

Đánh giá mức độ phơi nhiễm siloxanes từ bụi trong nhà tại một số tỉnh thành phía Bắc, Việt Nam

Nguyễn Quang Hưng, Lê Thị Hạnh, Từ Bình Minh, Trần Mạnh Trí*

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 10 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 01 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, 5 siloxanes mạch vòng và 7 siloxane mạch hở đã được xác định trong 46 mẫu bụi trong nhà thu được tại một số tỉnh thành phía Bắc Việt Nam từ tháng ba đến tháng năm năm 2014. Tổng nồng độ siloxanes trong mẫu bụi trong nhà đo được từ 17.5 đến 1970 ng/g (trung bình: 411). Mẫu bụi thu được từ Hà Nội chứa nồng độ siloxanes cao nhất (TB: 543 ng/g), tiếp theo Hưng Yên (TB: 373 ng/g), Thái Bình (TB: 307 ng/g) và Hà Tĩnh (306 ng/g). Trong số các siloxanes, decamethylcyclopentasiloxane (D5) đo được ở nồng độ cao nhất lên đến 733 ng/g (TB: 67,9). Trong số các vi môi trường, siloxanes tìm thấy trong bụi thu được từ hộ gia đình cao nhất và khoảng từ 45.7 đến 3350 ng/g (TB: 624). Dựa vào nồng độ siloxanes đo được, mức độ phơi nhiễm của con người thông qua con đường ăn nuốt bụi và hấp thụ qua da đã được ước lượng theo độ tuổi. Liều phơi nhiễm (tổng theo cả hai con đường) đối với trẻ sơ sinh, trẻ mẫu giáo, nhi đồng, thiếu niên và người trưởng thành tương ứng là: 1,561; 1,389; 0,651; 0,367 và 0,296 ng/kg/ngày.

Từ khóa: Siloxanes, mẫu bụi, phơi nhiễm, hấp thụ qua da.

1. Mở đầu

Siloxanes là lớp hợp chất của nguyên tố silicon (Si) chứa các nhóm methyl. Theo mạch silic, siloxanes được phân loại thành siloxanes mạch vòng (cyclic siloxanes) và siloxanes mạch thẳng (linear siloxanes). Siloxanes được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp khác nhau. Ước tính đã có khoảng 236000 tấn siloxanes được sản xuất ở Bắc Mỹ trong năm 2009 [1]. Trong đó, siloxanes được sử dụng rất rộng rãi trong ngành công nghiệp mỹ phẩm và làm đẹp. Horii và Kannan (2008), Wang và c.s. (2009) đã báo cáo hàm lượng siloxanes tìm thấy trong

các sản phẩm chăm sóc cá nhân và vật dụng gia đình lên đến vài phần trăm [2, 3]. Ngoài ra, siloxanes còn được tìm thấy từ nhiều nguồn khác nhau ngoài môi trường như: trong bùn, nước thải, bùn thải, không khí trong nhà, không khí ngoài trời và bụi trong nhà [3,4].

Một vài nghiên cứu đã báo cáo tác hại của siloxanes, đặc biệt là D4 và D5, đối với sự sinh sản của chuột trong phòng thí nghiệm [5,6,7]. Ngoài ra, D4 còn gây hại tới một số loài sinh vật dưới nước, kể cả ở nồng độ thấp. Đối với động vật có vú, D4 gây hại tới gan và có ảnh hưởng xấu tới estrogen. Khả năng ngăn chặn sự gia tăng hóc-môn giới tính trước và trong khi rụng trứng của D4 đã được phát hiện trong một vài nghiên cứu về động vật gặm nhấm trong

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-976158181
Email: manhtri0908@gmail.com

phòng thí nghiệm [6]. D4 và D5 còn có thể gây ra một số phản ứng miễn dịch gây tổn thương gan, phổi ở động vật trong phòng thí nghiệm [8].

Mặc dù sự phân bố trong môi trường và độc tính của siloxanes đã được giám sát bởi một số cơ quan ban ngành ở nhiều nước trong những năm gần đây, cho đến nay vẫn chưa có một công trình nào báo cáo về mức độ phơi nhiễm của các hợp chất siloxanes trong môi trường ở Việt Nam nói chung và như bụi trong nhà nói riêng.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Hóa chất

Chất chuẩn: hexamethylcyclotrisiloxane (D3), octamethylcyclotetrasiloxane (D4), decamethylcyclopentasiloxane (D5) dodecamethylcyclohexasiloxane (D6), độ tinh khiết >95% được mua từ Tokyo Chemical Industry. Chất chuẩn Decamethyltetrasiloxane (L4) và dodecamethylpentasiloxane (L5) tinh khiết >97% được mua từ Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Polydimethyl siloxane (PDMS) 200 fluid có chứa octadecamethylcycloheptasiloxane (D7), tetradecamethylhexasiloxane (L6) và các polydimethylsiloxane mạch thẳng (L7, L8, L9, L10) được mua từ Sigma-Aldrich. Các chất chuẩn nội tetrakis-(trimethylsiloxane)-silane (M4Q) tinh khiết >97% và decamethylcyclopentasiloxane-[2,4,6,8,10-¹³C-D5) (¹³C-D5) tinh khiết >98% được mua từ Sigma-Aldrich và Bristlecone Biosciences.

2.2. Thu mẫu

46 mẫu bụi thu ở Hà Nội, Hà Tĩnh, Hưng Yên và Thái Bình được chia thành các nhóm: hộ gia đình (n=16), văn phòng (n=6), phòng thí nghiệm (n=7) và địa điểm công cộng (bao gồm cửa hàng điện tử, thuốc tân dược và siêu thị: n=17). Thời gian thu mẫu: 3-5/2014. Mẫu được thu bằng cách quét trực tiếp nền nhà hoặc bằng

máy hút bụi. Mẫu sau khi thu được bảo quản trong giấy nhôm và giữ ở 4°C đến khi phân tích.

2.3. Chuẩn bị mẫu

100 ng chất chuẩn nội M4Q và ¹³C-D5 được thêm vào 150-200 mg mẫu bụi, sau đó để ổn định ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Tiến hành chiết bằng cách lắc với 5 mL hỗn hợp dichloromethan (DMC) và hexan (3:1, v:v) trong 5 phút. Sau đó quay li tâm với tốc độ 2000 vòng/phút trong 5 phút, phần dung dịch được chuyển sang một ống nghiệm nhỏ 12 mL. Chiết lặp lại thêm 2 lần nữa với 3 mL hỗn hợp DCM:hexan (3:1) và 3 mL hexan. Dịch chiết được cô cạn bằng dòng N₂ đến 1 mL và lọc qua màng lọc kích thước lỗ 0.2 μm.

2.4. Quy trình phân tích

Các siloxane được xác định trên hệ thống sắc kí khí GC-6890 kết nối khối phổ MS-5973 của hãng Agilent Technologies, USA. Cột tách sắc kí HP-5MS (30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 μm). Khí mang He tinh khiết 99.99%. Chương trình nhiệt độ và điều kiện làm việc của hệ thống GC/MS đã được chúng tôi mô tả ở những thí nghiệm trước [3,4].

2.5. Kiểm chứng và đánh giá phương pháp

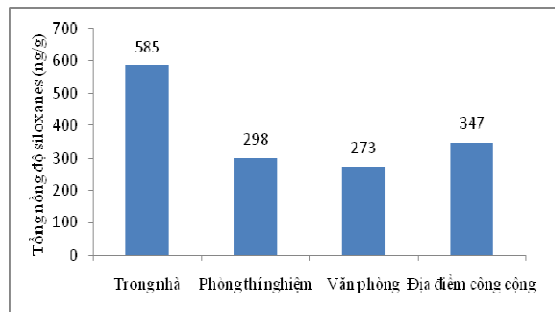
Đường chuẩn được lập với khoảng nồng độ 0,5 ng/mL đến 500 ng/mL cho mỗi siloxane (R²>0,996). Một số siloxanes vòng được tìm thấy trong tất cả các mẫu trắng: D3 (5-50 ng/g), D4 (9-46 ng/g), D5 (11-39,7 ng/g), và D6 (6-30 ng/g). Nồng độ của siloxanes trong mẫu tính toán từ nồng độ đo được trừ đi nồng độ của nó trong mẫu trắng. Giới hạn định lượng của phương pháp là 2.0 ng/g đối với D3, D4, D5, D7, 4,0 ng/g, đối với D6, 1,5 ng/g đối với L4-L9 và 4,0 ng/g đối với L10.

100 ng các chất chuẩn nội M4Q và ¹³C-D5 được thêm vào mẫu trắng và tiến hành phân tích theo quy trình. Độ thu hồi trung bình của M4Q và ¹³C-D5 trong khoảng 75,3 đến 108% (RSD: 9,3%) và 77,5 đến 111% (RSD: 12,6%) tương ứng. Độ thu hồi của các siloxanes trong phương pháp thêm chuẩn là 67,2 đến 117 % (RSD: 9,7%).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổng nồng độ của siloxanes trong mẫu bụi

Trong nghiên cứu này, 5 siloxanes mạch vòng (D3-D7) và 7 siloxanes mạch hở (L4-L10) đã được tìm thấy trong mẫu bụi thu từ bốn tỉnh thành của Việt Nam. Tổng nồng độ của siloxanes trong mẫu bụi dao động từ 17.5 đến 1970 ng/g (trung bình: 411 ng/g). Nhìn chung siloxanes trong mẫu bụi trong nhà thu được ở Việt Nam thấp hơn so với các nước khác trên thế giới như Hy Lạp, Hoa Kỳ, Nhật Bản [3].



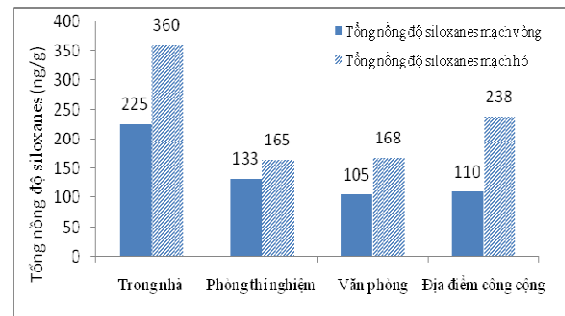
Hình 1. Tổng nồng độ siloxane trong từng loại mẫu (ng/g).

Siloxanes được tìm thấy nhiều nhất ở mẫu bụi trong nhà-hộ gia đình (100% số mẫu đều chứa siloxanes), tiếp theo là địa điểm công cộng (94.1%), phòng thí nghiệm (85.7%) và văn phòng (66.7%). Nồng độ siloxanes cao nhất được tìm thấy ở mẫu bụi trong nhà, dao động từ 45.7 đến 3350 ng/g (trung bình 624 ng/g), cao gấp đôi nồng độ trung bình tìm thấy ở phòng thí nghiệm (314 ng/g). Nồng độ siloxanes mạch vòng tìm thấy trong hộ gia đình có thể giải thích bởi của các hóa chất này được sử dụng trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân, lên tới vài phần trăm về khối lượng [2].

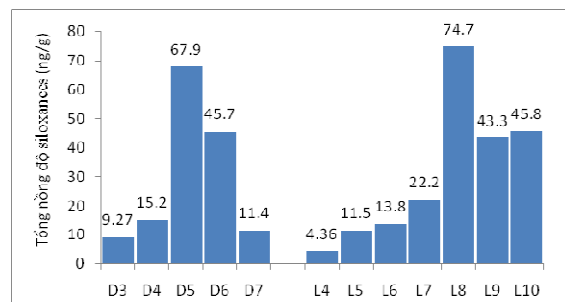
3.2. Thành phần của siloxanes mạch vòng và mạch hở trong mẫu bụi

Hình 2 cho thấy với cả 4 địa điểm lấy mẫu: trong nhà, văn phòng, phòng thí nghiệm và địa điểm công cộng, siloxanes mạch vòng đều có tổng nồng độ cao hơn siloxanes mạch hở. Tổng

nồng độ siloxanes mạch hở được tìm thấy cao nhất ở mẫu bụi trong nhà với 360 ng/g so với 225 ng/g của siloxanes mạch vòng. Với mẫu bụi ở các địa điểm công cộng, tổng nồng độ siloxanes mạch hở lớn gấp đôi so với nồng độ của siloxanes mạch vòng (238 ng/g so với 110 ng/g).



Hình 2. Tổng nồng độ siloxanes mạch vòng và mạch hở trong từng loại mẫu (ng/g).



Hình 3. Tổng nồng độ của từng siloxanes (ng/g).

Trong 5 loại siloxanes mạch vòng, D5 được tìm thấy với nồng độ cao nhất trong mẫu bụi trong nhà. Nồng độ trung bình của D5 được tìm thấy là 67.9 ng/g, theo sau là D6 (45.7 ng/g) và D4 (15.2 ng/g). D3 và D7 được tìm thấy ở nồng độ thấp hơn (Hình 3). Kết quả này có thể giải thích là D4, D5 và D6 được sử dụng trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân nhiều hơn các siloxanes mạch vòng khác [2].

Trong 7 loại siloxanes mạch hở, L8, L9, L10 và L11 được tìm thấy ở tần suất cao và nồng độ trung bình của chúng lần lượt là 74,7; 43,3; 45,8 và 30,7 ng/g. Trong khi đó, L4, L5, L6 và L7 được tìm thấy ở nồng độ và tần suất

thấp hơn do chúng xuất hiện ở pha khí nhiều hơn pha bụi, do các siloxanes mạch thấp có nhiệt độ sôi thấp hơn.

3.3. Ước lượng mức độ phơi nhiễm của siloxanes

Một vài nghiên cứu trước đã báo cáo mức độ phơi nhiễm của siloxanes qua con đường hô hấp [4] và hấp thụ qua da [2,9,10]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã ước lượng mức độ phơi nhiễm của siloxanes qua con đường tiêu hóa và hấp thụ qua da.

Công thức ước lượng mức độ phơi nhiễm của các nhóm chất độc hại qua con đường tiêu hóa mẫu bụi đã được công bố trong một vài nghiên cứu trước đây [4,11]. Mức độ phơi nhiễm của siloxanes qua con đường ăn tiêu hóa và hấp thụ bụi qua da đã được ước lượng dựa trên công thức (*) và (**).

$$DI = \frac{C \times f}{M} \quad (*)$$

$$DI = \frac{C \times A \times f \times f' \times M'}{M} \quad (**)$$

Trong đó, DI (daily intakes): mức độ phơi nhiễm trung bình (ng/kg/ngày); C: nồng độ chất tìm thấy trong mẫu bụi (ng/g); f: tốc độ hấp thụ bụi trong nhà trung bình (g/ngày), A là diện tích bề mặt của cơ thể của mỗi nhóm tuổi (cm²/ngày); f' biểu thị cho tỉ lệ siloxanes hấp

thụ qua da, M' lượng bụi hấp thụ trên 1 cm da người (có giá trị 0,096 mg/cm²) [11], M là khối lượng trung bình của cơ thể theo mỗi nhóm tuổi (kg).

Theo tổ chức bảo vệ môi trường của Hoa Kỳ công bố, 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 0,05 g/ngày đối với các lứa tuổi khác [12]. Theo Việt Nam bách khoa tri thức (2014), khối lượng cơ thể trung bình của người trên toàn thế giới phụ thuộc theo lứa tuổi như sau: trẻ sơ sinh (6-12 tháng tuổi): 8 kg, trẻ tuổi 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 [13].

Dựa vào công thức (*) và (**), tổng mức độ phơi nhiễm của siloxanes qua con đường tiêu hóa bụi và hấp thụ bụi qua da đối với từng lứa tuổi ở Việt Nam được chỉ ra ở Bảng 1.

Kết quả ở Bảng 1 cho thấy trẻ nhỏ thì mức độ phơi nhiễm lớn hơn các lứa tuổi khác, trong khi người trưởng thành có mức độ phơi nhiễm nhỏ nhất. Trẻ sơ sinh và trẻ mẫu giáo có mức độ phơi nhiễm lớn nhất (tiêu hóa 1.577 ng/kg/ngày và hấp thụ qua da 0.0037 ng/kg/ngày). Điều này có thể được giải thích bởi trẻ thường tiếp xúc nhiều với sàn nhà và thảm, do đó nguy cơ phơi nhiễm các hóa chất độc hại nói chung và siloxanes nói riêng là khá lớn.

Bảng 1. So sánh mức độ phơi nhiễm của siloxanes qua 2 con đường tiêu hóa và hấp thụ qua da

Lứa tuổi	Tiêu hóa bụi (ng/kg/ngày)	Hấp thụ qua da (ng/kg/ngày)
Trẻ sơ sinh	1.557	0.0037
Trẻ mẫu giáo	1.383	0.0058
Nhi đồng	0.648	0.0033
Thiếu niên	0.364	0.0025
Người trưởng thành	0.295	0.0012

Từ bảng trên, ta có thể thấy được mức độ phơi nhiễm qua con đường tiêu hóa của siloxanes gấp từ 100 đến 400 lần mức độ phơi nhiễm qua da.

Kết luận: Nghiên cứu đã xác định được 5 siloxanes mạch vòng và 7 siloxanes mạch hở

trong bụi trong nhà thu tại một số tỉnh thành phía Bắc, Việt Nam. Dựa trên nồng độ đo được, mức độ phơi nhiễm siloxanes theo lứa tuổi đã được ước lượng qua hai con đường tiêu hóa bụi và hấp thụ qua da.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.01-2015.24

Tài liệu tham khảo

- [1] Safety Council of North America (SEHSC), December 2010. //1
- [2] Horii, Y.; Kannan, K. Survey of organosiloxane compounds, including cyclic and linear siloxanes, in personal-care and household products. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2008, 55, 701-710.//2
- [3] Tri M.T.; Abualnaja, K.O.; Asimakopoulos, A.G.; Covaci, A.; Gevao, B.; Restrepo, B.J.; Kumosani, T.A.; Malarvannan, G.; Minh, T.B.; Moon, H.B.; Nakata, H.; Sinha, R.K.; Kannan, K. A survey of cyclic and linear siloxanes in indoor dust and their implications for human exposures in twelve countries. *Environ. Inter.* 2015, 78, 39-44.//3
- [4] Tri, M.T., Kannan, K., Occurrence of cyclic and linear siloxanes in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure. *Sci. Total Environ.* 2015, 511, 138-144.//4
- [5] Meeks, R. G.; Stump, D. G.; Siddiqui, W. H.; Holson, J. F.; Plotzke, K. P.; Reynolds, V. L. An inhalation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) in female rats using multiple and single day exposure regimens. *Reprod. Toxicol.* 2007, 23 192-201.//5
- [6] Quinn, A. L.; Dalu, A.; Meeker, L. S.; Jean, P. A.; Meeks, R. G.; Crissman, J. W.; Gallavan, R. H.; Plotzke, K. P. Effects of octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) on the luteinizing hormone (LH) surge and levels of various reproductive hormones on female Sprague-Dawley rats. *Reprod. Toxicol.* 2007, 23, 532-540.//6
- [7] Siddiqui, W.H., Stump, D.G., Plotzke, K.P., Holson, J.F., Meeks, R.G. A two-generation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) in rats exposed by whole-body vapor inhalation. *Reprod. Toxicol.* 2007, 23, 202-215.//7
- [8] Vogel, J.M. Tunnel Vision: The Regulation of Endocrine Disruptors. *Policy Sci.* 2004, 37, pp. 277.//8
- [9] Jovanovic, M. L.; McMahon, J. M.; McNett, D. A.; Tobin, J. M.; Plotzke, K. P. In vitro and in vivo percutaneous absorption of ¹⁴C-octamethylcyclotetrasiloxane (¹⁴C-D₄) and ¹⁴C-decamethylcyclopentasiloxane (¹⁴C-D₅). *Regul. Toxicol. Pharma.* 2008, 50, 239-248.//9
- [10] Lu, Y.; Yuan, T.; Wang, W.; Kannan, K. Concentration and assessment of exposure to siloxanes and synthetic musks in personal care products from China. *Environ. Pollut.* 2011, 159, 3522-3528.//10
- [11] Guo, Y.; Kannan, K. Comparative assessment of human exposure to phthalate esters from house dust in China and the United States. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 3788-3794.//11
- [12] U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) Child-Specific Exposure Factors Handbook (final report). 2008. Available: <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?id=199243>.//12
- [13] Vietnam encyclopedic knowledge. The average of body weight and height (Vietnamese), 2014. Available: <http://www.bachkhoatrithuc.vn/> //13

Assesment of Human Exposure to Siloxanes in Indoor Dust Collected from Several Northern Cities in Vietnam

Nguyen Quang Hung, Le Thi Hanh, Tu Binh Minh, Tran Manh Tri

Faculty of Chemistry, VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam

Abstract: In this research, five cyclic and seven linear siloxanes were found in 46 indoor dust samples collected from four cities in Vietnam during March-May 2014. Total concentration of siloxanes in indoor dust ranged from 17.5 to 1970 ng/g (mean: 411). Indoor dust collected from Hanoi

city contained siloxane concentration at the highest level (mean: 543 ng/g), followed by Hungyen (mean: 373 ng/g), Thaibinh (mean: 307 ng/g), and Hatinh (306 ng/g). Among siloxanes, decamethylcyclopentasiloxane (D5) was measured at the highest concentration, as high as 733 ng/g (mean 67,9). Among microenvironments, siloxanes were found in homes at the highest levels and ranged from 45.7 to 3350 ng/g (mean: 624). Based on the measured siloxane concentrations, the human exposure to siloxanes through dust ingestion and dermal were estimated for various age groups. The exposure closes (sum of ingestion and dermal pathways) to siloxanes for infants, toddlers, children, teenagers, and adults were 1.561, 1.389, 0.651, 0,367 and 0.296 ng/kg-bw/day, respectively.

Keywords: Siloxanes, indoor dust, human exposure, dermal absorption.