



Review

An overview on analytical methods and the occurrence of organic pollutants in cigarette litter

Nguyen Huy Duong¹, Nguyen Le Thuy Hien¹, Pham Hong Thai¹, Nguyen Duc Manh¹,
Luu Mai Anh¹, Nguyen Thi Duyen¹, Nguyen Xuan Thao¹, Nguyen The Hieu¹,
Kieu Thi Huyen¹, Nguyen Duc Hieu¹, Nguyen Thi Quynh Hoa², Hoang Quoc Anh^{1*}

¹*Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University, Hanoi, Vietnam*

²*Faculty of Chemical Technology and Environment, Hung Yen University of Technology and Education, Hung Yen, Vietnam*

(Received: 11 Jul 2024; Revised: 29 Jul 2024; Accepted: 11 Aug 2024)

Abstract

Cigarette litter, such as cigarette ash, cigarette butts, and cigarette butt leachates, can contain organic pollutants similar to those in cigarette smoke, but studies on these waste types are still relatively limited. This review article compiles information from studies published over the past four decades on organic pollutants in cigarette ash, cigarette butts, and leachates from cigarette butts, to provide insights into quantitatively analytical methods and the presence of these toxicants in cigarette litter. The main organic pollutants found in cigarette litter include: volatile organic compounds (VOCs), semi-volatile organic compounds (SVOCs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nicotine, and aromatic amines. Gas chromatography or liquid chromatography coupled with mass spectrometry detection have been the most frequently used methods to characterize organic pollutants in cigarette litter. Toxic substances in improperly disposed cigarette waste can pollute the environment through evaporation into the air or leakage through leachates into the water environment, seepage into soil, accumulate in sediment, and cause negative effects on organisms. Further studies on analytical method development, pollution monitoring, and risk assessment related to organic pollutants in cigarette waste are needed.

Keywords: Cigarette butt, cigarette ash, leachate, organic pollutant.

* Corresponding author: Hoang Quoc Anh (E-mail: hoangquocanh1990@gmail.com)

Doi: <https://doi.org/10.47866/2615-9252/vjfc.4354>

Tổng quan về phương pháp phân tích và sự có mặt của các chất ô nhiễm hữu cơ trong rác thải từ thuốc lá

Nguyễn Huy Dương¹, Nguyễn Lê Thúy Hiền¹, Phạm Hồng Thái¹, Nguyễn Đức Mạnh¹,
Lưu Mai Anh¹, Nguyễn Thị Duyên¹, Nguyễn Xuân Thảo¹, Nguyễn Thế Hiếu¹,
Kiều Thị Huyền¹, Nguyễn Đức Hiếu¹, Nguyễn Thị Quỳnh Hoa², Hoàng Quốc Anh¹

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Công nghệ Hóa học và Môi trường, Trường Đại học

Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, Hưng Yên, Việt Nam

Tóm tắt

Rác thải từ thuốc lá như tro thuốc lá, dầu mầu thuốc lá và nước rỉ của dầu mầu thuốc lá có thể chứa các chất ô nhiễm hữu cơ tương tự như trong khói thuốc, tuy nhiên nhóm đối tượng này còn ít được quan tâm nghiên cứu. Bài báo tổng quan này tập hợp thông tin từ các nghiên cứu được công bố trong vòng 4 thập kỉ qua về các chất ô nhiễm hữu cơ trong tro thuốc lá, dầu mầu thuốc lá và nước rỉ từ dầu mầu thuốc lá, nhằm đưa ra những quy luật liên quan đến phương pháp phân tích định lượng và sự có mặt của chất ô nhiễm hữu cơ trong nhóm đối tượng rác thải đặc biệt này. Các hợp chất chính được tìm thấy bao gồm: các chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs), các chất hữu cơ bán bay hơi (SVOCs), hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs), nicotine và các amin thơm. Phương pháp phân tích định lượng được sử dụng phổ biến là sắc ký khí hoặc sắc ký lỏng ghép nối detector khối phổ. Các chất độc hại trong rác thải thuốc lá bị vứt bừa bãi có thể dẫn đến nguy cơ gây ô nhiễm môi trường thông qua quá trình bay hơi vào không khí hoặc rò rỉ theo nước rỉ rác vào môi trường nước, ngấm vào đất, tích lũy trong trầm tích và tác động tiêu cực đến sinh vật. Các nghiên cứu tiếp theo về phát triển phương pháp phân tích, quan trắc ô nhiễm và đánh giá rủi ro liên quan đến chất ô nhiễm hữu cơ trong rác thải thuốc lá là rất cần thiết.

Từ khóa: Đầu mầu thuốc lá, tro thuốc lá, nước rỉ rác, chất ô nhiễm hữu cơ.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Công nghiệp sản xuất thuốc lá và hành vi hút thuốc lá gây ra nhiều ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường, hệ sinh thái và sức khỏe con người [1]. Hầu hết các nghiên cứu thường tập trung phân tích và đánh giá ảnh hưởng của khói thuốc và các thành phần chất ô nhiễm vô cơ, hữu cơ và chất phóng xạ trong khói thuốc đến con người và môi trường xung quanh [2]. Rác thải từ thuốc lá bao gồm tro thuốc lá, dầu mầu thuốc lá và nước rỉ rác từ dầu mầu thuốc lá cũng có thể chứa các hóa chất độc hại tương tự như khói thuốc [3, 4]. Rác thải dầu mầu thuốc lá khó bị phân hủy sinh học và được ước tính có chứa trên 7000 hợp chất độc hại ví dụ như benzene, 1,3-butadiene, nitrosamine ketone, nicotine, formaldehyde, acrolein, aniline, hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) và nhiều kim loại nặng [5]. Các chất độc hại trong dầu mầu thuốc lá bị vứt bừa bãi có thể dẫn đến nguy cơ gây ô nhiễm môi trường và

ảnh hưởng đến hệ sinh thái thông qua quá trình bay hơi vào không khí hoặc rò rỉ theo nước rỉ rác vào môi trường nước, ngấm vào đất và tích lũy trong trầm tích [6-8]. Mặc dù rác thải từ thuốc lá có thể gây ra ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường và sinh vật, lượng rác thải khổng lồ này nếu được xử lý một cách phù hợp có thể trở thành nguồn nguyên liệu quan trọng cho các lĩnh vực như sản xuất vật liệu xây dựng, chất hấp phụ cho xử lý môi trường, kiểm soát sinh vật mang mầm bệnh truyền nhiễm và nhiều ứng dụng khác [5, 9, 10].

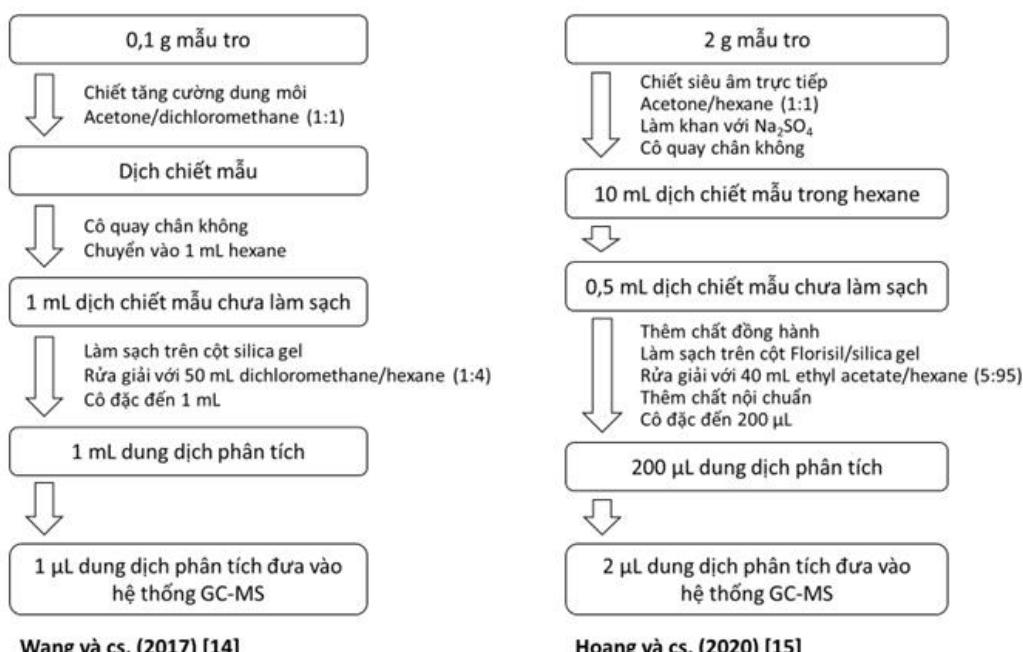
Trong khi tỉ lệ người hút thuốc lá và lượng thuốc lá tiêu thụ có xu hướng giảm ở các nước phát triển thì mức độ hút thuốc ở các nước mới và đang phát triển, trong đó có Việt Nam, vẫn có chiều hướng gia tăng [1, 11, 12]. Một khảo sát được thực hiện trên 2004 người trưởng thành tại Hà Nội, thành phố Hồ Chí Minh và 2 xã ở khu vực nông thôn cho thấy khoảng 80% người được phỏng vấn đều bị tác hại của thuốc lá đối với sức khỏe và môi trường xung quanh [12]. Tuy nhiên, các nghiên cứu cụ thể về thành phần hóa học của thuốc lá ở nước ta còn rất hạn chế. Nhóm tác giả Trần Cao Sơn và cộng sự (2024) đã tiến hành phân tích hàm lượng nhựa thuốc lá (tar) và nicotine trong khói của 166 mẫu thuốc lá từ 10 công ty sản xuất thuốc lá tại Việt Nam [13]. Hàm lượng nicotine và tar lần lượt dao động từ 0,27 đến 1,35 mg/ điếu và từ 1,7 đến 15,1 mg/ điếu, nhìn chung đều thấp hơn so với mức hàm lượng tối đa là 1,4 mg nicotine và 16 mg tar trong khói của 1 điếu thuốc quy định bởi QCVN 16-1:2015/BYT Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về thuốc lá điếu [13]. Trong khi đó, hiện chưa có nghiên cứu nào ở Việt Nam tiến hành phân tích và đánh giá tác động liên quan đến chất ô nhiễm hữu cơ trong rác thải từ thuốc lá. Nghiên cứu tổng quan này được thực hiện nhằm cung cấp những thông tin liên quan đến phương pháp phân tích các chất ô nhiễm hữu cơ trong rác thải thuốc lá, bao gồm tro thuốc lá, dầu mẫu thuốc lá và nước rỉ rác từ dầu mẫu thuốc lá. Đây là những thông tin tham khảo và là bước chuẩn bị cho các nghiên cứu tiếp theo về phát triển phương pháp phân tích, quan trắc ô nhiễm, đánh giá tác động và hướng đến biện pháp xử lý và tái sử dụng rác thải thuốc lá ở Việt Nam cũng như các nước đang phát triển khác.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Bài báo tổng quan này được thực hiện dựa trên phương pháp luận PRISMA (Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses) với quá trình tìm kiếm và lựa chọn tài liệu tham khảo dựa trên 4 bước: (1) nhận biết, (2) sàng lọc, (3) xem xét các điều kiện và (4) lựa chọn. Các tổ hợp từ khóa được sử dụng trong quá trình tìm kiếm tài liệu bao gồm “cigarette litter”, “cigarette butt”, “cigarette ash”, “cigarette leachate”, “organic pollutants” và tên các nhóm chất ô nhiễm hữu cơ cụ thể, ví dụ như “nicotine”, “amine”, “benzene”, “PAHs”, v.v. Các cơ sở dữ liệu được tìm kiếm bao gồm: Web of Science, Scopus, ScienceDirect, SpringerLink, ACS Publications, Oxford University Press, J-Stage, v.v. Kết quả tìm kiếm thu được 13 bài báo đã được bình duyệt trên các tạp chí khoa học quốc tế, xuất bản từ năm 1985 đến 2024. Các bài báo này sẽ được nghiên cứu để thu thập các thông tin cần thiết bao gồm: đối tượng mẫu, chất phân tích, phương pháp xử lý mẫu, phương pháp phân tích định lượng trên thiết bị, kỹ thuật đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng (QA/QC) cùng với một số kết quả phân tích mẫu thực tế.

3. PHÂN TÍCH CHẤT Ô NHIỄM HỮU CƠ TRONG TRO THUỐC LÁ

Hàm lượng PAHs và dẫn xuất methyl (Me-PAHs) đã được phân tích trong một số ít mẫu tro thuốc lá tại Trung Quốc [14] và Nhật Bản [15]. Quy trình phân tích mẫu tro thuốc lá được áp dụng tương tự đối với nền mẫu bụi và được tóm tắt trong Hình 1. Wang và cộng sự (2017) đã tiến hành chiết 0,1 g mẫu với hệ thống chiết tăng cường dung môi ASE sử dụng hỗn hợp dung môi acetone/dichloromethane (1:1, v/v) ở điều kiện như sau: nhiệt độ chiết 100°C, áp suất 10 MPa, thời gian tĩnh 5 phút, thời gian xả 90 giây [14]. Dịch chiết sau đó được cô đặc và chuyển vào 1 mL hexane trước khi làm sạch. Cột làm sạch chứa 6 g silica gel (100–200 mesh, hoạt hóa ở 160°C trong 16 giờ, sau đó phản hoạt hóa với 10% nước) và 1 g natri sulfate khan (nung ở 450°C trong 4 giờ). Dịch chiết mẫu được làm sạch với 50 mL dichloromethane/hexane (1:4, v/v). Dịch rửa giải được cô đặc đến 1 mL trước khi phân tích định lượng trên hệ thống sắc ký khí khói phô (GC-MS).



Hình 1. Quy trình phân tích PAHs trong mẫu tro thuốc lá [14, 15]

Hoang và cộng sự (2020) đã tiến hành chiết mẫu tro (2 g) với tổng cộng 50 mL hỗn hợp dung môi acetone/hexane (1:1, v/v) sử dụng đầu dò phát siêu âm. Một phần dịch chiết trong hexane (ứng với khoảng 100 mg mẫu) được thêm chất đồng hành đánh dấu đồng vị deuterium được làm sạch trên cột sắc ký đa lớp chứa 1 g Florisil (hoạt hóa ở 130°C trong 8 giờ), 0,5 g silica gel (hoạt hóa ở 130°C trong 3 giờ) và các lớp natri sulfate. Cột làm sạch được rửa với 30 mL hexane, nạp mẫu, rửa tạp chất mảnh hở với 15 mL hexane rồi rửa giải PAHs và Me-PAHs với 40 mL ethyl acetate/hexane (5:95, v/v). Dịch rửa giải được cô đặc, thêm chất nội chuẩn đánh dấu đồng vị deuterium và chuyển vào 200 μL ethyl acetate trước khi phân tích trên hệ thống GC-MS.

Điều kiện phân tích định lượng PAHs trên hệ thống GC-MS của 2 nghiên cứu trên được tóm tắt trong Bảng 1. Các PAHs được tách trên cột mao quản có pha tĩnh ít phân cực

(độ phân cực tương đương với 5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxane) với pha động là khí helium. Detector thường vận hành ở chế độ ion hóa và đập electron (electron impact ionization – EI) và ghi nhận tín hiệu chất phân tích ở chế độ quan sát chọn lọc ion (selected ion monitoring – SIM). Các chất được định lượng bằng phương pháp ngoại chuẩn sử dụng đường chuẩn [14] hoặc phương pháp nội chuẩn sử dụng chất chuẩn đánh dấu đồng vị bền deuterium [15]. Độ thu hồi và độ lặp lại là những yếu tố cơ bản của QA/QC. Độ thu hồi của chất đồng hành đánh dấu đồng vị deuterium dao động từ 65% đến 112%, trong khi độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của các thí nghiệm lặp lại thường không vượt quá 10% [14, 15].

Bảng 1. Điều kiện phân tích PAHs trong mẫu tro thuốc lá bằng phương pháp GC-MS

Điều kiện	Wang và cs. (2017) [14]	Hoang và cs. (2020) [15]
Chất phân tích	16 PAHs	19 PAHs và 15 Me-PAHs
Cột tách	DB-5ms UI (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm)	DB-5ms UI (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm)
Khí mang	Helium (1 mL/phút)	Helium (1,15 mL/phút)
Nhiệt độ injector	260°C	300°C
Chương trình nhiệt độ của lò cột	40°C (1 phút) → 270°C (10°C/phút, 20 phút)	110°C (1 phút) → 170°C (20°C/phút) → 220°C (4°C/phút) → 270°C (3°C/phút) → 310°C (20°C/phút, 10 phút)
Nhiệt độ detector	230°C	Interface 310°C; nguồn ion 230°C
Chế độ ion hóa	–	Va đập electron EI (70 eV)
Chế độ quan sát	Quan sát chọn lọc ion (SIM)	Quan sát chọn lọc ion (SIM)

Hàm lượng tổng 19 PAHs và 15 Me-PAHs trong mẫu gộp tro thuốc lá thu thập tại các cửa hàng tiện lợi ở thành phố Matsuyama, Nhật Bản có giá trị lần lượt là 55 và 49 ng/g, trong đó các hợp chất chính được tìm thấy bao gồm 2-methylphenanthrene, phenanthrene, fluoranthene, fluorene, anthracene, 1-methylnaphthalene [15]. Hàm lượng tổng 16 PAHs trong 3 mẫu tro thuốc lá lấy trong nhà tại thành phố Changchun, Trung Quốc đều thấp hơn 10 µg/g và được cho là không đóng góp đáng kể vào sự ô nhiễm PAHs trong bụi [14].

4. PHÂN TÍCH CHẤT Ô NHIỄM HỮU CƠ TRONG ĐẦU MẪU THUỐC LÁ

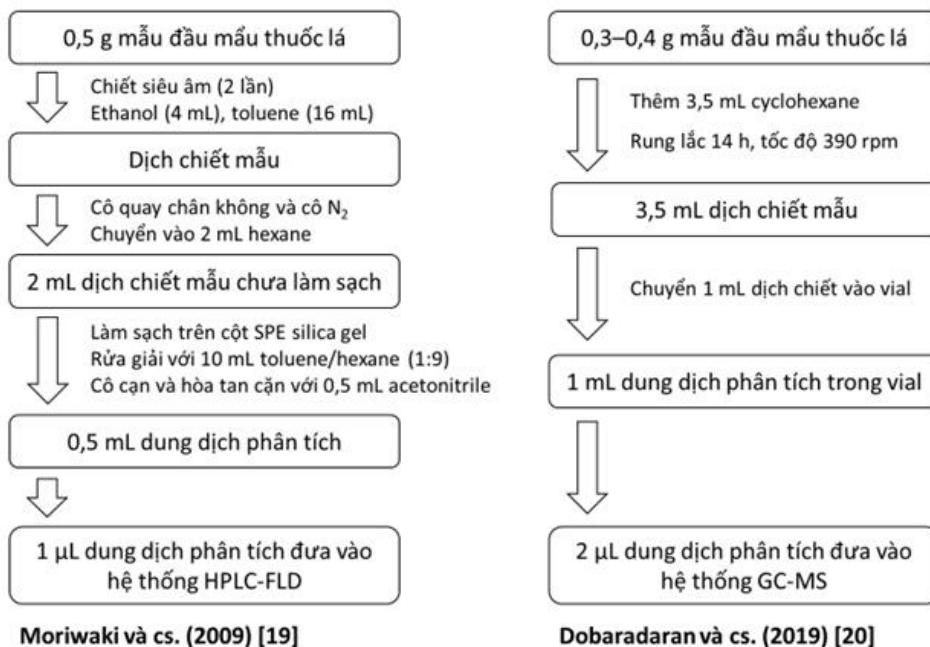
Yan và cộng sự (2015) đã đề xuất một phương pháp hiệu quả và đơn giản nhằm ước lượng mức độ hấp thụ các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại như benzene, nicotine, nitrosamines và PAHs trong khói thuốc dựa trên kết quả phân tích phổ hấp thụ phân tử UV-Vis của dịch chiết đầu mẫu thuốc lá với dung môi isopropanol [16]. Khoảng 1 cm đầu mẫu thuốc lá tính từ đầu hút được cắt khỏi điếu thuốc, loại bỏ lớp giấy bọc và chiết với 4 mL isopropanol trong

30 phút với sự hỗ trợ của máy lắc ở tốc độ 200 rpm. Độ hấp thụ quang của dịch chiết ở bước sóng 360 nm có mối tương quan tuyến tính tốt ($R^2 = 0,9303\text{--}0,9941$) với hàm lượng benzene, nicotine, nitrosamines và PAHs trong khói thuốc, đưa ra khả năng sử dụng thông số tổng quát này trong các ước lượng mức độ hấp thụ chất ô nhiễm trong khói thuốc thay vì phải áp dụng nhiều phương pháp phân tích định lượng cho từng nhóm chất cụ thể [16].

Fukuhara và cộng sự (1985) phân tích các hợp chất bay hơi từ dầu mẫu thuốc lá bằng phương pháp không gian hơi và giải hấp nhiệt kết hợp với sắc ký khí ghép nối detector ion hóa ngọn lửa (GC-FID) [17]. Hai đầu mẫu thuốc lá có chiều dài 25 mm (sau khi được cắt bỏ những đoạn 5 mm phía đầu cháy) được đặt trong một bình thủy tinh (80 mm × 30 mm đường kính trong). Bình thủy tinh này được nối tiếp với một ống bãy chứa 30 mg chất hấp phụ Tenax GC và một dòng khí helium (20 mL/phút) được thổi qua hệ trong 5 phút để lôi cuốn các chất bay hơi ra khỏi đầu mẫu thuốc lá và hấp phụ vào ống bãy. Ống bãy sau đó được đặt vào bộ phận giải hấp nhiệt phía trước cổng bơm mẫu của hệ thống GC-FID và gia nhiệt ở 300°C trong 1 phút. Dòng hơi mẫu được đưa vào hệ thống GC-FID và phân tích với các điều kiện như sau: cột mao quản thủy tinh (60 m × 0,28 mm) có thành trong phủ pha tĩnh Reoplex 400; nhiệt độ cột tăng từ 30°C đến 180°C (2°C/phút); khí mang helium (1 mL/phút). Các hợp chất hữu cơ được tìm thấy trong dầu mẫu thuốc lá (theo thứ tự thời gian lưu) bao gồm: 2-pentanone, toluene, 2,3-pentadione, ethyl benzene, 3,3-dimethyl-1-butene, *N*-methylpyrrole, xylene, pyridine, cyclopentanone, limonene, pyrazine, isocapronitrile, cyclooctatetraene, 2-methylpyrazine, acetol, 2-cyclopentenone, 2-methylcyclopentenone, 3-furaldehyde, 2-furaldehyde, pyrrole, acetol formate, 3-methyl-2-cyclopentenone, 3-methylpyrrole, 2-methylpyrrole, protoanemonin, cyanobenzene và 2-furfuryl alcohol [17]. Các hợp chất hữu cơ có trong dầu mẫu thuốc lá được định danh bằng phương pháp GC-MS tương tự như các điều kiện phân tích đối với mẫu khói thuốc lá được thực hiện bởi Ishiguro và Sugawara (1978) [18].

Một số nghiên cứu đã tiến hành xác định hàm lượng của một số chất ô nhiễm hữu cơ điển hình trong dầu mẫu thuốc lá, ví dụ như PAHs [19, 20] và các amine thơm [21]. Quy trình phân tích PAHs trong dầu mẫu thuốc lá của một số nghiên cứu trước đây được tóm tắt trong Hình 2. Moriwaki và cộng sự (2009) đã chiết siêu âm 0,5 g dầu mẫu thuốc lá trong 30 phút với 4 mL ethanol và 16 mL toluene, quá trình chiết được lặp lại thêm một lần nữa. Các phần dịch chiết được gộp lại và cô quay chân không đến 1 mL, sau đó tiếp tục được thổi đến cạn dưới dòng khí nitrogen. Phần cặn mẫu được hòa tan trong 2 mL hexane và dung dịch này được làm sạch trên cột chiết pha rắn (SPE) silica gel. PAHs được rửa giải từ cột SPE với 10 mL toluene/hexane (1:9, v/v). Dịch rửa giải được cô cạn dưới dòng khí nitrogen và cặn mẫu được hòa tan trong 0,5 mL acetonitrile. Dung dịch phân tích (1 μL) được bơm vào hệ thống sắc ký lỏng hiệu năng cao ghép nối detector huỳnh quang (HPLC-FLD). Các điều kiện phân tích PAHs trên hệ thống HPLC-FLD như sau: cột tách C18 (Supelcosil LC-PAH; 250 mm × 2 mm × 5 μm); tốc độ dòng pha động 0,2 mL/phút; thành phần pha động gồm nước và acetonitrile; chương trình gradient pha động 0–5 phút acetonitrile 60%, tăng đến 100% acetonitrile trong 30 phút, giữ 5 phút; bước sóng kích thích 250, 270, 290, 300 nm; bước sóng phát huỳnh quang 320, 380, 390, 400, 500 nm. PAHs được định lượng bằng

phương pháp đường chuẩn. Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) dao động từ 3 đến 20 ng/g [19]. Dobaradaran và cộng sự (2019) đã tiến hành chiết mẫu đầu mẩu thuốc lá (0,3–0,4 g) với 3,5 mL cyclohexane trong 14 giờ sử dụng thiết bị rung lắc (tốc độ 390 rpm). Dịch chiết mẫu (1 µL) được phân tích trên hệ thống GC-MS với các điều kiện như sau: cột tách Rxi-PAH (30 m × 0,25 mm × 0,1 µm); khí mang helium (1,4 mL/phút); chế độ bom mẩu không chia dòng, nhiệt độ injector 300°C; chương trình nhiệt độ của lò cột 110°C (1 phút) → 190°C (35°C/phút) → 280°C (3°C/phút) → 300°C (11°C/phút, giữ 4,5 phút); nhiệt độ interface và nguồn ion 300°C; chế độ ion hóa EI (70 eV); tín hiệu được ghi nhận ở chế độ scan trong khoảng m/z từ 30 đến 300 [20].



Hình 2. Quy trình phân tích PAHs trong mẫu đầu mẩu thuốc lá [19, 20]

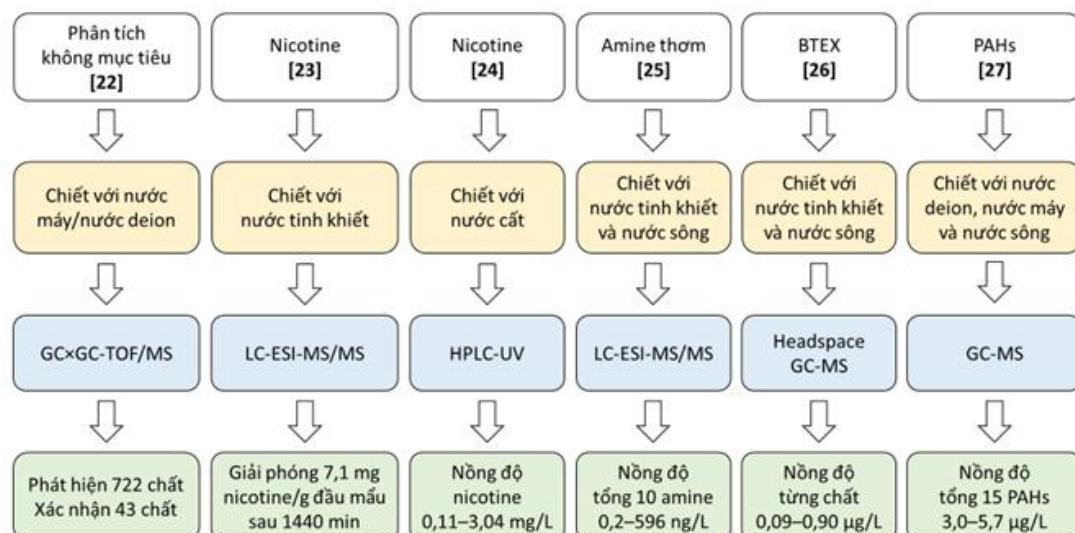
Moriwaki và cộng sự (2009) đã báo cáo hàm lượng PAHs trong các mẫu đầu mẩu thuốc lá thu thập tại thành phố Ueda, Nhật Bản dao động từ 6,5 đến 91 ng/g cho từng chất với các chất chính là pyrene (chiếm 23% hàm lượng tổng PAHs), phenanthrene (20%), chrysene (11%), benzo[a]pyrene (8,1%) và benzo[ghi]perylene (8,0%) [18]. Đặc trưng tích lũy PAHs trong mẫu thuốc lá khá tương đồng so với mẫu đất trên đường đi tại khu vực này, cho thấy nguy cơ gây ô nhiễm liên quan đến rác thải thuốc lá [18]. Dobaradaran và cộng sự (2019) tìm thấy hàm lượng PAHs cao hơn đáng kể trong các mẫu đầu mẩu thuốc lá thu thập tại một số khu vực đô thị ở Đức, với giá trị tổng 16 PAHs dao động từ 12200 đến 35900 ng/g [19]. Hàm lượng của một số PAHs có phân tử khói thấp như naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene và fluorene có xu hướng giảm rõ rệt theo thứ tự đầu mẩu thuốc lá mới hút > đầu mẩu trên đường phố > đầu mẩu trên bờ sông, cho thấy mức độ phát tán cao của các chất này ra môi trường do khả năng bay hơi và độ tan cao hơn so với các PAHs có phân tử khói lớn [20].

Để phân tích hàm lượng 10 amine thơm (bao gồm aniline, *o*-toluidine, *p*-toluidine, *m*-toluidine, *o*-anisidine, 2,6-dimethylaniline, 2-naphthylamine, 1-naphthylamine, 3-

aminobiphenyl, 4-aminobiphenyl), dầu mầu thuốc lá được chiết với 50 mL methanol trong 60 phút sử dụng thiết bị rung lắc [21]. Dịch chiết sau đó được lọc qua màng lọc PTFE 0,45 µm trước khi phân tích định lượng trên hệ thống sắc ký lỏng ghép nối detector khói phô 2 lần (LC-MS/MS). Cột tách được sử dụng là cột Synergi Polar-RP (150 mm × 2 mm × 4 µm) ở nhiệt độ 40°C. Thành phần pha động gồm kênh A (0,1% acid formic trong nước) và kênh B (hỗn hợp methanol 25% acetonitrile 75% chứa 0,1% formic acid) với tốc độ dòng 0,4 mL/phút. Chương trình gradient pha động như sau: 0–4 phút (5% B), 4–10 phút (tăng đến 95% B), 10–12,5 phút (95% B), 12,5–13 phút (giảm đến 5% B), 13–15 phút (5% B). Các điều kiện của detector MS/MS được cài đặt như sau: chế độ ion hóa phun điện tích dương (ESI+), thế phun ion 4500 V, nhiệt độ nguồn ion 550°C. Tín hiệu của các chất phân tích được ghi nhận ở chế độ quan sát đa phản ứng (multiple reaction monitoring–MRM). Độ thu hồi trung bình của các amine là $90,8\% \pm 5,1\%$. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng lần lượt dao động từ 0,7 đến 2,1 ng/g và 2,1 đến 6,4 ng/g. Hàm lượng trung bình của tổng 10 amine trong các dầu mầu thuốc lá mới hút có giá trị cao nhất (3434 ng/g), sau đó giảm dần ở các mẫu bị vứt trên đường trong thời gian dưới 1 tuần (2120 ng/g) và các dầu mầu mới chưa hút (283 ng/g). Các chất được tìm thấy với mức hàm lượng cao nhất là *o*-anisidine, 2,6-dimethylaniline, toluidine và aniline [21].

5. PHÂN TÍCH CHẤT Ô NHIỄM HỮU CƠ TRONG NƯỚC RỈ TỪ THUỐC LÁ

Quá trình hòa tan và rửa trôi các chất hữu cơ có trong dầu mầu thuốc lá dẫn đến những nguy cơ gây ô nhiễm môi trường nước, đất, trầm tích và có những tác động tiêu cực đến sinh vật [22-28]. Thí nghiệm chiết các chất ô nhiễm hữu cơ khác nhau đã được thực hiện và mẫu nước rỉ rác sau đó được phân tích định tính hoặc định lượng bằng các phương pháp sắc ký. Hình 3 dưới đây tóm tắt các phương pháp tiến hành thí nghiệm và kết quả chính đạt được của một số nghiên cứu.



Hình 3. Các nghiên cứu về phân tích chất hữu cơ trong nước rỉ từ dầu mầu thuốc lá [22-27]

Richardot và cộng sự (2023) đã sử dụng phương pháp phân tích không mục tiêu (non-target analysis) với hệ thống sắc ký khí hai chiều ghép nối detector khối phổ thời gian bay (GC \times GC/TOF-MS) để phát hiện các chất hữu cơ có trong nước rỉ từ đầu mẫu thuốc lá [22]. Mẫu nước rỉ được chuẩn bị như sau: 35 đầu mẫu thuốc lá được thêm vào 3,5 L nước (tỉ lệ nước máy/nước deion 1:1, v/v) và khuấy trong 24 giờ, phần nước sau đó được lọc qua hệ gồm hai tấm lọc bằng thép không gỉ 9,5 mm và 3,2 mm, và màng lọc sợi thủy tinh 2,7 μ m. Mẫu nước rỉ này được làm sạch qua cột SPE Oasis HLB. Cột SPE được rửa với 5 mL methanol và 15 mL nước, nạp 10 mL mẫu nước rỉ, rửa tạp chất với 5 mL nước và làm khô. Sau đó, cột được rửa giải với 5 mL acetone và 5 mL dichloromethane. Dịch rửa giải được làm khan với natri sulfate và cô đặc đến 1 mL (dung dịch phân tích này ứng với hàm lượng 100 đầu mẫu thuốc lá trong 1 L). Mẫu được phân tích với hệ gồm 2 cột tách: Rtx-5 (35 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m) và Rtx-17 (0,79 m \times 0,1 mm \times 0,1 μ m). Khí mang helium có tốc độ dòng 1 mL/phút. Chương trình nhiệt độ của cột Rtx-5 như sau: 45°C (1 phút) \rightarrow 60°C (3°C/phút, 2 phút) \rightarrow 200°C (3°C/phút, 2 phút) \rightarrow 300°C (10°C/phút, 5 phút). Chương trình nhiệt độ của cột Rtx-17 như sau: 65°C (1 phút) \rightarrow 80°C (3°C/phút, 2 phút) \rightarrow 220°C (3°C/phút, 2 phút) \rightarrow 320°C (10°C/phút, 5 phút). Nhiệt độ của interface và nguồn ion lần lượt là 300°C và 250°C. Tốc độ quét là 151 spectra/s. Mẫu nước rỉ này có khả năng tồn tại đến 722 hợp chất, trong đó có 43 hợp chất đã được xác nhận dựa trên kết quả phân tích chất chuẩn. Các chất có cường độ peak lớn nhất bao gồm nicotine, diacetin, triacetin, anatabine, cotinine, myosmine, anabasine, 2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one, 2,6-dimethylpyrazine và 2-methyl-2-cyclopenten-1-one [22].

Các phương pháp phân tích định lượng đã được áp dụng để xác định nồng độ chất ô nhiễm hữu cơ trong nước rỉ từ rác thải thuốc lá, bao gồm nicotine [23, 24], amine thơm [25], hydrocarbon thơm [26] và PAHs [27]. Green và cộng sự (2014) đã thực hiện thí nghiệm đánh giá quá trình hòa tan của nicotine từ đầu mẫu thuốc lá ra môi trường nước bằng cách cho 1 đầu mẫu thuốc lá vào 1 L nước, sau các khoảng thời gian nhất định sẽ lấy 10 mL nước, lọc qua màng lọc sợi thủy tinh 0,45 μ m trước khi phân tích. Nicotine được phân tích trên hệ thống LC-MS/MS ở chế độ ion hóa ESI+ và chế độ quan sát chọn lọc phản ứng (selected reaction monitoring—SRM). Kết quả phân tích cho thấy sau 1440 phút, 1 g đầu mẫu thuốc lá có thể giải phóng $7,1 \pm 0,07$ mg nicotine [23]. Dobaradaran và cộng sự (2024) cũng nghiên cứu quá trình hòa tan nicotine từ rác thải thuốc lá vào nước trong các khoảng thời gian từ 1 phút đến 30 ngày [24]. Dung dịch mẫu (1,5 mL) được lọc qua màng lọc PTFE 0,45 μ m trước khi phân tích trên hệ thống HPLC với detector UV. Điều kiện phân tích nicotine trên hệ thống HPLC-UV như sau: cột tách Synergi MAX-RP (150 mm \times 2 mm \times 4 μ m); tốc độ dòng pha động 0,2 mL/phút; pha động gồm kênh A (10 mM amoni acetat trong nước) và kênh B (10 mM amoni acetat trong methanol); chương trình gradient pha động 10% B (0,5 phút), tăng đến 100% B tại 3,25 phút, giữ 100% B đến 15,5 phút, giảm đến 10% B tại 16 phút; bước sóng detector 260 nm. Nồng độ nicotine trong nước rỉ nằm trong khoảng 0,13–3,04; 0,11–1,35; 0,71–2,46; 0,04–0,59 mg/L cho các loại rác thuốc lá khác nhau bao gồm đầu mẫu mới hút, đầu mẫu vứt trên đường, phần lá thuốc dư và tro, phần đầu lọc và giấy gói [24].

Tiếp theo nghiên cứu [21] về sự có mặt của amine thơm trong dầu mầu thuốc lá, Dobaradaran và cộng sự (2023) đã tiến hành xác định sự phát thải của các chất ô nhiễm này từ dầu mầu thuốc lá vào nước [25]. Mỗi thí nghiệm được thực hiện với 3 dầu mầu thuốc lá trong bình nón 100 mL và thêm 50 mL nước, bao gồm 2 loại là nước tinh khiết và nước sông. Sau các khoảng thời gian nhất định từ 15 phút đến 30 ngày, các lượng nước 1,5 mL được lấy ra khỏi bình và lọc qua màng PTFE 0,45 µL trước khi phân tích trên hệ thống LC-MS/MS với các điều kiện đã nêu ở nghiên cứu [20]. Nồng độ tổng 10 amine thơm trong nền nước tinh khiết và nước sông lần lượt là 0,2–566 và 0,2–596 ng/L, với aniline là chất có nồng độ cao nhất [25].

Hỗn hợp BTEX (bao gồm benzene, toluene, ethylbenzene và 3 đồng phân xylene) cũng được nghiên cứu trong nước rỉ từ dầu mầu thuốc lá [26]. Một dầu mầu thuốc lá mới hút (0,28–0,37 g) được đặt trong ống thủy tinh 20 mL (loại dùng cho kỹ thuật không gian hơi với septum silicone/PTFE) và 10 mL nước deion hoặc nước sông với các khoảng thời gian xác định từ 15 phút đến 24 giờ. Sau thời gian tiếp xúc, ống chứa mẫu được phân tích trực tiếp trên hệ thống GC-MS bằng kỹ thuật không gian hơi (headspace-HS) sau khi gia nhiệt ở 40°C trong 10 phút và lắc với tốc độ 500 rpm. Trong thời gian gia nhiệt cho ống chứa mẫu, syringe bơm mẫu được thổi bằng dòng khí nitrogen trong 9 phút và lấy 100 µL mẫu hơi để đưa vào hệ thống GC. Các chất BTEX được tách trên cột Rxi-5ms (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) với khí mang helium (1 mL/phút). Cổng bơm mẫu có nhiệt độ 250°C, vận hành ở chế độ bơm mẫu không chia dòng. Chương trình nhiệt độ của lò cột như sau: 35°C (3 phút) → 90°C (10°C/phút) → 200°C (20°C/phút). Nhiệt độ của interface và nguồn ion lần lượt là 250°C và 230°C. Detector được vận hành ở chế độ ion hóa EI (70 eV) và ghi nhận tín hiệu ở chế độ full scan ($m/z = 49–110$). Nồng độ của benzene, toluene, ethylbenzene, *o*-xylene và *p*-xylene dao động từ 0,13–0,18; 0,39–0,90; 0,11–0,25; 0,12–0,38; 0,09–0,19 µg/L, tương ứng [26].

Tiếp nối một số nghiên cứu đã tìm thấy PAHs trong dầu mầu thuốc lá [19, 20], Dobaradaran và cộng sự (2020) đã đánh giá khả năng rò rỉ các chất ô nhiễm hữu cơ này từ dầu mầu thuốc lá ra môi trường nước [27]. Mỗi dầu mầu thuốc lá (0,3–0,4 g) được chuyển vào ống thủy tinh 20 mL có nắp vặn với lớp lót silicone/PTFE với 19 mL nước, bao gồm 3 loại là nước deion, nước máy và nước sông. Sau các khoảng thời gian chiết từ 4 giờ đến 21 ngày, dầu mầu thuốc lá được lấy ra khỏi ống và thể tích dung dịch được hiệu chỉnh đến 16 mL. Dung dịch này được chiết bằng kỹ thuật vi chiết pha rắn với thiết bị PAL SPME (pha hấp thu polydimethylsiloxane có chiều dài 30 mm và bè dày 250 µm) trong 70 phút. Sau đó, sợi chiết được đưa vào cổng bơm mẫu của hệ thống GC-MS và được gia nhiệt ở 280°C để giải hấp PAHs. Các PAHs được phân tích trên cột tách Rxi-PAH (30 m × 0,25 mm). Chương trình nhiệt độ của lò cột như sau: 40°C (5 phút) → 110°C (50°C/phút) → 240°C (5°C/phút) → 320°C (50°C/phút). Nồng độ tổng PAHs trong nước deion, nước máy và nước sông dao động trong khoảng 3,9–5,7; 3,3–5,5; 3,0–5,0 µg/L, tương ứng. Naphthalene và phenanthrene là 2 chất có nồng độ cao nhất trong nước rỉ và tốc độ hòa tan của PAHs từ dầu mầu thuốc lá vào nước có xu hướng giảm dần theo chiều tăng khối lượng phân tử [27].

6. KẾT LUẬN

Bài báo tổng quan này đưa ra những thông tin liên quan đến các chất ô nhiễm hữu cơ có trong rác thải từ thuốc lá, một loại rác thải có khối lượng khổng lồ trên quy mô toàn cầu. Trong khi đã có rất nhiều nghiên cứu phân tích các chất độc hại trong khói thuốc thì thông tin tương tự về tro thuốc lá, dầu mău thuốc lá và nước rỉ từ dầu mău thuốc lá còn rất hạn chế. Các phương pháp phân tích sàng lọc và phân tích không mục tiêu sử dụng kỹ thuật sắc ký khí và sắc ký lỏng đã chỉ ra sự có mặt của hàng trăm hợp chất hữu cơ có trong dầu mău thuốc lá. Bên cạnh đó, các phương pháp phân tích định lượng hiện đại (GC-MS, LC-MS/MS, HPLC-UV, HPLC-FLD) cũng được áp dụng để xác định hàm lượng của một số chất và nhóm chất điển hình như nicotine, amine thơm, BTEX và PAHs trong tro thuốc lá, dầu mău thuốc lá và nước rỉ rác bằng các thí nghiệm ngâm chiết dầu mău thuốc lá trong các loại nước khác nhau (ví dụ như nước deion, nước máy, nước sông). Các nghiên cứu tiếp theo về chất ô nhiễm hữu cơ trong rác thải từ thuốc lá là rất cần thiết nhằm đánh giá sự có mặt, mức hàm lượng, khả năng phát tán ra môi trường và những tác động tiêu cực của chúng đến hệ sinh thái và sức khỏe con người. Đồng thời, các nghiên cứu về phát triển và thẩm định phương pháp phân tích chất ô nhiễm hữu cơ trong rác thải thuốc lá cũng cần được thực hiện trong các phòng thí nghiệm ở Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. World Health Organization, “Tobacco and its environmental impact: an overview,” ISBN 978-92-4-151249-7, 2017.
- [2]. A. Zemann, “Smoke Chemistry,” *In Cigarette Smoke Toxicity: Linking Individual Chemicals to Human Diseases*, D. Bernhard (Ed.), Wiley-VCH, pp. 55-66, 2011.
- [3]. M. W. Beutel, T. C. Harmon, T. E. Novotny, J. Mock, M. E. Gilmore, S. C. Hart, S. Traina, S. Duttagupta, A. Brooks, C. L. Jerde, E. Hoh, L. C. V. D. Werfhorst, V. Butsic, A. C. Wartenberg, and P. A. Holden, “A review of environmental pollution from the use and disposal of cigarettes and electronic cigarettes: contaminants, sources, and impacts,” *Sustainability*, vol. 13, pp. 12994, 2021.
- [4]. F. Soleimani, S. Dobaradaran, G. E. De-la-Torre, T. C. Schmidt, and R. Saeedi, “Content of toxic components of cigarette, cigarette smoke vs cigarette butts: a comprehensive systematic review,” *Science of The Total Environment*, vol. 813, pp. 152667, 2022.
- [5]. G. Shah, U. Bhatt, and V. Soni, “Cigarette: an unsung anthropogenic evil in the environment,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, pp. 59151-59162, 2023.
- [6]. D. S. Green, A. D. W. Tongue, and B. Boots, “The ecological impacts of discarded cigarette butts,” *PlumX Metrics*, vol. 37, pp. 183-192, 2022.

- [7]. K. R. Vanapalli, H. B. Sharma, S. Anand, V. P. Ranjan, H. Singh, B. K. Dubey, and B. Mohanty, "Cigarettes butt littering: the story of the world's most littered item from the perspective of pollution, remedial actions, and policy measures," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 453, pp. 131387, 2023.
- [8]. S. A. Arat, "A review on cigarette butts: environmental abundance, characterization, and toxic pollutants released into water from cigarette butts," *Science of The Total Environment*, vol. 928, pp. 172327, 2024.
- [9]. J. Torkashvand, and M. Farzadkia, "A systematic review on cigarette butt management as a hazardous waste and prevalent litter: control and recycling," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, pp. 11618-11630, 2019.
- [10]. I. Moroz, L. G. B. Scapolio, I. Cesarino, A. L. Leão, and G. Bonanomi, "Toxicity of cigarette butts and possible recycling solutions - a literature review," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, pp. 10450-10473, 2021.
- [11]. A. Zemann, "Components of a Cigarette," *In cigarette smoke toxicity: linking individual chemicals to human diseases*, D. Bernhard (Ed.), Wiley-VCH, pp. 19-35, 2011.
- [12]. C.N. Jenkins, P. X. Dai, D. H. Ngoc, H. V. Kinh, T. T. Hoang, S. Bales, S. Stewart, and S. J. McPhee, "Tobacco use in Vietnam. Prevalence, predictors, and the role of the transnational tobacco corporations," *The Journal of the American Medical Association*, vol. 277, pp. 1726-1731, 1997.
- [13]. T. C. Son, L. T. H. Trang, D. T. T. Hang, K. T. L. Phuong, N. N. Son, and P. T. Liem, "Analysis and evaluation of tar and nicotine content in some cigarette products of Vietnam in 2023," *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, vol. 40, pp. 37-46, 2024.
- [14]. Z. Wang, S. Wang, J. Nie, Y. Wang, and Y. Liu, "Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor dust from varying categories of rooms in Changchun City, northeast China," *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 39, pp. 15-27, 2017.
- [15]. A. Q. Hoang, T. H. Le, M. B. Tu, and S. Takahashi, "Characterization of unsubstituted and methylated polycyclic aromatic hydrocarbons and screening of potential organic compounds in solid waste and environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry," *Journal of Environmental Chemistry*, vol. 30, pp. 82-93, 2020.
- [16]. X. Yan, L. Zhang, B. A. Hearn, L. Valentín-Blasini, G. M. Polzin, and C. H. Watson, "A high throughput method for estimating mouth-level intake of mainstream cigarette smoke," *Nicotine & Tobacco Research*, vol. 17, pp. 1324-1330, 2015.
- [17]. K. Fukuhara, T. Sakaki, H. Sakuma, and S. Sugawara, "Odor analysis of cigarette butts by a headspace technique," *Agricultural and Biological Chemistry*, vol. 49, pp. 2177-2179, 1985.

- [18]. S. Ishiguro and S. Sugawara, "Comparison of smoke components in the semivolatile phase from lamina and midrib cigarettes of flue-cured tobacco leaves," *Agricultural and Biological Chemistry*, vol. 42, pp. 1527-1531, 1978.
- [19]. H. Moriwaki, S. Kitajima, and K. Katahira, "Waste on the roadside, 'poi-sute' waste: Its distribution and elution potential of pollutants into environment," *Waste Management*, vol. 29, pp. 1192-1197, 2009.
- [20]. S. Dobaradaran, T. C. Schmidt, N. Lorenzo-Parodi, M. A. Jochmann, I. Nabipour, A. Raeisi, N. Stojanović, and M. Mahmoodi, "Cigarette butts: an overlooked source of PAHs in the environment?," *Environmental Pollution*, vol. 249, pp. 932-939, 2019.
- [21]. S. Dobaradaran, X. A. M. Mutke, T. C. Schmidt, P. Swiderski, G. E. De-la-Torre, and M. A. Jochmann, "Aromatic amines contents of cigarette butts: fresh and aged cigarette butts vs unsmoked cigarette," *Chemosphere*, vol. 301, pp. 134735, 2022.
- [22]. W. H. Richardot, L. Yabes, H. H. Wei, N. G. Dodder, K. Watanabe, A. Cibor, S. F. Schick, T. E. Novotny, R. Gersberg, and E. Hoh, "Leached compounds from smoked cigarettes and their potential for bioaccumulation in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)," *Chemical Research in Toxicology*, vol. 36, pp. 1703-1710, 2023.
- [23]. A. L. R. Green, A. Putschew, and T. Nehls, "Littered cigarette butts as a source of nicotine in urban waters," *Journal of Hydrology*, vol. 519, pp. 3466-3474, 2017.
- [24]. S. Dobaradaran, U. Telgheder, G. E. De-la-Torre, S. P. Rockel, X. A. M. Mutke, and T. C. Schmidt, "Elucidating nicotine transfer into water environments via cigarette butt remaining parts," *Environmental Pollution*, vol. 341, pp. 112943, 2024.
- [25]. S. Dobaradaran, T. C. Schmidt, X. A. M. Mutke, G. E. De-la-Torre, U. Telgheder, K. Kerpen, and M. Plonowski, "Aromatic amines leachate from cigarette butts into aquatic environments: Is there risk for water organisms?," *Environmental Research*, vol. 216, pp. 114717, 2023.
- [26]. S. Dobaradaran, T. C. Schmidt, W. Kaziur-Cegla, and M. A. Jochmann, "BTEX compounds leachates from cigarette butts into water environment: A primary study," *Environmental Pollution*, vol. 269, pp. 116185, 2021.
- [27]. S. Dobaradaran, T. C. Schmidt, N. Lorenzo-Parodi, W. Kaziur-Cegla, M. A. Jochmann, I. Nabipour, H. V. Lutze, and U. Telgheder, "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) leachates from cigarette butts into water," *Environmental Pollution*, vol. 259, pp. 113916, 2020.