

Khảo sát hàm lượng các hợp chất peflo hóa (PFCs) trong máu của một số loại cá tại khu vực Hà Nội

Phan Đình Quang, Nguyễn Thúy Ngọc, Phùng Thị Vĩ, Nguyễn Thị Thu Nga, Nguyễn Thị Kim Thùy, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt, Lê Hữu Tuyền*

Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD),
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 16/12/2016; ngày chuyển phản biện 19/12/2016; ngày nhận phản biện 24/1/2017; ngày chấp nhận đăng 26/1/2017

Tóm tắt:

Các hợp chất peflo hóa (PFCs) có tính chống thấm, chống cháy, được sử dụng phổ biến trong sản xuất các sản phẩm tiêu dùng có tính kháng bẩn, dầu mỡ và chữa cháy. Đây là những hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs), trong đó axit peflooctansunphonic (PFOS) và các muối của nó đã được đưa vào Công ước Stockholm từ năm 2009. Các hợp chất PFCs trong 24 mẫu máu của một số loại cá như chép, trôi, mè và rô phi thu thập tại hồ Tây và hồ Yên Sở được chiết ghép cặp ion với tetrabutyl-ammoni hydro sulphat (TBA) kết hợp dung môi chiết metyl tert-butyl ete (MTBE) và xác định bằng thiết bị sắc ký lỏng ghép nối hai lần khối phổ (LC-MS/MS). Các hợp chất PFCs được phát hiện trong tất cả các mẫu máu cá ở cả hồ Tây và hồ Yên Sở. Hiệu suất thu hồi đối với 17 hợp chất PFCs đạt từ 70-121%, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng trong các mẫu tương ứng là 0,03 ng/ml và 0,1 ng/ml. Hàm lượng PFCs trung bình trong mẫu máu cá là 15,12 ng/ml (dao động từ 4,58 đến 28,61 ng/ml). Kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng các hợp chất PFCs trong cá cao phản ánh đặc tính tan tốt và phân cực của các hợp chất PFCs. Các loại cá sống ở hồ Yên Sở tích lũy PFCs có xu hướng cao hơn hồ Tây và khả năng tích lũy các hợp chất này từ môi trường sống vào máu cá là rất đáng kể.

Từ khóa: Cá, các hợp chất peflo hóa, hồ Tây, hồ Yên Sở.

Chỉ số phân loại: 1.4

Giới thiệu

Các hợp chất PFCs là các hợp chất hữu cơ mà trong đó tất cả các hydro của mạch cacbon (C-H) được thay thế bằng nguyên tử flo (C-F). Mạch cacbon-flo này có tính ổn định hóa học cao và bền với nhiệt nên PFCs là hợp chất bền, khó phân hủy và có khả năng tích lũy sinh học trong môi trường. PFCs được đưa vào sản xuất phổ biến từ những năm 1950 [1]. Do có các đặc tính như chống thấm, chống cháy nên PFCs được sử dụng khá phổ biến như một sản phẩm phụ trong các hoạt động sản xuất các sản phẩm công nghiệp cũng như tiêu dùng như chất bôi trơn, chất phủ giấy/dệt may/bao bì thực phẩm và bột chống cháy [2]. Một số nghiên cứu cho thấy rằng, các hợp chất PFCs có ảnh hưởng xấu đến sức khỏe sinh sản của con người như làm giảm số lượng tinh trùng và làm giảm khả năng mang thai [3]. Một vài nghiên cứu khác đã chỉ ra sự phơi nhiễm muối peflooctansunfonat (PFOS) và axit peflooctanoic (PFOA) trước khi sinh sẽ làm giảm sự tăng trưởng của thai nhi như giảm trọng lượng và kích thước khi sinh [4]. Do đặc tính khó phân hủy, bền vững trong môi trường, có độc tính cao và khả năng tích lũy sinh học

[3, 4], muối peflooctansunfonat và peflooctansunfonyl florua (PFOSF) đã được bổ sung vào phụ lục B trong Công ước Stockholm từ năm 2009 và có hiệu lực vào năm 2010 [5]. Nhiều công trình nghiên cứu trên thế giới đã cho thấy sự có mặt các hợp chất PFCs trong các sản phẩm tiêu dùng và các mẫu môi trường như trầm tích, nước và sinh học [6-8].

Công trình nghiên cứu của tác giả Nguyễn Hoàng Lâm và cộng sự (2015) đã chỉ ra sự có mặt các hợp chất PFCs trong các loài giáp xác, cá và động vật thân mềm ở một số con sông tại các khu công nghiệp và nông thôn khu vực phía Nam Việt Nam, bao gồm sông Đồng Nai (Đồng Nai), sông Mê Kông (Vĩnh Long) và sông Đà Rằng (Phú Yên); trong đó hàm lượng axit pefloundecanoic cao nhất là 16,9 ng/g trọng lượng ướt [9]. Một số công trình nghiên cứu gần đây cũng cho thấy, hàm lượng PFCs trong nước mặt ở các làng nghề dệt nhuộm và trong nước ở hồ Tây và hồ Yên Sở dao động từ 5,47-12,02 ng/l, cao hơn nhiều so với một số con sông khác trong thành phố [10, 11]. Các kết quả nghiên cứu này cho thấy khả năng tiềm ẩn rủi ro phơi nhiễm các hợp chất PFCs đối với các sinh vật sinh

*Tác giả liên hệ: Tel: 0936577566; Email: lehuutuyen@gmail.com

The survey on the content of perfluorinated chemicals (PFCs) in blood of some fish species collected in Hanoi area

Dinh Quang Phan, Thuy Ngọc Nguyen,
Thi Vi Phung, Thi Thu Nga Nguyen,
Thi Kim Thuy Nguyen, Hong Anh Duong,
Hung Viet Pham, Huu Tuyen Le*

Research Centre for Environment Technology and Sustainable Development
(CETASD), VNU University of Science

Received 16 December 2016; accepted 26 January 2017

Abstract:

Perfluorinated chemicals (PFCs) which possess such the properties as waterproof and flame resistant are widely used to produce consumer products that are resistant to stains and grease and have the ability of fire-fighting. PFCs are persistent organic pollutants (POPs), among them, perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) and its salts have been listed in Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants since 2009. PFCs in 24 blood samples of four fish species including carp, major carp, hypophthalmichthys, and tilapia collected from West lake and Yen So lake were ion-pair extracted with tetrabutylammonium hydrogen sulfate (TBA)/methyl tert-butyl ether (MTBE) and determined by liquid chromatography - tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). PFCs were detected in all the collected fish blood samples. The recoveries of seventeen PFCs were in the range of 70-121%, and limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) in the samples were 0.03 ng/ml and 0.1 ng/ml, respectively. The average concentration of PFCs in the fish blood samples was 15.12 ng/ml (in the range of 4.58-28.61 ng/ml). The results of this study showed that the high concentrations of PFCs in the fish blood samples reflected the dissolving properties of PFCs in water. The concentration of PFCs in blood of fish species collected from Yen So lake were higher than those in West lake, and the bioaccumulation ability from the environment into blood was remarkable.

Keywords: Fish, perfluorinated chemicals, West lake, Yen So lake.

Classification number: 1.4

sống tại các khu vực trên. Do đặc tính phân cực và tan tốt trong nước, các hợp chất PFCs có khả năng tích lũy nhiều trong máu qua con đường ăn uống và hô hấp bằng miệng và mang của cá. Đã có một số nghiên cứu trên thế giới cho thấy sự có mặt của các hợp chất PFCs trong máu của một số động vật hoang dã như hải cẩu, chim mòng biển và rùa cạn [12]. Theo khảo sát của chúng tôi, hồ Tây và hồ Yên Sở với diện tích rộng lớn, hiện đang được sử dụng để nuôi trồng thủy sản, khai thác hàng tấn cá mỗi ngày và bán cho các tiểu thương mang đi tiêu thụ ở các chợ và nhà hàng tại Hà Nội. Các loại cá này bao gồm chép, mè, trôi, rô phi được các tiểu thương bán cho người tiêu dùng mua về để sử dụng làm thực phẩm hàng ngày. Việc người dân Hà Nội tiêu thụ các loại thực phẩm này hàng ngày có thể tiềm ẩn một nguy cơ phơi nhiễm và gây rủi ro cho sức khỏe người tiêu dùng nơi đây. Xuất phát từ thực tiễn trên, chúng tôi tiến hành nghiên cứu khảo sát sự có mặt của các hợp chất PFCs trong máu cá tại khu vực Hà Nội, sử dụng phương pháp chiết ghép cặp ion với tetrabutylammonium hydro sunphat (TBA) kết hợp dung môi metyl tert-butyl ete (MTBE) và xác định bằng thiết bị sắc ký lỏng ghép nối hai lần khối phổ (LC-MS/MS).

Thực nghiệm

Hóa chất, thiết bị

Toàn bộ hóa chất được sử dụng cho phân tích PFCs trong các mẫu cá đều thuộc loại tinh khiết dùng cho phân tích sắc ký lỏng. Dung dịch amoniac 25%, amoni axetat 97% và metanol được mua từ Merck (Đức), tetrabutylammonium hydro sunphat (TBA) và dung môi metyl tert-butyl ete (MTBE) được mua từ Công ty hóa chất công nghiệp Tokyo (Nhật Bản). Hỗn hợp của 17 hợp chất PFCs (PFAC-MXB) bao gồm axit peflobutanoic (PFBA), axit peflopentanoic (PFPeA), axit peflohexanoic (PFHxA), axit pefloheptanoic (PFHpA), axit peflooctanoic (PFOA), axit peflononanoic (PFNA), axit peflodecanoic (PFDA), axit peflundecanoic (PFuDA), axit peflododecanoic (PFDoA), axit peflotridecanoic (PFTrDA), axit peflotetradecanoic (PFTeDA), axit peflohexadecanoic (PFHxDA), axit peflooctadecanoic (PFODA), muối peflobutansunphonat (PFBS), muối peflohexasunphonat (PFHxS), muối peflooctansunphonat (PFOS), muối peflodecansunphonat (PFDS), nồng độ 2 µg/ml và hỗn hợp 9 chất chuẩn đồng hành (MPFAC-MXA) gồm các axit ¹³C pefloankylcaboxylic (7 hợp chất bao gồm C4, C6, C8, C9, C10, C11 và C12) và hỗn hợp các muối ¹⁸O, ¹³C pefloankylsunphonat (2 hợp chất bao gồm C6 và C8), nồng độ 2 µg/ml được mua từ Phòng thí nghiệm Wellington (Canada). Hỗn hợp PFAC-MXB được sử dụng trong việc xây dựng đường chuẩn có nồng độ từ

Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Phân tích mẫu

Các chất PFCs trong mẫu máu cá sau khi xử lý được xác định bằng thiết bị sắc ký lỏng ghép nối hai lần khối phổ LC-MS/MS 8040, Shimadzu. 2 μ l dịch chiết được bơm vào cột Poroshell 120 EC C18 (Agilent, Mỹ) kích thước hạt 2,7 μ m với pha động là dung dịch amonium axetat và metanol. Tốc độ dòng 0,25 ml/phút, chương trình dung môi bắt đầu với 50% metanol, tăng dần đến 95% metanol ở 18 phút trước khi giảm về 50% ở 22 phút, nhiệt độ cột tách được duy trì ở 40°C. Các PFCs được ion hóa nhờ kỹ thuật ion hóa phun điện tích (ESI). Các ion được gọi là ion sơ cấp được dẫn vào buồng tách tứ cực thứ nhất (MS lần 1) để thực hiện quá trình tách mảnh ion

Kiểm soát chất lượng

[illegible]

TẠP CHÍ
**KHOA HỌC
& CÔNG NGHỆ** Việt Nam 16(5) 5.2017

Kết quả nghiên cứu

Hàm lượng các hợp chất PFCs trong mẫu máu cá

Hàm lượng các hợp chất PFCs trong máu cá thu thập tại khu vực hồ Tây và hồ Yên Sở được trình bày chi tiết tại bảng 1. Kết quả cho thấy, sự có mặt các hợp chất PFCs trong tất cả các mẫu máu của 4 loại cá (chép, mè, trôi và rô phi) ở cả hai khu vực nghiên cứu. Hàm lượng PFCs trong máu cá dao động từ 4,58-28,61 ng/ml (trung bình 15,12 ng/ml) cho thấy khả năng tích lũy các hợp chất PFCs trong máu, kết quả này phản ánh đúng đặc tính tan tốt trong nước của các hợp chất PFCs. Trong cá, máu là chất dịch lỏng bao gồm các thành phần chính là các tế bào máu và huyết tương với khoảng 90% là nước, tạo điều kiện cho các hợp chất PFCs dễ dàng hấp thu theo đường tiêu hóa và đi vào máu.

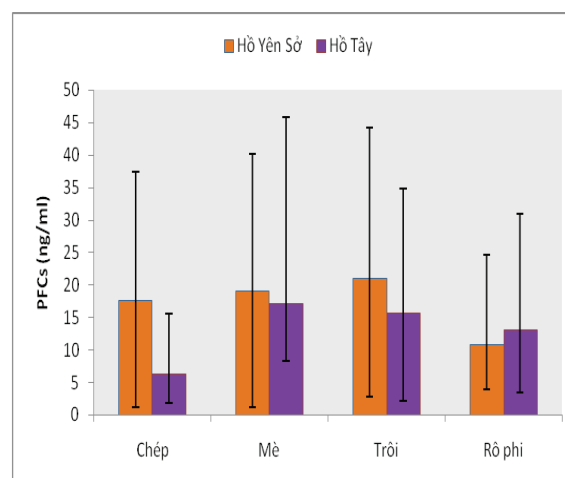
Bảng 1. Hàm lượng các hợp chất PFCs trung bình trong máu cá.

Loại cá	Vị trí	Chiều dài trung bình (cm)	Chiều rộng trung bình (cm)	Khối lượng trung bình (g)	Hàm lượng PFCs trung bình (ng/ml)
Cá chép	Hồ Tây	38,67	9,83	884	6,34
Cá chép	Hồ Yên Sở	42,67	15,83	1389,67	17,65
Cá mè	Hồ Tây	47	13,33	1493	17,17
Cá mè	Hồ Yên Sở	43,67	12,5	972,67	19,17
Cá trôi	Hồ Tây	34,33	12	897,67	15,66
Cá trôi	Hồ Yên Sở	29,67	8	346,33	21,04
Cá rô phi	Hồ Tây	21,07	7,5	176,33	13,1
Cá rô phi	Hồ Yên Sở	23	8	218,67	10,86

Hàm lượng PFCs trong máu cá ở hồ Yên Sở có xu hướng cao hơn cá ở hồ Tây. Cụ thể, tổng hàm lượng trung bình các hợp chất PFCs trong máu cá ở hồ Yên Sở là 17,18 ng/ml (6,98-23,20 ng/ml); ở hồ Tây là 13,07 ng/ml (4,58-28,61 ng/ml). Điều này được giải thích là do hồ Yên Sở chứa nước thải của thành phố Hà Nội từ các con sông Tô Lịch, Kim Ngưu, sông Sét và sông Lừ; còn hồ Tây chỉ chứa nước thải sinh hoạt của khu vực dân cư sinh sống ven hồ và nước mưa chảy tràn từ khu vực xung quanh.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng các hợp chất peflo hóa trong các loại cá có kích thước và trọng lượng lớn (mè, trôi, chép) có xu hướng cao hơn so với các loại cá có kích thước và trọng lượng bé hơn (rô phi) (hình 3). Cụ thể, hàm lượng trung bình của các hợp chất PFCs trong máu cá trôi là 18,35 ng/ml, cá mè là 18,17 ng/ml, cá chép là 12 ng/ml và cá rô phi là 11,8 ng/ml. Điều này có thể do sự tích lũy các hợp chất PFCs chủ yếu qua chuỗi thức ăn. Các loại cá chép, mè, trôi và rô phi được nghiên cứu đều là những động vật ăn tạp. Thức ăn của chúng chủ yếu là tảo, sọt, các loài động thực vật phù du, mùn bã hữu cơ, ấu trùng của các loại côn trùng, động vật sống ở nước, cỏ, bèo và cả phân hữu cơ. Một số kết quả trong những báo cáo trước đây cũng cho thấy hàm lượng các hợp chất PFCs trong nước mặt và trầm tích tại hai khu vực này [10]. Vì thế, chúng tôi cho rằng

việc phơi nhiễm các hợp chất PFCs đến cá chủ yếu qua con đường ăn uống và tích lũy theo chuỗi thức ăn, những loại cá có trọng lượng lớn cần khối lượng thức ăn nhiều hơn và ăn ở môi trường có PFCs cao dẫn đến khả năng tích lũy PFCs trong cá càng cao.

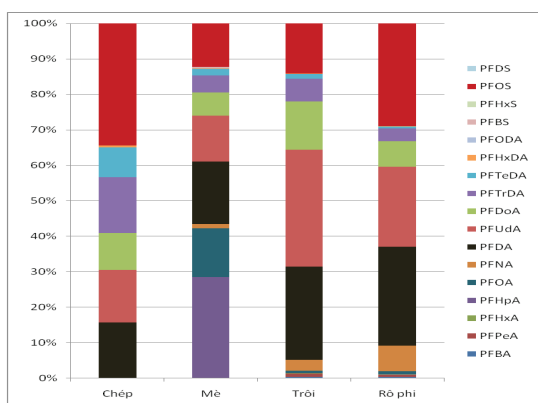


Hình 3. Tổng hàm lượng trung bình các hợp chất PFCs trong máu cá ở hồ Yên Sở và hồ Tây.

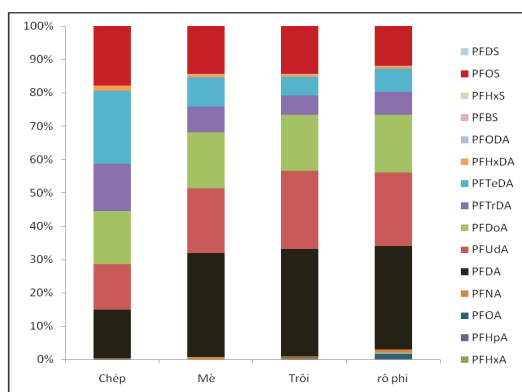
Đối chiếu với một số báo cáo trước đây thấy rằng, tổng hàm lượng các hợp chất PFCs trong mẫu máu cá cao hơn trong mẫu nước tại cùng khu vực nghiên cứu. Tổng hàm lượng các hợp chất PFCs trong mẫu nước quan trắc vào tháng 8/2015 tại hồ Yên Sở dao động từ 10,03-11,05 ng/l (trung bình 10,42 ng/l), hồ Tây dao động từ 8,38-11,25 ng/l (trung bình 9,45 ng/l) [10]. Trong khi đó, tổng hàm lượng các hợp chất PFCs trung bình trong máu cá tại hồ Yên Sở và hồ Tây tương ứng là 17,18 ng/ml và 13,07 ng/ml. Như vậy, hàm lượng các hợp chất PFCs trong mẫu máu cá cao hơn mẫu nước mặt tại khu vực sinh sống của các loại cá này từ 1380 đến 1650 lần. Kết quả này một lần nữa khẳng định khả năng tích lũy sinh học của các hợp chất PFCs trong các loại cá sinh sống tại khu vực này là rất cao.

Sự phân bố PFCs trong máu cá

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, các hợp chất PFCs phổ biến trong máu cá tại hồ Tây và hồ Yên Sở chủ yếu là PFDA (trung bình 24,57%), PFUDA (trung bình 20,21%), PFOS (trung bình 18,54%), PFDoA (trung bình 13,13%), PFTTrDA (trung bình 8,09%), PFTeDA (trung bình 6,97%) (hình 4 và 5). Trong đó, hàm lượng các hợp chất PFDA, PFUDA và PFOS chiếm tỷ lệ cao và có mặt trong hầu hết các mẫu máu của các loại cá. Điều này được giải thích là các hợp chất PFDA, PFUDA và PFOS được dùng phổ biến trong các sản phẩm tiêu dùng như bột chống cháy, các chất bôi trơn, chất kết dính, sơn và chất đánh bóng, sau khi phát thải vào môi trường chúng có khả năng tích lũy sinh học và chiếm tỷ lệ cao hơn so với các hợp chất PFCs khác.



Hình 4. Sự phân bố các hợp chất PFCs trong máu cá tại hồ Tây.



Hình 5. Sự phân bố các hợp chất PFCs trong máu cá tại hồ Yên Sở.

Kết luận

Đây là công trình nghiên cứu đầu tiên thực hiện khảo sát các hợp chất PFCs trong mẫu cá tại khu vực hồ Yên Sở và hồ Tây thuộc thành phố Hà Nội. Kết quả nghiên cứu cho thấy sự có mặt các hợp chất PFCs trong tất cả các mẫu máu của 4 loại cá chép, mè, trôi và rô phi ở cả hai khu vực nghiên cứu. Trong đó, hàm lượng PFCs trong máu cá ở hồ Yên Sở cao hơn hồ Tây do hồ Yên Sở là nơi chứa nước thải của toàn thành phố Hà Nội, trong khi hồ Tây chỉ chứa nước thải của khu vực xung quanh. Các hợp chất PFCs trong máu của các loại cá có kích thước và trọng lượng lớn hơn có xu hướng cao hơn so với các loại cá có kích thước và trọng lượng bé hơn.

Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng các hợp chất PFCs trong mẫu máu cá cao hơn mẫu nước mặt được thu thập tại cùng khu vực là môi trường sinh sống của các loại cá này nhiều lần. Điều này cho thấy khả năng tích lũy sinh học cao của các hợp chất PFCs trong các loại cá ở hồ Tây và hồ Yên Sở. PFCs có nhiều trong cá chủ yếu là PFDA, PFUDa, PFOS, PFDoA, PFTeDA và PFTDA. Hiện nay,

các loại cá ở đây đang được nuôi và đánh bắt thường xuyên để cung cấp cho người dân khu vực Hà Nội sử dụng làm thực phẩm trong bữa ăn hàng ngày. Vì vậy, việc tiến hành các nghiên cứu tiếp theo về đánh giá hàm lượng PFCs trong các mô thịt và cơ quan khác của cá cũng như đánh giá rủi ro của sự phơi nhiễm đối với các hợp chất PFCs và ảnh hưởng của nó đến sức khỏe dân cư khu vực thủ đô là rất cần thiết, đây cũng là một trong những định hướng nghiên cứu của chúng tôi trong thời gian tới.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí của nhiệm vụ KH&CN cấp Đại học Quốc gia Hà Nội năm 2016, mã số QG.16.11. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn. Chúng tôi cũng xin cảm ơn sự giúp đỡ của các đồng nghiệp tại Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD) trong quá trình thực hiện nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Hansen, et al. (2016), "Exposure to per- and polyfluoroalkyl substances through the consumption of fish from lakes affected by aqueous film-forming foam emissions - A combined epidemiological and exposure modeling approach. The SAMINOR 2 Clinical Study", *Environ. Int.*, **94**(9037), pp.272-282.
- [2] A.M. Calafat, et al. (2006), "Perfluorinated chemicals in selected residents of the American continent", *Chemosphere*, **63**, pp.490-496.
- [3] U.N. Joensen, R. Bossi, H. Leffers, A.A. Jensen, N.E. Skakkebaek, and N. Jørgensen (2009), "Do Perfluoroalkyl compounds impair human semen quality?", *Environ. Health Perspect.*, **117**(6), pp.923-927.
- [4] T. Stahl, D. Mattern, and H. Brunn (2011), "Toxicology of perfluorinated compounds", *Environ. Sci. Eur.*, **23**(1), p.38.
- [5] *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*, 2010.
- [6] T. Specification and T. Spezifikation (2010), *Determination of extractable perfluorooctanesulphonate (PFOS) in coated and impregnated solid articles, liquids and fire fighting foams - Method for sampling, extraction and analysis by LCqMS or LC-tandem/MS*, CEN/TS 15968.
- [7] I.E. Jogsten, et al. (2009), "Exposure to perfluorinated compounds in Catalonia, Spain, through consumption of various raw and cooked foodstuffs, including packaged food", *Food Chem. Toxicol.*, **47**(7), pp.1577-1583.
- [8] C. Liu, V.W.C. Chang, K.Y.H. Gin, and V.T. Nguyen (2014), "Genotoxicity of perfluorinated chemicals (PFCs) to the green mussel (*Perna viridis*)", *Sci. Total Environ.*, **487**(1), pp.117-122.
- [9] N.H. Lam, C.R. Cho, K. Kannan, and H.S. Cho (2017), "A nationwide survey of perfluorinated alkyl substances in waters, sediment and biota collected from aquatic environment in Vietnam: Distributions and bioconcentration profiles", *Journal of Hazardous Materials*, **323**, pp.116-127.
- [10] U.N. University (2015), "Perfluorinated compounds in surface water from municipal drainage system, dumping site and textile - dyeing trade village in Vietnam", *Annu. Rep. UNU Proj. Vietnam*.
- [11] P.T. Vi và cộng sự (2015), "Khảo sát sơ bộ hàm lượng của các hợp chất peflo hóa (PFCs) trong nước mặt tại một số làng nghề dệt nhuộm phía Bắc Việt Nam", *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, **31**(4), tr.90-97.
- [12] J.P. Giesy and K. Kannan (2001), "Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife", *Environ. Sci. Technol.*, **35**, pp.1339-1342.
- [13] K. Kannan, et al. (2001), "Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals", *Environ. Sci. Technol.*, **35**, pp.1593-1598.