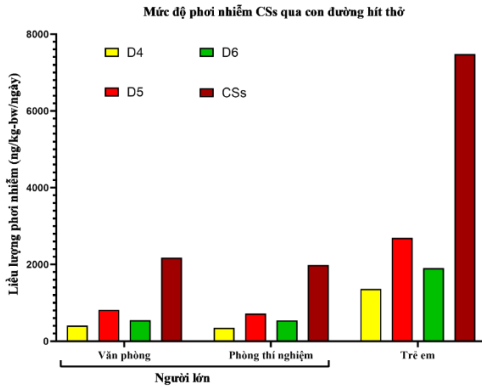
Hình 3.21. Phân tích CA các địa điểm lấy mẫu trầm tích

3.6. ĐÁNH GIÁ RỦI RO PHƠI NHIỄM ĐỐI VỚI CON NGƯỜI VÀ RỦI RO MÔI TRƯỜNG

3.6.1. Đánh giá rủi ro phơi nhiễm đối với con người

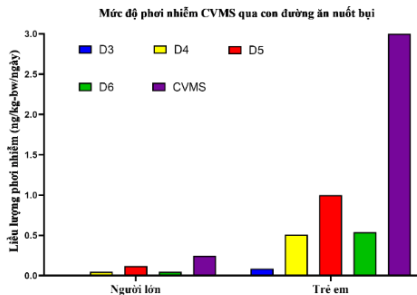
3.6.1.1. Rủi ro phơi nhiễm cVMS đối với con người qua con đường hít thở

Kết quả ước lượng chỉ ra mức độ phơi nhiễm ba hợp chất cVMS qua con đường hít thở không khí trong cá vi môi trường khác nhau đối với trẻ em, người lớn làm việc ở văn phòng và phòng thí nghiệm lần lượt tương ứng là: 7478; 2176 và 1988 ng/kg-bw/ngày.



Hình 3.22. Ước lượng mức độ phơi nhiễm cVMS theo con đường hít thở
3.6.1.2. Rủi ro phơi nhiễm cVMS đối với con người qua con đường hấp thu bụi

Kết quả liều lượng phơi nhiễm cVMS qua con đường hấp thu bụi được thể hiện ở Hình 3.23.



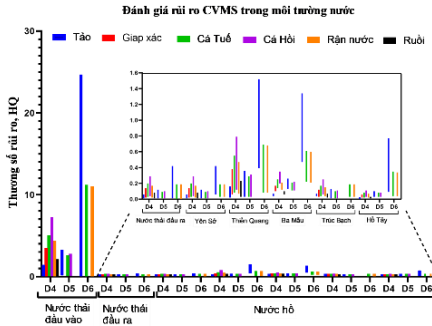
Hình 3.23. Liều lượng phơi nhiễm cVMS qua con đường ăn nuốt bụi đối với trẻ em và người lớn (ng/kg-bw/ngày)

D5 cho thấy liều lượng phơi nhiễm cao nhất (khoảng 0,006 – 1,07; trung bình 0,123 ng/kg/ngày), tiếp theo là D6 (0,005–0,465; 0,054), D4 (0,003–0,363; 0,053) và D3 (0,002–0,250; 0,008) đối với người lớn ($p < 0,05$). Liều ước tính cho trẻ em cao hơn khoảng một bậc so với giá trị cho người lớn: D5 (khoảng 0,058–10,7; trung bình 1,233), D6 (0,053–4,654; 0,542), D4 (0,029–3,62; 0,512) và D3 (0,023–2,50; 0,081) ng/kg /ngày.

3.6.2. Đánh giá rủi ro đối với cVMS trong môi trường nước và trầm tích

3.6.2.1. Đánh giá rủi ro môi trường nước

Giá trị thương số rủi ro (RQ) được thể hiện Hình 3.24.

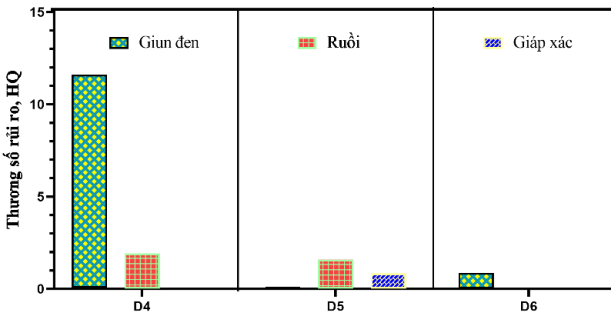


Hình 3.24. RQ của hợp chất cVMS đối với môi trường nước

Tảo là loài dễ bị ảnh hưởng nhất với giá trị RQ đối với D6 dao động trong khoảng 0,007–24,7 (trung bình: 1,286) trong môi trường nước thải và trong khoảng 0,057–1,520 (trung bình: 0,508) với nước hồ.

3.4.2.2. Đánh giá rủi ro môi trường trầm tích

Các giá trị RQ của các hợp chất cVMS trong môi trường trầm tích với các loài thủy sinh được thể hiện Hình 3.24.



Hình 3.25. RQ của cVMS đối với môi trường trầm tích

Tất cả RQ của các mẫu trầm tích đối với D5 và D6 đều thấp hơn 10, cho thấy rằng ba cVMS theo chu kỳ này không gây ra rủi ro sinh thái bất lợi tiềm ẩn cho các sinh vật sống dưới nước. Tuy nhiên

với D4, khi xét hai loài giáp xác và ruồi không cho thấy kết quả bất lợi, 16% tổng số mẫu trầm tích có thể gây ra những bất lợi đối với giun đen.

3.7. ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XỬ LÝ CVMS TRONG HỆ THỐNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI KIM LIÊN

Nhìn chung, nồng độ các hợp chất cVMS trong mẫu nước thải ở trước nhà máy XLNT qua các công đoạn và sau khi thải ra có xu hướng giảm mạnh từ 8481 ng/L còn 484 ng/L (giảm 94%) sau khi thải ra môi trường. Hầu hết nồng độ các đơn chất cVMS (D3-D6) sau khi thải ra môi trường đều giảm trên 90% so với nước thải đầu vào. Nhà máy XLNT ở Việt Nam gồm các quá trình xử lý lắng thứ cấp, xử lý sinh học bằng bùn hoạt tính. Rất khó để đánh giá được ảnh hưởng của việc xử lý cVMS trong các nhà máy XLNT. Việc đánh giá trong nhà máy XLNT ở Việt Nam với số lượng mẫu ít chưa đánh giá được khả năng xử lý cVMS và cần có những nghiên cứu sâu hơn, tuy nhiên bước đầu cho thấy các hợp chất này vẫn được loại bỏ một phần qua các nhà máy XLNT.

Tổng nồng độ cVMS trong bể tách nước so với trong bể chứa bùn giảm 11%. Sự phân bố D5 so với tổng nồng độ các chất cVMS trên 60%. Việc xử lý các hợp chất cVMS trong nhà máy xử lý nước thải. Từ những kết quả nghiên cứu thấy rằng sự xuất hiện và số phận của các hợp chất cVMS dựa vào nguồn gốc và đặc tính của cVMS, cụ thể là tính chất dễ bay hơi, dễ tích tụ trong trầm tích và khó phân hủy. Hiện tại chưa có nghiên cứu nào về các sản phẩm phân hủy ở trong nhà máy xử lý nước thải. Việc đánh giá cVMS trong bùn thải và nước thải ở các nhà máy XLNT ở Việt Nam trong nghiên cứu này chưa đầy đủ với số lượng mẫu chưa đủ để có thể đánh giá hiệu suất xử lý cũng như ảnh hưởng các quá trình đối với các hợp chất cVMS. Tuy nhiên bước đầu cho thấy sự có mặt cVMS trong bùn thải và nước thải ở các nhà máy XLNT ở Việt Nam.

KẾT LUẬN

Sau quá trình nghiên cứu, một số kết luận được rút ra như sau:

1. Đã chuẩn hóa và xác nhận các phương pháp phân tích chính xác bốn hợp chất cVMS trong các loại mẫu môi trường bao gồm không khí, bụi, nước và trầm tích.

2. Đã phân tích và đánh giá sự phân bố cVMS trong các loại mẫu môi trường khác nhau thu tại Hà Nội, Việt Nam. Đối với môi trường không khí, nồng độ tổng cVMS đo được cao nhất đối với mẫu không khí trong nhà ở (khoảng: dưới giới hạn phát hiện (n.d.)–1097, TB: 175 ng/m³), tiếp đến là mẫu không khí ngoài trời (khoảng: n.d.-181; TB: 47,6); Đối với mẫu bụi, tổng nồng độ của 4 cVMS dao động trong khoảng từ 86,0 đến 5890 ng/g (TB 755). Đối với mẫu nước, tổng nồng độ cVMS đo được cao nhất trong mẫu nước thải (khoảng 63–7400; TB 1840 ng/L), sau đó nước hồ (khoảng 67,9–1099, TB: 350). Trong đó, tổng nồng độ cVMS đo được trong nước thải đầu vào (khoảng 221–7400, TB: 2380 ng/mL) cao hơn nhiều so với nước thải ở đầu ra của nhà máy xử lý nước thải (khoảng 63–378, TB: 155 ng/mL). Đối với mẫu trầm tích, tổng nồng độ 4 cVMS đo được trong mẫu trầm tích thu tại sông Tô Lịch (khoảng 260–15016; TB 2800 ng/g-dw).

3. Đã nghiên cứu rủi ro phơi nhiễm cVMS qua các con đường khác nhau cho các nhóm lứa tuổi. Liều lượng phơi nhiễm cao nhất qua con đường hít thở không khí (khoảng: 1990–7500 .ng/kg-bw/ngày), tiếp đó qua con đường hấp thu bụi khoảng: 0,029–1,96 ng/kg-bw/ngày). Nhìn chung, trẻ em có rủi ro phơi nhiễm cVMS cao hơn so với người lớn. Rủi ro môi trường sinh thái gây ra do sự xuất hiện của cVMS trong môi trường nước và trầm tích đã được ước lượng cho các loài thủy sinh, mức độ gây ảnh hưởng ở mức trung bình.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ
LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Hoang Quoc Anh, **Ha My Nu Nguyen**, Trung Quang Do, Khiem Quang Tran, Tu Binh Minh, Tri Manh Tran (2020), “Air pollution caused by phthalates and cyclic siloxanes in Hanoi, Vietnam: Levels, distribution characteristics, and implications for inhalation exposure”, *Science of the Total Environment*, 760, 143380.

2. **Nguyễn Nữ Mỹ Hà**, Lê Vũ, Đỗ Quang Trung, Trần Mạnh Trí, Tống Cẩm Lệ, Nguyễn Quang Trung, Lê Quang Hưởng (2021), “Nghiên cứu xác định một số siloxane mạch vòng trong mẫu nước bề mặt thu hại hồ Hà Nội”, Việt Nam, *Tạp chí Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học* tập 26, 127-133

3. **Ha My Nu Nguyen**, Hanh Thi Khieu, Ngoc Anh Ta, Huong Quang Le, Trung Quang Nguyen, Trung Quang Do, Anh Quoc Hoang, Kurunthachalam Kannan, Tri Manh Tran (2021), “Distribution of cyclic volatile methylsiloxanes in drinking water, tap water, surface water, and wastewater in Hanoi, Vietnam”, *Environmental Pollution*, 285, 117260.

4. **Ha My Nu Nguyen**, Hanh Thi Khieu, Huong Quang Le, Thi Thuy Duong, Trung Quang Do, Tu Binh Minh, Tri Manh Tran (2022), “Assessment of distributional characteristics and ecological risks of cyclic volatile methylsiloxanes in sediments from urban rivers in northern Vietnam”, *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 29917-29926.

5. **Nguyen Nu My Ha**, Vu Manh Trung, Tong Cam Le, Le Quang Huong, Do Quang Trung, Pham Thi Phuong, Tran Manh Tri, “Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in sludge samples collected from To Lich River, Hanoi, Vietnam”, *Hội thảo quốc tế Analytical Việt Nam*. Chấp nhận đăng ngày 27/8/2021.

6. Anh Quoc Hoang, Hue Thi Trinh, **Ha My Nu Nguyen**, Trung Quang Nguyen, Thi Xuyen Nguyen, Toan Vu Duc, Thi Thao Nguyen, Trung Quang Do, Tu Binh Minh, Tri Manh Tran, “Assessment of cyclic volatile methyl siloxanes (cVMSs) in indoor dust from different micro-environments in northern and central Vietnam”, *Environmental Geochemistry and Health* (đã gửi đăng)