

XÁC ĐỊNH VÀ ĐÁNH GIÁ RỦI RO PHƠI NHIỄM CỦA CÁC ESTE p-HIDROXYBENZOAT (PARABEN) TỪ BỤI TRONG NHÀ TẠI MỘT SỐ TỈNH THÀNH PHÍA BẮC, VIỆT NAM

Đến tòa soạn 05 - 08 - 2016

**Hoàng Quốc Anh, Từ Bình Minh, Nguyễn Thị Sơn,
Lê Thị Minh Nguyệt, Trần Mạnh Trí**

*Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam*

Phùng Đức Hòa

*Viện Công nghệ Môi trường-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, HN, VN*

Kurunthachalam Kannan

*Wadsworth Center, New York State Department of Health, and Department of
Environmental Health Sciences, School of Public Health, State University of
New York at Albany, Empire State Plaza, P.O. Box 509, Albany,
New York 12201-0509, United States*

SUMMARY

**DETERMINATION AND RISK ASSESSMENT
OF P-HYDROXYBENZOATE ESTERS (PARABENS) IN INDOOR DUST FROM
SOME NORTHERN CITIES IN VIETNAM**

In this study, six p-hydroxybenzoate esters (parabens) were determined in total 34 house dust samples collected from 04 cities and provinces (including Hanoi, Hung Yen, Thai Binh and Ha Tinh) in Northern and Central, Vietnam. Concentration of six parabens in all samples ranged from 52.7 to 842 ng/g with mean value as 196 ng/g. Highest level of parabens was founded in indoor dust of informal e-waste recycling sites in Hanoi and Hung Yen (mean: 298 ng/g; range: 70.1 – 842 ng/g). The predominant substances detected were methyl paraben, propyl paraben and butyl paraben, which were popularly produced and used in variety of consumer products. The estimated daily intakes of paraben via dust consumption for infants, toddlers, children, teenagers, and adults were 0.735, 0.784, 0.368, 0.206, and 0.168 ng/kg body weight/day, respectively.

Key words: parabens, methyl paraben, indoor dust, risk assessment, non-dietary exposure

1. MỞ ĐẦU

Paraben là các dẫn xuất este của axit p-hidroxybenzoic được sử dụng rộng rãi làm chất bảo quản, nhằm ngăn ngừa sự nhiễm khuẩn của thực phẩm, mỹ phẩm và dược phẩm do các chất này có phổ kháng khuẩn rộng, bền vững, khó bay hơi và có hiệu lực trong một khoảng pH rộng (Fei và c.s., 2011). Paraben được xếp vào nhóm các chất gây rối loạn nội tiết nhưng độc tính và cơ chế tác động của chúng đối với động vật, đặc biệt là con người vẫn chưa được nghiên cứu rõ ràng (Haman và c.s., 2015). Tuy nhiên, các nhà khoa học cũng đã công bố những bằng chứng về tác động tiêu cực của paraben đối với sự tiết hormon sinh dục và chức năng cơ quan sinh sản của giống đực (Oishi 2002a, 2002b). Paraben còn có thể tích lũy trong cơ thể người và đã được phát hiện trong nước tiểu, huyết thanh, tinh dịch và các khối u ở vú (Darbre và c.s., 2004; Frederiksen và c.s., 2011; Wang và c.s., 2013).

Metyl paraben được đưa vào danh sách các chất cần quản lý bởi Luật Hóa chất (REACH) của Hội đồng Châu Âu. Hàm lượng tối đa cho phép của paraben trong mỹ phẩm được qui định tại Chỉ thị 76/768/EEC của châu Âu là 0,4% đối với chất đơn và 0,8% đối với hỗn hợp chất. Quy định EU số 1129/2011 đã ban hành mức hàm lượng tối đa cho phép của paraben trong các mặt hàng bánh kẹo và thực phẩm sấy khô là 300 mg/kg (DEPA 2013). Ngày 13/4/2015, Cục Quản lý dược (Bộ Y tế) đã ban hành Công văn số 6577/QLD-MP thông báo về mức hàm lượng tối đa cho phép của propyl paraben và butyl paraben trong mỹ phẩm cũng như liệt kê 5 paraben bị cấm sử dụng là isopropyl-, isobutyl-, phenyl-, benzyl- và pentyl paraben.

Các nghiên cứu trước đây cho thấy paraben có mặt trong các đối tượng môi trường khác nhau như nước, không khí, đất, trầm tích, bùn thải,...(Haman và c.s., 2015; Bledzka và c.s., 2014). Trong khi đó, cơ sở dữ liệu về nồng độ của paraben trong bụi trong nhà tại Việt Nam và trên thế giới còn khá hạn chế, mặc dù đây là môi trường mang lại nhiều rủi ro đối với sức khỏe con người do bụi có khả năng hấp phụ các chất độc hại cũng như dễ dàng xâm nhập vào cơ thể người qua đường hô hấp hoặc ăn nuốt không chủ định.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành phân tích hàm lượng paraben trong môi trường bụi trong nhà tại một số tỉnh, thành phố ở miền Bắc và miền Trung nhằm đánh giá mức độ ô nhiễm, đặc trưng phân bố và bước đầu đánh giá rủi ro của các hợp chất này đối với sức khỏe con người qua con đường hấp thụ bụi.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Thu thập mẫu phân tích

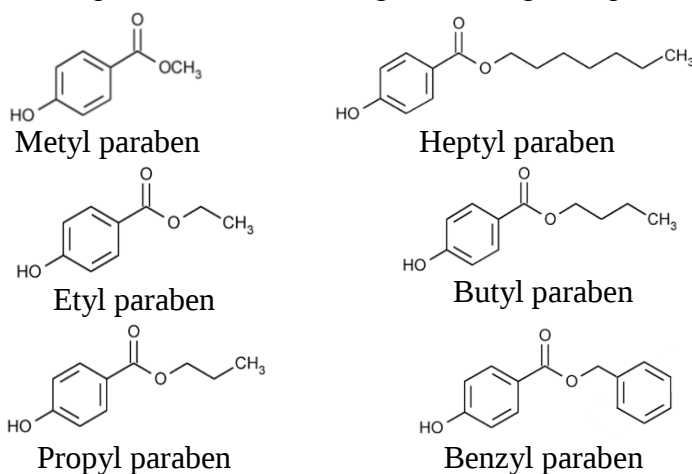
Mẫu bụi trong nhà được thu thập từ tháng 4 đến tháng 5 năm 2014 tại một số tỉnh, thành phố miền Bắc và miền Trung nước ta với tổng số mẫu $n = 34$, bao gồm Hà Nội ($n = 14$), Hưng Yên ($n = 7$), Thái Bình ($n = 4$) và Hà Tĩnh ($n = 9$). Mẫu bụi được phân loại thành các nhóm theo hoạt động đặc trưng, bao gồm: bụi trong nhà ở, chủ yếu lấy tại

phòng khách và bếp (n = 6), hiệu thuốc (n = 6), chợ và siêu thị (n = 4), phòng thí nghiệm (n = 6), cửa hàng bán và sửa chữa đồ điện tử (e-shop, n = 6) và tại các xưởng tái chế rác thải điện tử (e-waste, n = 6). Các mẫu bụi được lấy bằng cách dùng chổi quét trực tiếp trên sàn nhà và bụi bám trên bề mặt của đồ nội thất, đồ điện tử, cánh quạt, điều hòa nhiệt độ,...; mẫu bụi được gói bằng phoi nhôm và giữ trong túi PE kín. Tại phòng thí nghiệm, mẫu bụi được đồng nhất bằng cách sàng qua rây có kích thước 150 μm rồi bảo quản trong lọ thủy tinh tối màu và kín ở nhiệt độ 4⁰C đến khi phân tích.

2.2. Phương pháp phân tích

Các paraben được phân tích trong mẫu bụi bao gồm: methyl paraben (MeP), etyl paraben (EtP), propyl paraben (PrP), butyl paraben (BuP), heptyl paraben (HpP) và benzyl paraben (BzP). Công thức cấu tạo của 6 chỉ tiêu phân tích trong nghiên cứu này được thể hiện trong Hình 1.

Cân chính xác khoảng 200 – 250 mg mẫu bụi trong ống li tâm 15 mL và thêm 20 ng mỗi chất nội chuẩn đánh dấu đồng vị bền ¹³C là ¹³C₆-MeP và ¹³C₆-BuP. Hỗn hợp mẫu và chất nội chuẩn được để ổn định trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Mẫu bụi được chiết lặp 2 lần, mỗi lần bằng 5 mL hỗn hợp metanol : nước (2:1, v/v) trên máy lắc trong 60 phút. Sau khi chiết, ống chứa mẫu được li tâm với tốc độ 4500 vòng/phút trong 5 phút. Phần dung dịch được gộp lại rồi chuyển vào một ống nghiệm thủy tinh khác, dịch chiết được cô đuổi dung môi dưới dòng khí nitơ đến thể tích khoảng 4 mL. Dịch chiết được pha loãng đến 10 mL bằng dung dịch axit fomic 0,2% (pH=2,5). Dịch chiết được làm sạch trên cột chiết pha rắn Oasis MCX[®] (3 cc, 60 mg, 30 μm), cột được hoạt hóa bằng 5 mL metanol, 5 mL nước, sau đó nạp mẫu và rửa tạp chất bằng 10 mL hỗn hợp metanol : nước (1:3, v/v) và 5 mL nước. Thổi khô cột bằng dòng khí nitơ và tiến hành rửa giải chất phân tích bằng 7 mL metanol. Dung dịch rửa giải tiếp tục được cô đặc dưới dòng khí nitơ trước khi phân tích trên hệ thống sắc ký lỏng khối phổ kép (LC/MS/MS).



Hình 1: Công thức của các paraben trong nghiên cứu

Các paraben được tách và định lượng trên hệ thống sắc ký lỏng Agilent 1100 series HPLC (Agilent Technologies) và khối phổ kế tứ cực chấp ba phun điện tích API

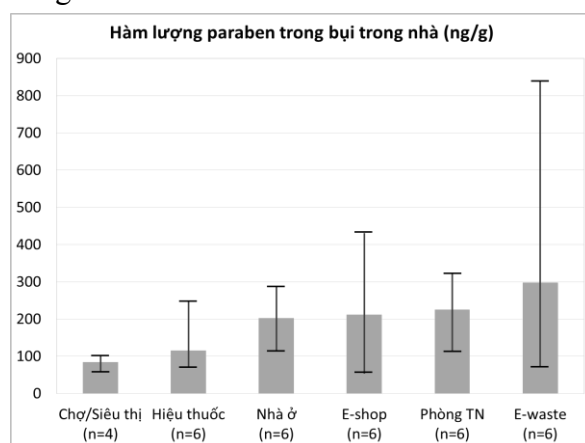
2000 ESI-MS/MS (Applied Biosystems, USA), sử dụng cột tách Betasil[®] C18 (100 × 2,1 mm) và tiền cột Betasil[®] C18 (10 × 2,1 mm) của Thermo Electron, USA. Paraben được phân tích trong khối phổ kế bởi chế độ quan sát đa phản ứng (MRM) ion hóa âm. Điều kiện của hệ thống sắc ký và khối phổ tham khảo trong công bố trước đây được thực hiện cũng bởi nhóm nghiên cứu này (Tri và c.s., 2016). Giới hạn định lượng của phương pháp đối với các paraben là 0,4 ng/g.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Mức độ ô nhiễm của paraben trong bụi trong nhà

Các paraben đã được phát hiện trong tất cả các mẫu bụi thu thập được với giá trị trung bình và khoảng của hàm lượng paraben tổng là 196 (52,7 – 842) ng/g. Mẫu bụi tại các khu tái chế nhựa từ rác thải ở Triều Khúc, Hà Nội và Bùi Dâu, Hưng Yên có mức độ ô nhiễm paraben cao nhất (trung bình: 298 ng/g; khoảng: 70,1 – 842 ng/g), mẫu có hàm lượng paraben cao nhất được lấy ở một gia đình có hoạt động thu gom và tái chế nhựa ở Triều Khúc. Kết quả phân tích này chỉ ra những nguy cơ ô nhiễm môi trường bởi các hóa chất độc hại nói chung và các chất gây rối loạn nội tiết mới, như paraben, nói riêng ở các khu vực tái chế rác thải tự phát ở nước ta.

Các khu vực khác với các hoạt động đặc trưng được khảo sát trong nghiên cứu này như phòng thí nghiệm hóa, cửa hàng điện tử, nhà ở, hiệu thuốc, chợ và siêu thị có mức độ ô nhiễm paraben trong bụi thấp hơn so với các khu tái chế với nồng độ paraben trung bình lần lượt là 225, 212, 203, 115 và 83,8 ng/g. Mẫu bụi có nồng độ paraben cao thứ hai (431 ng/g) được lấy trên sân tại một cửa hàng sửa chữa đồ điện tử ở thị trấn Như Quỳnh, Văn Lâm, Hưng Yên. Mẫu bụi trong nhà ở có nồng độ paraben ở mức trung bình còn tại các hiệu thuốc và một số chợ hoặc siêu thị có mức độ ô nhiễm paraben thấp nhất. Giá trị trung bình và khoảng hàm lượng phtalat trong mẫu bụi theo từng nhóm ngành được thể hiện trong Hình 2.



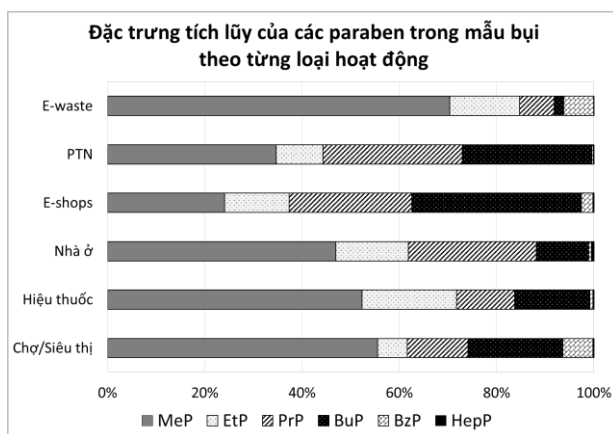
Hình 2: Giá trị trung bình và khoảng hàm lượng của paraben trong mẫu bụi

Trong các tỉnh thành được khảo sát ở nghiên cứu này, Hà Nội có mức độ ô nhiễm paraben trong bụi cao nhất (trung bình: 238 ng/g; khoảng: 70,1 – 842 ng/g). Tiếp theo là

các mẫu bụi ở Thái Bình (trung bình: 200 ng/g; khoảng: 99,9 – 371 ng/g); Hưng Yên (trung bình: 194 ng/g; khoảng: 52,7 – 431 ng/g) và thấp nhất là ở Hà Tĩnh (trung bình: 129 ng/g; khoảng: 59,8 – 286 ng/g). Hàm lượng paraben trung bình trong các mẫu bụi của nghiên cứu này thấp hơn nhiều so với một số quốc gia khác trên thế giới như Hàn Quốc (2320 ng/g), Nhật Bản (2300 ng/g), Mỹ (1390 ng/g) hay Trung Quốc (418 ng/g) (Canosa và c.s., 2007; Ramirez và c.s., 2011; Rudel và c.s., 2003; Wang và c.s., 2012). Tuy nhiên, việc phát hiện được sự có mặt của các paraben trong bụi tại một số tỉnh thành miền Bắc và miền Trung nước ta đã cho thấy nguy cơ phát tán các hợp chất gây rối loạn nội tiết này từ hoạt động sử dụng các sản phẩm và tái chế rác thải vào môi trường, đặc biệt tại những đô thị lớn như Hà Nội và một số tỉnh thành có tốc độ tăng trưởng kinh tế cao và quá trình đô thị hóa xảy ra mạnh mẽ.

3.2. Đặc điểm phân bố của các paraben trong bụi trong nhà

Trong số 6 chỉ tiêu paraben được phân tích thì MeP, EtP và PrP có mặt với nồng độ cao hơn giới hạn định lượng trong tất cả các mẫu bụi, các paraben còn lại là BuP, BzP và HpP định lượng được trong 94%, 70% và 20% số mẫu, tương ứng. MeP là chất có tỉ lệ % cao nhất so với nồng độ paraben tổng, chiếm từ 24,1% đến 70,4% tùy theo khu vực lấy mẫu. Các paraben khác có hàm lượng tương đối cao là PrP, BuP và EtP. BzP và HpP là các chất có hàm lượng thấp nhất, trong đó HpP chỉ phát hiện được nhưng dưới giới hạn định lượng của phương pháp trong 27/34 mẫu phân tích, chiếm tỉ lệ 0,1% đến 0,5%. Tỉ lệ % của từng phtalat trong hàm lượng tổng của các loại mẫu bụi được thể hiện trên Hình 3.



Hình 3: Đặc điểm phân bố của các paraben trong mẫu bụi

Sự phân bố của các paraben so với hàm lượng tổng của các mẫu bụi theo từng loại hoạt động không chỉ rõ được qui luật tích lũy đặc trưng mà chỉ cho biết một số chất ô nhiễm chính là MeP, PrP và BuP, là những paraben được tổng hợp và sử dụng rộng rãi nhất. Nghiên cứu này đã chứng minh MeP là chất đáng quan tâm nhất với tần suất phát hiện và tỉ lệ % cao hơn so với các paraben khác, điều này hoàn toàn phù hợp với các công bố trước đây với tỉ lệ % MeP nằm trong khoảng 42 – 73% (Canosa và c.s., 2007; Ramirez và c.s., 2011; Rudel và c.s., 2003; Wang và c.s., 2012).

3.3. Đánh giá rủi ro của paraben đối với cơ thể người qua con đường hấp thụ bụi

Mức hàm lượng paraben trong mẫu bụi trong nhà là một công cụ quan trọng để tiến hành đánh giá rủi ro đối với sức khỏe con người của các hợp chất này qua con đường hấp thụ bụi. Phương pháp luận đánh giá rủi ro được nghiên cứu và phát triển trong các công bố trước đây (Wang và c.s., 2012; Guo và c.s., 2011), tại nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành đánh giá rủi ro qua mức độ phơi nhiễm hàng ngày (DI) dựa theo công thức (*).

$$DI_{bui} = (C_{bui} \times f) / M \quad (*)$$

Trong đó, DI_{bui} là mức độ phơi nhiễm hàng ngày (ng/kg thể trọng/ngày); C_{bui} là nồng độ paraben trong mẫu bụi (ng/g); f là tốc độ hấp thụ bụi trong nhà trung bình (g/ngày). Theo Cục Bảo vệ môi trường của Hoa Kỳ, tốc độ hấp thụ bụi qua đường tiêu hóa trung bình của trẻ nhỏ hơn 1 tuổi được ước lượng là 0,03 g/ngày và 0,06 g/ngày đối với các lứa tuổi khác (USEPA 2008). Khối lượng cơ thể của người theo lứa tuổi được có giá trị trung bình như sau: trẻ sơ sinh (6-12 tháng tuổi): 8 kg, trẻ mẫu giáo (1-6 tuổi): 15 kg, nhi đồng (6-11 tuổi): 32 kg, thiếu niên (11-16 tuổi): 57 kg và người trưởng thành: 70 kg.

Từ phương pháp luận và số liệu phân tích hàm lượng thực tế của paraben trong mẫu bụi, mức độ phơi nhiễm paraben qua con đường hấp thụ bụi đối với trẻ sơ sinh, trẻ mẫu giáo, nhi đồng, thiếu niên và người lớn ở Việt Nam có giá trị trung bình lần lượt là 0,735; 0,784; 0,368; 0,206 và 0,168 ng/kg thể trọng/ngày. Theo đó, trẻ mẫu giáo và trẻ sơ sinh là nhóm đối tượng có nguy cơ phơi nhiễm paraben cao nhất. Tuy nhiên, mức độ phơi nhiễm paraben qua bụi ở Việt Nam thấp hơn đáng kể so với Mỹ và một số nước châu Á khác như Trung Quốc, Hàn Quốc, Nhật Bản (Wang và c.s., 2012).

4. KẾT LUẬN

Lần đầu tiên ở Việt Nam, một nghiên cứu nhằm đánh giá mức độ ô nhiễm và nguy cơ phơi nhiễm của nhóm chất gây rối loạn nội tiết mới như paraben được thực hiện trên một phạm vi nghiên cứu tương đối rộng và số lượng mẫu khá lớn. Paraben đã được phát hiện trong tất cả các mẫu bụi thu thập tại 4 tỉnh, thành miền Bắc và miền Trung nước ta, với mức hàm lượng không quá cao. Trong đó MeP là chất tìm được trong 100% mẫu phân tích và có hàm lượng cao nhất, chiếm tỉ lệ 24,1 đến 70,4%. Mức độ phơi nhiễm paraben trung bình hàng ngày cũng đã được ước tính cho các nhóm đối tượng theo độ tuổi, cho thấy trẻ mẫu giáo và trẻ sơ sinh có nguy cơ phơi nhiễm cao đối với các hợp chất này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Fei, T.; Li, H.; Ding, M.; Ito, M.; Lin, J-M. (2011) Determination of parabens in cosmetic products by solid-phase microextraction of poly(ethylene glycol) diacrylate thin film on fibers and ultra high-speed liquid chromatography with diode array detector. *J. Sep. Sci.* 34, 1599-1606.

2. Haman, C.; Dauchy, X.; Rosin, C.; Munoz, J-F. (2015) Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. *Water Research* 68, 1-11.
3. Oishi, S. (2002a) Effects of propyl paraben on the male reproductive system. *Food and Chemical Toxicology* 40, 1807-1813.
4. Oishi, S. (2002b) Effects of butyl paraben on the male reproductive system in mice. *Arch. Toxicol.* 76, 423-429.
5. Darbre, P.D.; Aljarrah, A.; Miller, W.R.; Coldham, N.G.; Sauer, M.J.; Pope, G.S. (2004) Concentrations of Parabens in Human Breast Tumours. *J.Appl.Toxicol.* 24,5-13.
6. Frederiksen, H.; Jorgensen, N.; Andersson, A.-M. (2011) Parabens in urine, serum and seminal plasma from healthy Danish men determined by liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS), *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 21, 262-271.
7. Wang, L.; Wu, Y.; Zhang, W.; Kannan, K. (2013) Characteristic Profiles of Urinary p-Hydroxybenzoic Acid and its Esters (Parabens) in Children and Adults from the United States and China, *Environ. Sci. Technol.* 47, 2069-2076.
8. The Danish Environmental Protection Agency (DEPA) (2013) Survey of parabens. ISBN: 978-87-93026-02-5 (2013)
9. Błędzka, D.; Gromadzińska, J.; Wąsowicz, W. (2014) Parabens. From environmental studies to human health. *Environment International* 67, 27-42.
10. Tri, T.M.; Minh, T.B.; Kumosani, T.A.; Kannan, K. (2016) Occurrence of phthalate diesters (phthalates),p-hydroxybenzoic acid esters (parabens), bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and their derivatives in indoor dust from Vietnam: Implications for exposure. *Chemosphere* 144, 1553-1559.
11. Canosa, P.; Pérez-Palacios, D.; Garrido-López, A.; Tena, M.T.; Rodríguez, I.; Rubí, E. (2007) Pressurized liquid extraction with in-cell clean-up followed by gas chromatography–tandem mass spectrometry for the selective determination of parabens and triclosan in indoor dust. *J. Chromatogr. A* 1161, 105-112.
12. Ramírez, N.; Marcé, R.M.; Borrull, F. (2011) Determination of parabens in house dust by pressurised hot water extraction followed by stir bar sorptive extraction and thermal desorptiongas chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1218, 6226–6231.
13. Rudel, R.A.; Camann, D.E.; Spengler, J.D.; Korn, L.R.; Brody, J.G. (2003) Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4543-4553.
14. Wang, L.; Liao, C.; Liu, F.; Wu, Q.; Guo, Y.; Moon, H.B. (2012) Occurrence and human exposure of p-hydroxybenzoic acid esters (parabens), bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), and their hydrolysis products in indoor dust from the United States and three East Asian countries. *Environ. Sci. Technol.* 46, 11584-11593.
15. Guo, Y.; Kannan, K. (2011) Comparative assessment of human exposure to phthalate esters from house dust in China and the United States. *Environ. Sci. Technol.* 45, 3788-3794.
16. U.S. Environmental Protection Agency (2008) Child-Specific Exposure Factors Handbook (final report).