



Original Article

Study on Quantification and Toxicity Estimation of Perfluoroalkyl Substances in Vietnamese Fish and Food Packaging Materials

Nguyen Duc Hieu¹, Tran Thi Lieu^{1,2}, Hoang Quoc Anh¹,
Le Huu Tuyen¹, Nguyen Trong Nghia³, Nguyen Thi Chuc³,
Nguyen Thi Anh Huong¹, Nguyen Thi Quynh Hoa^{3,*}

¹VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam

²Vietnam National Institute of Occupational Safety and Health, 99 Tran Quoc Toan, Hanoi, Vietnam

³Hung Yen University of Technology and Education, Hung Yen, Vietnam

Received 08 September 2023

Revised 18 September 2023; Accepted 02 November 2023

Abstract: In this study, concentrations of perfluoroalkyl substances (PFASs), including seven perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and three sulfonates (PFSs), were determined in freshwater fish and food packaging material samples collected from Hanoi, Vietnam. Concentrations of $\Sigma 10$ PFASs ranged from 0.24 to 1.73 (median 0.62) ng/g wet weight for fish samples and from undetected to 536 (median 0.98) ng/g dry weight for food packaging materials. PFAS levels in our fish samples were within low to moderate ranges compared to other countries, implying a relatively low contamination degree of the water environment in Hanoi. PFAS contents in almost all food packaging samples were generally low (<2 ng/g), except for three mochi paper trays (323-536 ng/g). The sources of some long-chain PFCAs (e.g., PFOA and PFDA) in a few food packaging samples were still unclear. Relative potencies (REP) of PFASs to PFOA based on thyroid hormone disruption effects were reviewed and applied to estimate toxicity equivalents (PFOA-EQs) of PFAS mixtures in analyzed samples. Regarding toxicity contributions, PFOS and PFOA were the most important compounds, accounting for about 70% of PFOA-EQs.

Keywords: PFASs, PFCAs, PFSs, fish, food packaging materials, toxicity.

* Corresponding author.

E-mail address: hoanguyen@utehy.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5601>

Nghiên cứu định lượng và ước tính độ độc của các hợp chất perfluoroalkyl trong mẫu cá và bao bì thực phẩm tại Việt Nam

Nguyễn Đức Hiếu¹, Trần Thị Liễu^{1,2}, Hoàng Quốc Anh¹,
Lê Hữu Tuyên¹, Nguyễn Trọng Nghĩa³, Nguyễn Thị Chúc³,
Nguyễn Thị Ánh Hương¹, Nguyễn Thị Quỳnh Hoa^{3,*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh Lao động, 99 Trần Quốc Toàn, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, Hưng Yên, Việt Nam

Nhận ngày 08 tháng 9 năm 2023

Chỉnh sửa ngày 18 tháng 9 năm 2023; Chấp nhận đăng ngày 02 tháng 11 năm 2023

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, hàm lượng các hợp chất perfluoroalkyl (PFASs) bao gồm 7 perfluorocarboxylic acids (PFCAs) và 3 sulfonates (PFSs) được xác định trong các mẫu cá nước ngọt và bao bì thực phẩm thu thập tại Hà Nội, Việt Nam. Hàm lượng $\Sigma 10$ PFASs dao động từ 0,14 đến 1,26 (trung vị 0,62) ng/g trọng lượng ướt đối với mẫu cá và từ không phát hiện đến 536 (trung vị 0,98) ng/g trọng lượng khô với mẫu bao bì thực phẩm. Hàm lượng PFASs trong mẫu cá nằm trong khoảng thấp đến trung bình so với các quốc gia khác, phản ánh mức độ ô nhiễm PFASs tương đối thấp trong môi trường nước tại Hà Nội. Hàm lượng PFASs trong hầu hết các mẫu bao bì thực phẩm đều thấp (<2 ng/g), trừ 3 mẫu giấy lót bánh mochi (323-536 ng/g). Nguồn gốc của PFCAs mạch dài (ví dụ như PFOA và PFDA) trong bao bì thực phẩm của nghiên cứu này chưa được xác định một cách rõ ràng. Hệ số độc tương đương (REP) của PFASs so với PFOA dựa trên ảnh hưởng gây rối loạn hormone tuyến giáp được tập hợp từ các nghiên cứu trước đây và áp dụng để tính giá trị độ độc tương đương (PFOA-EQs) cho hỗn hợp PFASs phân tích được trong các mẫu. Về mặt đóng góp cho tổng độ độc, PFOS và PFOA là hai chất quan trọng nhất và chiếm tỉ lệ trung bình khoảng 70% so với PFOA-EQs.

Từ khóa: PFASs, PFCAs, PFSs, cá, bao bì thực phẩm, độc tính.

1. Mở đầu

Các hợp chất perfluoroalkyl (PFASs) là các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững do trong phân tử có chứa các liên kết C-F với độ bền hóa học cao [1]. Các chất ô nhiễm này được quan tâm do chúng có khả năng tích lũy sinh học và độc tính cao. PFASs được sản xuất trong công nghiệp từ những năm 1930 và sau đó được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm thương mại và công nghiệp [1]. Một số PFASs như perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) và perfluorohexane sulfonate (PFHxS)

đã được kê vào danh mục các chất cần được loại bỏ, hạn chế của Công ước Stockholm [2]. Sự phơi nhiễm PFASs trên cơ thể người có thể xảy ra thông qua nhiều con đường khác nhau như tiêu thụ thực phẩm, nước uống bị ô nhiễm, hít thở, nuốt phải bụi, đất và tiếp xúc với các sản phẩm chứa PFASs [3]. Sự phơi nhiễm PFASs được cho là có liên quan đến các biểu hiện bất thường trong hoạt động của cơ thể như chức năng miễn dịch [4], sự phát triển hệ thần kinh [5], chức năng tuyến giáp [6], bệnh gan, thận và ung thư [7].

Phương pháp phân tích hóa học định lượng (phổ biến nhất là sắc ký ghép nối khối phổ) được sử dụng rộng rãi trong các nghiên cứu về độc chất trong môi trường, đặc biệt là các hỗn hợp chất ô nhiễm có nhiều cấu tử với tính chất

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: hoanguyen@utehy.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5601>

tương tự nhau. Tuy nhiên, các phương pháp phân tích định lượng này chỉ có thể bao gồm một số lượng cụ thể các chất (phụ thuộc vào thành phần của dung dịch chuẩn) nên không thể đánh giá một cách tổng thể độ độc tương đương của cả hỗn hợp (bao gồm cả các chất phân tích được quan tâm và các chất tương tự khác). Hơn nữa, tác động cộng hưởng và ức chế giữa các chất trong hỗn hợp cũng không thể được ngoại suy bằng sự cộng dồn các giá trị tích số của hàm lượng và hệ số độc lý thuyết. Vì vậy, các phương pháp xét nghiệm sinh học trên đối tượng tế bào nhằm đánh giá độ độc tương đương của hỗn hợp chất ô nhiễm được giới thiệu và sử dụng rộng rãi cho nhiều nhóm độc chất hữu cơ như dioxin [8], hydrocarbon thơm đa vòng [9] và PFASs [8, 10]. Một trong những cơ chế gây độc của PFASs được quan tâm nghiên cứu là khả năng cạnh tranh với hormone tuyến giáp như thyroxine (T4) để liên kết với transthyretin (một loại protein có khả năng vận chuyển hormone tuyến giáp và retinol đến gan), hậu quả là làm giảm lượng hormone trong cơ thể [11]. Vì vậy, một số phương pháp xét nghiệm sinh học đã được phát triển nhằm xác định hệ số độc của các chất PFASs riêng rẽ cũng như đánh giá tổng độ độc của hỗn hợp PFASs [8, 10]. Hệ số độc của các chất PFASs thu được từ những nghiên cứu cơ bản này có ý nghĩa quan trọng đối với các lĩnh vực hóa học môi trường, độc học, đánh giá rủi ro.

Trong nghiên cứu này, hàm lượng của 7 chất PFCAs và 3 chất PFSs được phân tích trong các mẫu cá nước ngọt và mẫu bao bì thực phẩm thu thập tại Hà Nội, Việt Nam nhằm đưa ra những thông tin bước đầu về sự có mặt của nhóm chất ô nhiễm này trong nguồn phát thải (sản phẩm tiêu dùng) và trong môi trường (sinh vật). Bên cạnh đó, độ độc tương đương được xác định dựa trên hàm lượng chất (đo được bằng phương pháp sắc ký lỏng khối phổ) và hệ số độc (được nghiên cứu và công bố dựa trên những phương pháp xét nghiệm sinh học trên tế bào) cũng được ước tính. Độ độc tương đương trong các mẫu sẽ được dùng để đánh giá rủi ro của hỗn hợp PFASs (quy về chất đại diện là PFOA) thông qua so sánh với các liều phơi nhiễm tham chiếu.

2. Thực nghiệm

2.1. Chất chuẩn, hóa chất

Các chất phân tích trong nghiên cứu này bao gồm 7 PFCAs (perfluorobutanoic acid PFBA, perfluoropentanoic acid PFPeA, perfluoroheptanoic acid PFHpA, perfluorohexanoic acid PFHxA, perfluorooctanoic acid PFOA, perfluorononanoic acid PFNA, perfluorodecanoic acid PFDA) và 3 PFSs (perfluorobutane sulfonate PFBS, perfluorohexane sulfonate PFHxS, perfluorooctane sulfonate PFOS). Chất đồng hành bao gồm: $^{13}\text{C}_4$ -PFBA, $^{13}\text{C}_2$ -PFHxA, $^{13}\text{C}_4$ -PFOA, $^{13}\text{C}_2$ -PFDA, $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS, $^{13}\text{C}_4$ -PFOS. Chất nội chuẩn cho 2 nhóm PFCAs và PFSs tương ứng là $^{13}\text{C}_2$ -PFOA và $^{13}\text{C}_8$ -PFOS. Các dung dịch gốc được cung cấp bởi hãng Wellington Laboratories (Canada). Các dung dịch của đường chuẩn được chuẩn bị trong methanol có nồng độ của các chất phân tích là 0,1; 0,5; 1; 2; 5; 10 và 20 ng/mL; và nồng độ của các chất đồng hành và chất nội chuẩn là 5 ng/mL. Các hóa chất khác bao gồm: methanol, methyl *tert*-butyl ether (MTBE), nước, ammonium acetate, tetrabutylammonium hydrogensulfate (TBAHS), sodium carbonate và sodium hydrogencarbonate với độ tinh khiết cho sắc ký được cung cấp bởi hãng Merck (Đức).

2.2. Thu thập và chuẩn bị mẫu

Các loài cá nước ngọt dùng phổ biến trong chế biến thực phẩm được thu thập từ hồ Yên Sở (YS) và hồ Tây (HT) tại Hà Nội bằng phương pháp kéo lưới và lựa chọn ngẫu nhiên. Các mẫu thu thập được bao gồm: cá chép (*Cyprinus carpio*, $n = 5$), rô phi (*Tilapia spp.*, $n = 5$), mè (*Hypophthalmichthys nobilis*, $n = 5$) và trôi (*Labeo rohita*, $n = 5$). Các mẫu cá sau khi lấy được chuyển vào thùng chứa nước lấy tại chính các hồ được khảo sát có sục không khí và vận chuyển về phòng thí nghiệm ngay trong ngày. Tại phòng thí nghiệm, phần mô cơ trong các mẫu cá được tách riêng sau đó đồng nhất bằng máy xay, chuyển vào ống polypropylene và bảo quản ở nhiệt độ $-22\text{ }^\circ\text{C}$ đến khi phân tích.

Các mẫu bao bì thực phẩm được thu thập từ các siêu thị và cửa hàng tiện lợi trên địa bàn quận Hoàn Kiếm, Thanh Xuân và Long Biên, Hà Nội. Các loại mẫu thu thập được bao gồm:

hộp nước dừa ($n = 1$), vỏ túi sữa ($n = 1$), vỏ hộp đậu phộng ($n = 1$), vỏ hộp snack khoai tây ($n = 1$), vỏ hộp mì ăn liền ($n = 3$), vỏ gói bánh ($n = 3$) và giấy lót bánh mochi ($n = 3$). Các mẫu sau khi lấy được chứa trong các túi polyethylene riêng biệt ở nhiệt độ phòng.

2.3. Quy trình xử lý mẫu

Mẫu cá được xử lý theo quy trình tham khảo từ nghiên cứu trước đây [12]. Mẫu cá (1 g) được đồng nhất với 5 mL nước deion bằng thiết bị đồng hóa mẫu T 25 digital ULTRA-TURRAX® (IKA, Đức). Dịch đồng nhất được thêm chất đồng hành (5 ng), 1 mL TBAHS 0,5 M (pH = 10) và 2 mL dung dịch đệm carbonate 0,25 M rồi chiết 2 lần với 5 mL dung môi MTBE bằng máy lắc KS 501 digital (IKA, Đức). Các dịch chiết được gộp lại và cô dưới dòng khí nitơ đến gần khô. Sau đó mẫu được thêm chất nội chuẩn (5 ng), định mức đến 1 mL bằng methanol và lọc qua màng lọc nylon 0,2 μ m trước khi phân tích định lượng.

Mẫu bao bì được xử lý theo phương pháp tiêu chuẩn CEN/TS 15968:2010 (E) của Ủy ban Tiêu chuẩn Châu Âu [13]. Các mẫu bao bì được tách lấy lớp vật liệu tiếp xúc trực tiếp với thực phẩm và cắt thành những mảnh nhỏ có kích thước khoảng 1 cm². Mẫu bao bì (cỡ 1 g) được chuyển vào ống ly tâm 50 mL cùng với chất đồng hành và tiến hành chiết siêu âm với 15 mL methanol ở 60 °C trong 2 giờ. Quá trình trên được lặp lại 2 lần sau đó gộp dịch chiết vào bình cầu. Dịch chiết được cô dưới dòng khí nitơ đến gần khô. Sau đó mẫu được thêm chất nội chuẩn (5 ng), định mức đến 1 mL bằng methanol và lọc qua màng lọc nylon 0,2 μ m trước khi phân tích trên hệ thống LC-MS/MS.

2.4. Phân tích định lượng trên LC-MS/MS

Các chất PFASs được phân tích trên hệ thống sắc khí lỏng ghép nối khối phổ hai lần (LC-MS/MS-8040, Shimadzu, Nhật Bản). Quá trình tách sắc ký được thực hiện trên cột Poroshell 120EC-C18 (2,1 mm \times 150 mm \times 2,7 μ m) và cột bảo vệ Poroshell 120 EC-C18 (2,1 mm \times 5 mm \times 2,7 μ m) (Agilent Technologies, Mỹ). Pha động bao gồm: kênh A (hỗn hợp methanol và dung dịch ammonium

acetate 2 mmol/L trong nước, 1:9,...) và kênh B (methanol). Các thông số cơ bản của hệ thống LC-MS/MS được tham khảo từ phương pháp tiêu chuẩn ISO 25101:2009 [14]. Detector MS/MS được vận hành ở chế độ ion hóa phun điện tích âm (electrospray ionization, ESI) và quan sát đa phản ứng (multiple reaction monitoring, MRM).

Hàm lượng của các PFASs trong mẫu được tính theo phương pháp nội chuẩn. Tỷ lệ tín hiệu và tỷ lệ nồng độ của chất phân tích đối với chất nội chuẩn có mối quan hệ tuyến tính trong khoảng nồng độ 0,1 đến 20 ng/mL với hệ số tuyến tính $R^2 > 0,99$. Kết quả phân tích được đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng thông qua việc phân tích mẫu trắng, hiệu chỉnh kết quả với mẫu trắng, độ thu hồi của chất đồng hành (60-120%), độ thu hồi của chất chuẩn trong mẫu thêm chuẩn (70-115%) và độ lặp lại (RSD < 20%). Giới hạn phát hiện của phương pháp đối với các PFASs được xác định dựa trên hàm lượng trung bình trong mẫu trắng cộng với 3 lần độ lệch chuẩn và dao động trong khoảng 0,01 đến 0,05 ng/g trọng lượng ướt cho mẫu cá và trong khoảng 0,04 đến 0,08 ng/g trọng lượng khô cho mẫu bao bì thực phẩm.

2.5. Hệ số độc và công thức tính độ độc

Các nghiên cứu về hệ số độc của PFASs chủ yếu được thực hiện trên khả năng cạnh tranh liên kết với hormone tuyến giáp T4 [8, 10]. Weiss và cộng sự sử dụng phương pháp xét nghiệm liên kết với transthyretin (TTR-binding assay) để đánh giá khả năng cạnh tranh liên kết tương đối (relative potency, REP) của các PFASs với T4. Hỗn hợp gồm TTR, T4 và các chất PFASs trong môi trường đệm Tris-HCl (pH 8) được duy trì ở 4 °C qua đêm. Sau đó đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của tỷ lệ % T4 liên kết với TTR và nồng độ PFASs được thiết lập để xác định hệ số REP so với T4 (chính là tỷ lệ nồng độ T4/PFAS tại mức độ liên kết 50%). Hệ số độc tương đương của các chất so với PFOA được tính dựa trên tỷ lệ REP của chất đó và REP của PFOA. Behnisch và cs. (2021) đã phát triển phương pháp xét nghiệm sinh học với cơ chế biểu hiện gen mã hóa cho luciferase dựa trên kích hoạt hóa học

(chemically activated luciferase gene expression, CALUX) sử dụng dòng tế bào ung thư chiết xuất từ xương người (dòng U2OS) biểu hiện thụ thể chức năng tuyến giáp (TRβ) và gen mã hóa luciferase để xác định REP cho các PFASs. Phương pháp phân tích này được đặc quyền cung cấp bởi hãng BioDetection Systems B.V. (BDS, Hà Lan) dưới tên thương mại TTR-TRβ CALUX®. Hệ số độc theo cơ chế cạnh tranh liên kết với TTR của các PFASs được trình bày trong Bảng 1. Độ độc tương đương quy về PFOA trong các mẫu được tính theo công thức sau: $PFOAEQ = \sum(C_i \times REP_i)$. Trong đó C_i là hàm lượng các chất PFASs trong mẫu (ng/g) và REP_i là hệ số độc tương ứng.

Bảng 1. Hệ số độc theo cơ chế cạnh tranh liên kết với TTR của một số PFASs

Phương pháp	Liên kết trực tiếp với TTR (hệ số độc TTR) [10]		TTR-TRβ CALUX (hệ số độc CALUX) [15]
	T4	PFOA	PFOA
Chất tham chiếu	T4	PFOA	PFOA
PFBA	-	-	0,0018
PFPeA	-	-	0,08
PFHxA	0,007	0,11	0,19
PFHpA	0,039	0,61	1,40
PFOA	0,064	1,00	1,00
PFNA	0,022	0,34	0,32
PFDA	0,007	0,11	0,12
PFBS	0,003	0,05	0,31
PFHxS	0,085	1,33	1,60
PFOS	0,065	1,02	2,00

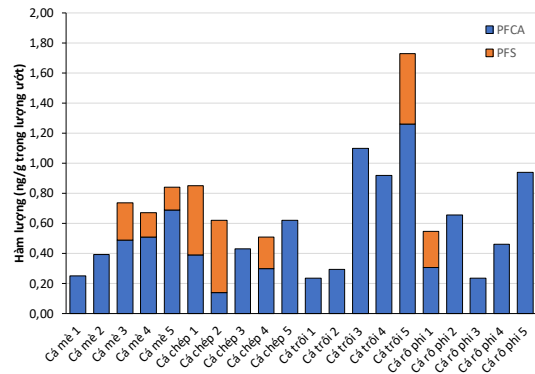
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hàm lượng và tỉ lệ PFASs trong mẫu cá

Kết quả phân tích được thể hiện trong Hình 1 cho thấy PFASs được phát hiện trong tất cả 20 mẫu cá lấy tại hồ Tây và hồ Yên Sở với hàm lượng dao động từ 0,14 đến 1,26 (trung vị 0,62 ng/g). Nồng độ Σ10 PFASs ở các loài giảm

dần theo thứ tự: cá trôi (0,86 ng/g) > cá chép (0,61 ng/g) > cá mè (0,58 ng/g) > cá rô phi (0,57 ng/g). Nhìn chung PFCAs chiếm tỉ lệ cao hơn so với PFSS và chỉ phát hiện được PFOS trong số PFSS được phân tích. Các PFCAs mạch ngắn (ví dụ như PFBA và PFHxA) được tìm thấy phổ biến ở các mẫu cá rô phi. PFOS là hợp chất chiếm ưu thế nhất trong mẫu cá chép (0,21-0,48 ng/g), chiếm từ 41-77% trong Σ10PFASs.

Một số nghiên cứu đã báo cáo hàm lượng PFASs trong mẫu cá nước ngọt thu thập từ các tỉnh phía Bắc Việt Nam (0,2-0,5 ng/g): mẫu cá rô phi, cá chêm, cá lóc được lấy từ các con sông miền Trung và miền Nam Việt Nam (0,5-0,91 ng/g) có hàm lượng tương đương hoặc thấp hơn không đáng kể so với mẫu cá đã được chúng tôi báo cáo (0,14-1,26 ng/g) [16, 17]. Tổng 7 PFASs được tìm thấy trong sáu loài cá từ hồ Taihu, Trung Quốc dao động từ 1,3 đến 35 ng/g [18]. Một số mẫu cá lấy từ hồ Asan cho Σ21 PFASs lên tới 197 ng/g và 0,22-130 ng/g đối với Σ10PFASs tại khu vực hồ phía Nam Hàn Quốc [19, 20].



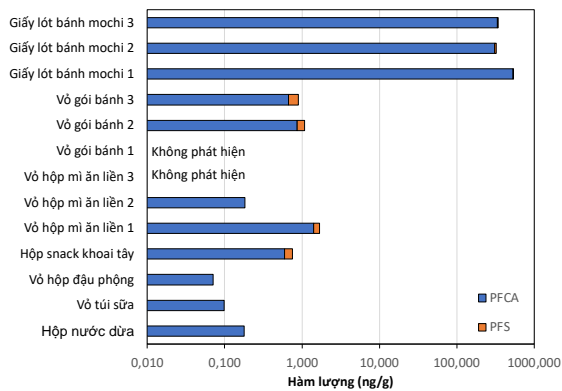
Hình 1. Hàm lượng PFCAs và PFSS trong mẫu cá nước ngọt của nghiên cứu này.

Một số nghiên cứu đã chỉ ra hàm lượng của PFOS chiếm ưu thế nhất trong số các PFASs được đo trong mẫu cá [19-21]. Tuy nhiên trong nghiên cứu của chúng tôi, ngoại trừ cá chép thì các mẫu cá còn lại có tần suất và mức độ phát hiện PFOS thấp hơn rõ rệt so với các PFCAs khác. Điều này cũng đã được ghi nhận trong một số mẫu thủy sản khác tại Việt Nam [16, 17].

3.2. Hàm lượng và tỉ lệ PFASs trong mẫu bao bì thực phẩm

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã phát hiện PFASs trong hầu hết các mẫu bao bì thực phẩm với PFCAs được tìm thấy ở 11/13 và PFSs ở 8/13 mẫu khảo sát (Hình 2). Nồng độ Σ10PFASs nằm trong khoảng từ không phát hiện đến 536 (trung vị 0,98) ng/g. Các PFASs không được phát hiện trong một mẫu vỏ hộp mì ăn liền và một mẫu vỏ gói bánh. Mức PFASs được đo trong 3 mẫu bánh mochi cho hàm lượng cao hơn hẳn với Σ10PFASs khoảng 323-536 ng/g. Các mẫu còn lại chứa hàm lượng PFASs khá thấp dao động từ 0,07 đến 1,7 ng/g.

Nhìn chung, các PFCAs (75-100%) được phát hiện và chiếm tỉ lệ cao hơn các PFSs (0-25%). Tần suất phát hiện cao nhất là PFNA, PFDA, PFOA, PFBA, PFHxA và không phát hiện được PFBS trong tất cả các mẫu bao bì thực phẩm. PFOS một trong những hợp chất quan trọng của PFASs chỉ được phát hiện trong 3 mẫu với hàm lượng tương đối nhỏ (0,21-0,95 ng/g). Các PFCAs chiếm ưu thế nhất đó là PFOA (50,35%), PFDA (30,97%) và PFHxA (6,09%).

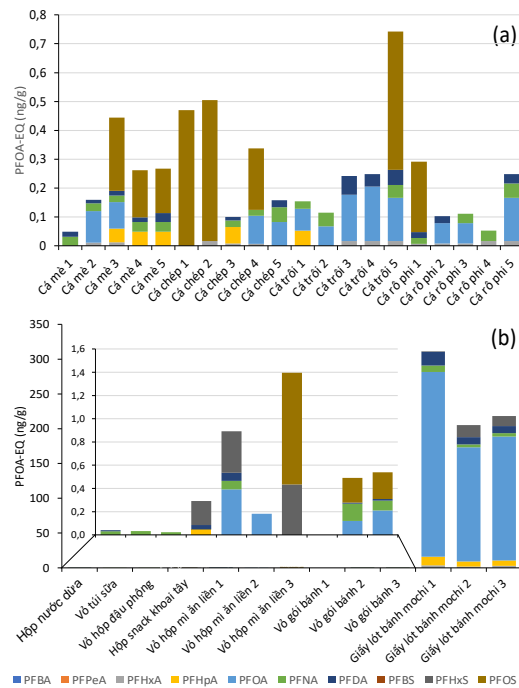


Hình 2. Hàm lượng PFCAs và PFSs trong mẫu bao bì thực phẩm của nghiên cứu này.

Các nghiên cứu trên thế giới cũng đã chỉ ra sự có mặt của PFASs trong nhiều mẫu bao bì thực phẩm khác nhau [22-25]. Một trong những đối tượng được quan tâm nhiều nhất là mẫu túi bắp rang bơ chế biến trong lò vi sóng vì khả năng phơi nhiễm sang thực phẩm khi tiếp xúc ở điều kiện nhiệt độ cao [22, 23, 25]. Hàm lượng

các PFCAs được tìm thấy trong mẫu bông ngô tại Đài Loan lên đến 1934 (PFBA) và 1283 (PFHxA) ng/g [25]. Hai hợp chất này cũng được phát hiện trong mẫu tương tự tại Tây Ban Nha với hàm lượng khá cao là 820 (PFBA) và 811 ng/g (PFHxA) [24]. Nếu PFASs được chủ định bổ sung vào vật liệu thì mức hàm lượng thấp, trung bình và cao lần lượt 370, 2820 và 25200 ng/g [26]. Trong khi đó, các mức hàm lượng thấp, trung bình và cao đối với PFASs có mặt không chủ định trong vật liệu lần lượt là 0, 200 và 370 ng/g [26]. Với các ngưỡng hàm lượng quy định trên thì hầu hết các mẫu bao bì thực phẩm tại Việt Nam đều chứa PFASs với nguồn gốc không chủ định (< 2 ng/g). Nguyên nhân có thể là do sự nhiễm bản từ môi trường, vật liệu hoặc trong quá trình sản xuất, lưu trữ và đóng gói. Một số mẫu giấy gói bánh mochi có hàm lượng PFASs (323-536 ng/g) nằm ở ranh giới giữa mức cao của nguồn gốc không chủ định và mức thấp của nguồn gốc chủ định.

3.3. Ước tính độ độc của PFASs trong mẫu cá và bao bì thực phẩm (Hình 3)



Hình 3. Độ độc tương đương quy về PFOA của hỗn hợp PFCAs và PFSs trong mẫu cá (a) và mẫu bao bì thực phẩm (b) của nghiên cứu này.

Trong nghiên cứu này, độ độc tương đương của 7 PFCAs và 3 PFSS được xác định dựa trên hàm lượng chất (đo được bằng phương pháp sắc ký lỏng khối phổ) và hệ số độc (được nghiên cứu và công bố dựa trên những phương pháp xét nghiệm sinh học trên tế bào). Với hệ số độc TTR, độ độc của các PFASs dao động từ 0,05 đến 0,74 (trung vị 0,24) ng/g đối với mẫu cá nước ngọt và từ không phát hiện đến 331 (trung vị 0,49) ng/g đối với các mẫu bao bì thực phẩm (Hình 3). Bên cạnh đó, độ độc PFOA-EQs trong mẫu cá và bao bì còn được tính theo hệ số độc CALUX tương ứng nằm trong khoảng 0,05-1,23 (trung vị 0,26) ng/g và không phát hiện - 331 (trung vị 0,68) ng/g.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã cung cấp thông tin sơ bộ về hàm lượng và mức độ tích lũy của PFASs trong bốn loài cá nước ngọt và 13 mẫu bao bì thực phẩm tại Việt Nam. Sự có mặt của các hợp chất này đã phản ánh những tiềm ẩn nguy cơ phơi nhiễm vào thực phẩm và cơ thể con người. Đối với mẫu cá, nhìn chung hàm lượng các PFASs nằm trong phạm vi thấp đến trung bình so với báo cáo của một số quốc gia khác cho thấy sự ô nhiễm PFASs trong môi trường nước tại một số hồ ở Hà Nội không quá nghiêm trọng. Sự ghi nhận PFASs trong mô cơ của cá đã phản ánh khả năng tích lũy sinh học cũng như sự có mặt của chất ô nhiễm này trong môi trường nước. Với mẫu bao bì thực phẩm, hầu hết hàm lượng các PFASs đều ở mức tương đối thấp (dưới giới hạn phát hiện đến < 2 ng/g) cho thấy nguồn ô nhiễm không chủ định. Bên cạnh đó chúng tôi đã phát hiện được 3 mẫu giấy lót bánh mochi với hàm lượng PFASs tương đối cao (323-536 ng/g) với các chất chính là PFOA và PFDA. Điều này phù hợp với các công bố trước đây về sự có mặt của PFASs trong bao bì thực phẩm tại các nước châu Á khác như Ấn Độ, Trung Quốc. Độ độc tương đương của hỗn hợp PFASs được ước tính, cho thấy PFOA và PFOS là 2 chất đóng góp quan trọng nhất trong độ độc tổng. Kết quả phân tích bước đầu góp phần cung cấp những thông tin sơ bộ về hàm lượng các PFASs trong mẫu cá và bao bì thực

phẩm tại Việt Nam. Tuy nhiên cần có nhiều nghiên cứu chuyên sâu hơn về tác động, sự phơi nhiễm PFASs từ thực phẩm cũng như bao bì thực phẩm lên cơ thể con người.

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 105.08-2019.313.

Tài liệu tham khảo

- [1] A. D. Nisio, M. Pannella, S. Vogiatzis, S. Sut, S. Dall'Acqua, M. S. Rocca, A. Antonini, A. Porzionato, R. D. Caro, M. Bortolozzi, L. D. Toni, C. Foresta, Impairment of Human Dopaminergic Neurons at Different Developmental Stages by Perfluoro-octanoic Acid (PFOA) and Differential Human Brain Areas Accumulation of Perfluoroalkyl Chemicals, *Environ. Int.*, Vol. 158, 2022, pp. 106982.
- [2] C. C. Bach, Z. Liew, N. B. Matthiesen, T. B. Henriksen, B. H. Bech, E. A. Nohr, E. C. B. Jorgensen, J. Olsen, In Utero Exposure to Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances and Attention and Executive Function in the Offspring: A Study in the Danish National Birth Cohort, *Environ. Res.*, Vol. 212, 2022, pp. 113262.
- [3] M. J. Spratlen, F. P. Perera, S. A. Lederman, V. A. Rauh, M. Robinson, K. Kannan, L. Trasande, J. Herbstman, The Association between Prenatal Exposure to Perfluoroalkyl Substances and Childhood Neurodevelopment, *Environ. Pollut.*, Vol. 263, 2020, pp. 114444.
- [4] C. R. Stein, K. J. McGovern, A. M. Pajak, P. J. Maglione, M. S. Wolff, Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances and Indicators of Immune Function in Children Aged 12-19, *Pediatr. Res.*, Vol. 79, 2016, pp. 348-357.
- [5] H. Yao, Y. Fu, X. Weng, Z. Zeng, Y. Tan, X. Wu, H. Zeng, Z. Yang, Y. Li, H. Liang, Y. Wu, L. Wen, C. Jing, The Association between Prenatal Per- and Polyfluoroalkyl Substances Exposure and Neurobehavioral Problems in Offspring: A Meta-Analysis, *Int. J. Environ. Res. Public Health.*, Vol. 20, 2023, pp. 1668.
- [6] K. K. Haevig, K. U. Petersen, K. S. Hougaard, C. Lindh, C. H. Ramlau-Hansen, G. Toft, A. Giwercman, B. B. Hoyer, E. M. Flachs, J. P.

- Bonde, S. S. Tottenborg, Maternal Exposure to Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) and Male Reproductive Function in Young Adulthood: Combined Exposure to Seven PFAS, *Environ. Health Perspect.*, Vol. 130, 2022, pp. 107001-107002.
- [7] S. D. Currie, J. P. Doherty, K. S. Xue, J. S. Wang, L. Tang, The Stage-specific Toxicity of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Nematode *Caenorhabditis Elegans*, *Environ. Pollut.*, Vol. 336, 2023, pp. 122429.
- [8] P. A. Behnisch, K. Hosoe, A. Brouwer, S. Sakai, Screening of Dioxin-Like Toxicity Equivalents for Various Matrices with Wildtype and Recombinant Rat Hepatoma H4IIE Cells, *Toxicol. Sci.*, Vol. 69, 2002, pp. 125-130.
- [9] B. Pieterse, E. Felzel, R. Winter, B. Burg, A. Brouwer, PAH-CALUX, an Optimized Bioassay for AhR-Mediated Hazard Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) as Individual Compounds and in Complex Mixtures, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 27, 2013, pp. 11651-11659.
- [10] J. M. Weiss, P. L. Andersson, M. H. Lamoree, P. E. G. Leonards, S. P. J. Leeuwen, T. Hamers, Competitive Binding of Poly- and Perfluorinated Compounds to the Thyroid Hormone Transport Protein Transthyretin, *Toxicol. Sci.*, Vol. 109, 2009, pp. 206-216.
- [11] M. J. Kim, S. Moon, B. C. Oh, D. Jung, K. Ji, K. Choi, Y. J. Park, Association between Perfluoroalkyl Substances Exposure and Thyroid Function in Adults: A Meta-analysis, *PLoS ONE*, Vol. 13, 2018, pp. e0197244.
- [12] K. Kannan, J. Koistinen, K. Beckmen, T. Evans, J. F. Gorzelany, K. J. Hansen, P. D. Jones, E. Helle, M. Nyman, J. P. Giesy, Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate in Marine Mammals, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 35, No. 8, 2001, pp. 1593-1598.
- [13] CEN/TS 15968:2010 (E), Determination of Extractable Perfluorooctanesulphonate (PFOS) in Coated and Impregnated Solid Articles, Liquids and Fire Fighting Foams - Method for Sampling, Extraction and Analysis by LC-qMS or LC-tandem/MS, European Committee for Standardization, August, 2010.
- [14] ISO 25101: 2009, Water Quality - Determination of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) - Method for Unfiltered Samples Using Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Mass Spectrometry, March, 2009.
- [15] P. A. Behnisch, H. Besselink, R. Weber, W. Willand, J. Huang, A. Brouwer, Developing Potency Factors for Thyroid Hormone Disruption by PFASs Using TTR-TR β CALUX $\text{\textcircled{R}}$ Bioassay and Assessment of PFASs Mixtures in Technical Products, *Environ. Int.*, Vol. 157, 2021, pp. 106791.
- [16] M. Murakami, N. Adachi, M. Saha, C. Morita, H. Takada, Levels, Temporal Trends, and Tissue Distribution of Perfluorinated Surfactants in Freshwater Fish from Asian Countries, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 61, 2011, pp. 631-641.
- [17] N. H. Lam, C. R. Cho, H. S. Cho, A Nationwide Survey of Perfluorinated Alkyl Substances in Waters, Sediment and Biota Collected from Aquatic Environment in Vietnam: Distributions and Bioconcentration Profiles, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 323, 2107, pp. 116-127.
- [18] M. Chen, L. Zhu, Q. Wang, G. Shan, Tissue Distribution and Bioaccumulation of Legacy and Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Edible Fishes from Taihu Lake, China, *Environ. Pollut.*, Vol. 268, 2021, pp. 115887.
- [19] Y. M. Lee, J. Y. Lee, M. K. Kim, H. Yang, J. E. Lee, Y. Son, Y. Kho, K. Choi, K. D. Zoh, Concentration and Distribution of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Asan Lake Area of South Korea, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 381, 2020, pp. 120909.
- [20] M. D. Hung, N. H. Lam, H. H. Leong, H. J. Jeong, D. J. Jeong, G. H. Park, P. J. Kim, J. E. Oh, H. S. Cho, Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in Ten Edible Freshwater Fish Species from Major Rivers and Lakes in Korea: Distribution and Human Exposure by Consumption, *Toxicol. Environ. Health Sci.*, Vol. 10, 2018, pp. 307-320.
- [21] X. Ye, H. L. Schoenfuss, N. D. Jahns, A. D. Delinsky, M. J. Strynar, J. Varns, S. F. Nakayama, L. Helfant, A. B. Lindstrom, Perfluorinated Compounds in Common Carp (*Cyprinus Carpio*) Fillets from the Upper Mississippi River, *Environ. Int.*, Vol. 34, 2008, pp. 932-938.
- [22] C. Moreta, M. T. Tena, Fast Determination of Perfluorocompounds in Packaging by Focused Ultrasound Solid-liquid Extraction and Liquid Chromatography Coupled to Quadrupole-time of Flight Mass Spectrometry, *J. Chromatogr.*, Vol. 1302, 2013, pp. 888-894.
- [23] I. Zabaleta, E. Bizkarguena, D. Bilbao, N. Etxebarria, A. Prieto, O. Zuloaga, Fast and Simple Determination of Perfluorinated Compounds and Their Potential Precursors in

- Different Packaging Materials, *Talanta*, Vol. 152, 2016, pp. 353-363.
- [24] I. Zabaleta, N. Negreira, E. Bizkarguenaga, A. Prieto, A. Covaci, O. Zuloaga, Screening and Identification of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Microwave Popcorn Bags, *Food Chem.*, Vol. 321, 2017, pp. 126746.
- [25] P. Siao, S. Tseng, C. Chen, Determination of Perfluoroalkyl Substances in Food Packaging in Taiwan Using Ultrasonic Extraction and Ultra-Performance Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry, *J. Food Drug Anal.*, Vol. 30, 2022, pp. 11-25.
- [26] L. Minet, Z. Wang, A. Shalin, T. A. Bruton, A. Blum, G. F. Peaslee, H. S. Narbonne, M. Venier, H. Whitehead, Y. Wu, M. L. Diamond, Use and Release of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Consumer Food Packaging in U.S. and Canada, *Environ. Sci. Process, Impacts*, Vol. 24, 2022, pp. 2032-2042.