



Original Article

Analysis and Pollution Assessment of Brominated Flame Retardants (PBDEs, DBDPE, and BTBPE) in Settled Dust from E-waste and Vehicle Processing Areas in Northern Vietnam

Hoang Quoc Anh^{1,*}, Trinh Hai Minh¹, Pham Dang Minh¹, Tu Minh Nhat²,
Nguyen Le Hong Minh¹, Tu Binh Minh¹, Shin Takahashi³

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

²University of Science and Technology of Hanoi (USTH), 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

³Ehime University, 3-5-7 Tarumi, Matsuyama, Ehime, Japan

Received 28 December 2022

Revised 22 March 2023; Accepted 12 March 2023

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), decabromodiphenyl ethane (DBDPE), and 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane (BTBPE) are typical brominated flame retardants (BFRs), which were widely added to polymeric and textile materials to meet fire safety requirements. PBDEs (including commercial penta-, octa-, and deca-BDE mixtures) have been classified as persistent organic pollutants (POPs) under the Stockholm Convention, while DBDPE and BTBPE are PBDE replacements. In the present study, concentrations of PBDEs (major congeners of technical PBDE mixtures such as BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 197, 207, and 209), DBDPE and BTBPE were simultaneously analyzed in settled dust samples collected from e-waste and end-of-life vehicle (ELV) processing areas in Northern Vietnam. The dust samples were extracted using an ultrasonic processor and subsequently by acetone and acetone/hexane (1:1) mixture for 10 min each time. The dust extract was treated with concentrated sulfuric acid and activated silica gel to remove interferences. BFRs were analyzed by using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) equipped with a DB-5ht column. The mass spectrometer was operated at electron capture negative ionization (ECNI) and selected ion monitoring (SIM) mode. Concentrations of total PBDEs, DBDPE, and BTBPE ranged from 77 to 240,000 (median 6000), from <20 to 240,000 (median 5500), and from <10 to 9200 (median 160) ng/g, respectively. Concentrations of BFRs in the e-waste dust were significantly higher than those measured in the ELV dust, suggesting e-waste processing activities as potential sources of BFRs in the dust. Among the BFRs analyzed, BDE-209 and DBDPE were the most predominant compounds, implying intensive application of deca-BDE mixtures and alternative formulations.

Keywords: PBDEs, DBDPE, BTBPE, settled dust, waste processing.

* Corresponding author.

E-mail address: hoangquocanh1990@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5525>

Phân tích hàm lượng và đánh giá ô nhiễm các chất chống cháy brom hữu cơ (PBDEs, DBDPE và BTBPE) trong mẫu bụi lắng tại khu vực xử lý rác thải điện tử và phương tiện giao thông ở miền Bắc Việt Nam

Hoàng Quốc Anh^{1,*}, Trịnh Hải Minh¹, Phạm Đăng Minh¹, Từ Minh Nhật²,
Nguyễn Lê Hồng Minh¹, Từ Bình Minh¹, Shin Takahashi³

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

²Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội (USTH),
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Đại học Ehime, 3-5-7 Tarumi, Matsuyama, Ehime, Nhật Bản

Nhận ngày 28 tháng 12 năm 2022

Chỉnh sửa ngày 02 tháng 3 năm 2023; Chấp nhận đăng ngày 12 tháng 3 năm 2023

Tóm tắt: Polybrom diphenyl ete (PBDEs), decabromdiphenyl etan (DBDPE) và 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)etan (BTBPE) là các chất chống cháy brom hữu cơ (BFRs) điển hình, được sử dụng rộng rãi trong các vật liệu polyme và vật liệu dệt để đảm bảo các yêu cầu về an toàn phòng cháy. PBDEs (bao gồm các hỗn hợp thương mại penta-, octa- và deca-BDE) được liệt kê vào nhóm các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) của Công ước Stockholm, trong khi đó DBDPE và BTBPE được coi là những chất thay thế cho PBDEs. Trong nghiên cứu này, hàm lượng của các PBDEs (bao gồm các cấu tử là thành phần chính của hỗn hợp PBDEs thương mại: BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 197, 207, 209), DBDPE và BTBPE được phân tích đồng thời trong mẫu bụi lắng thu thập tại một số khu vực tái chế rác thải điện tử (e-waste) và phương tiện giao thông hết hạn sử dụng (ELV) ở miền Bắc Việt Nam. Mẫu bụi được chiết bằng phương pháp chiết siêu âm trực tiếp lần lượt với axeton và hỗn hợp axeton/hexan (1:1), mỗi lần chiết trong 10 phút. Dịch chiết mẫu bụi được xử lý bằng axit sunfuric đặc và silica gel hoạt hóa để loại bỏ các tạp chất. Các BFRs được phân tích trên hệ thống sắc ký khí khối phổ (GC/MS) với cột tách DB-5ht. Khối phổ kế được vận hành ở chế độ ion hóa âm bắt giữ điện tử (ECNI) và chế độ quan sát chọn lọc ion (SIM). Hàm lượng PBDEs, DBDPE và BTBPE dao động từ 77 đến 240000 (trung vị 6000), từ <20 đến 240000 (trung vị 5500), và từ <10 đến 9200 (trung vị 160) ng/g, tương ứng. Hàm lượng BFRs trong các mẫu bụi tại khu vực tái chế rác thải điện tử lớn hơn đáng kể so với mẫu bụi tại khu vực tháo dỡ ELV, cho thấy hoạt động tái chế e-waste là nguồn phát thải đáng kể BFRs trong bụi. Trong số các BFRs được phân tích, BDE-209 và DBDPE có hàm lượng cao nhất, phản ánh sự áp dụng rộng rãi của hỗn hợp deca-BDE thương mại và các công thức thay thế.

Từ khóa: PBDEs, DBDPE, BTBPE, bụi lắng, xử lý rác thải.

1. Mở đầu

Chất chống cháy (flame retardants, FRs) là các hóa chất được thêm vào vật liệu polyme và

được sử dụng trong các ngành sản xuất nhựa, dệt may, điện tử và nhiều ngành công nghiệp khác do chúng có khả năng ức chế hoặc làm chậm sự lan rộng của đám cháy [1]. Các FRs được chia thành 2 nhóm chính: các hợp chất vô cơ (ví dụ như các oxit của antimon, các hydroxit của nhôm và magie, các muối borat) và các hợp chất hữu cơ (ví dụ như photphat

* Tác giả liên hệ.

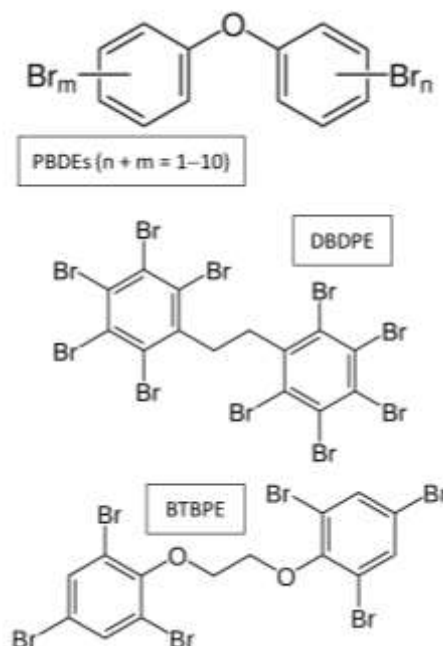
Địa chỉ email: hoanguocanh1990@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5525>

este; các hợp chất chứa clo, brom hoặc đồng thời clo và brom; các hợp chất chứa nitơ) [2].

Chất chống cháy brom hữu cơ (brominated flame retardants, BFRs) được sử dụng phổ biến nhất là polybrom diphenyl ete (PBDEs), hexabromcyclododecan (HBCD) và tetrabrombisphenol-A (TBBP-A). Trong giai đoạn 1970-2005 tổng lượng PBDEs được sản xuất trên toàn thế giới ước tính lên đến 1,3-1,5 triệu tấn [3]. Việc liệt kê PBDEs trong danh sách các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (persistent organic pollutants, POPs) cần phải loại bỏ theo Công ước Stockholm là tiền đề cho sự sản xuất và sử dụng của các chất BFRs thay thế, điển hình là decabromdiphenyl etan (DBDPE) và 1,2-bis(2,4,6-tribromphenoxy) etan (BTBPE) [4]. Công thức cấu tạo của PBDEs, DBDPE và BTBPE được trình bày trong Hình 1.

Trong nghiên cứu này, hàm lượng của các chất chống cháy brom hữu cơ cũ và mới, bao gồm PBDEs, DBDPE và BTBPE được phân tích đồng thời trong các mẫu bụi thu thập tại các khu vực tái chế rác thải điện tử và phương tiện giao thông hết hạn sử dụng ở miền Bắc Việt Nam. Mẫu bụi được chúng tôi lựa chọn để nghiên cứu vì những lý do chính sau đây: i) Mẫu bụi có thể dễ dàng thu thập, bảo quản và có sẵn ở mọi nơi; ii) Bụi có khả năng hấp phụ cao và là nguồn tiếp nhận nhiều nhóm chất hữu cơ khác nhau; và iii) Bụi được đánh giá là nguồn phơi nhiễm đáng kể các chất hữu cơ, điển hình là BFRs, ở con người. Mẫu bụi được chiết bằng kỹ thuật chiết siêu âm trực tiếp. Dịch chiết mẫu bụi được xử lý bằng axit sunfuric đặc và cột sắc ký chứa silica gel hoạt hóa để loại bỏ các tạp chất. Các BFRs được tách và phân tích trên hệ thống sắc ký khí khối phổ (GC/MS) với cột tách DB-5ht. Khối phổ kế được vận hành ở chế độ ion hóa âm bắt giữ điện tử (ECNI) và chế độ quan sát chọn lọc ion (SIM). Kết quả phân tích hàm lượng BFRs trong mẫu bụi sẽ cung cấp những thông tin cập nhật về sự tồn tại đồng thời của các BFRs đã bị cấm sử dụng (PBDEs) và các BFRs thay thế, đang được sử dụng (DBDPE và BTBPE) liên quan đến các hoạt động tái chế rác thải ở Việt Nam.



Hình 1. Công thức cấu tạo của PBDEs, DBDPE và BTBPE.

2. Thục nghiệm

2.1. Thiết bị, hóa chất

Mẫu bụi được chiết bằng thiết bị chiết siêu âm trực tiếp VCX 130 (130 W, 20 kHz, Sonic và Materials, Inc., USA). PBDEs được phân tích trên hệ thống sắc ký khí khối phổ tứ cực GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Nhật Bản). Cột tách mao quản silica DB-5ht với pha tĩnh tương đương 5% phenyl 95% metyl polysiloxan (15 m × 0,25 mm × 0,10 μm, Agilent Technologies, USA) được sử dụng để tách các chất phân tích.

Dung dịch chuẩn (BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 197, 207, 209, DBDPE và BTBPE) và chất chuẩn đánh dấu đồng vị ¹³C₁₂-BDE-209 được cung cấp bởi Wellington Laboratories (Canada). Chất chuẩn đánh dấu flo bao gồm FBDE-99, 168, 183, 208 được cung cấp bởi AccuStandard (USA). Các chất chuẩn FBDE-99, FBDE-183, FBDE-208 và ¹³C₁₂-BDE-209 được sử dụng làm chất đồng hành của các chất phân tích (được thêm vào mẫu bụi trước khi chiết và dùng để tính toán

hàm lượng chất phân tích trong mẫu). Chất nội chuẩn FBDE-168 được thêm vào dung dịch mẫu trước khi phân tích trên hệ thống GC/MS để đánh giá độ thu hồi của các chất đồng hành.

Các dung môi và hóa chất tinh khiết phân tích bao gồm axeton, hexan, diclometan (DCM), nonan, natri sunfat khan, axit sunfuric 98% và silica gel được cung cấp bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Nhật Bản). Natri sunfat được nung ở 400 °C trong ít nhất 2 giờ. Silica gel được hoạt hóa ở 130 °C trong 3 giờ. Nước cất được sử dụng là nước cất 2 lần đã được chiết với hexan để loại bỏ các tạp chất hữu cơ.

2.2. Thu thập và chuẩn bị mẫu bụi

Các mẫu bụi được thu thập trong các xưởng tái chế rác thải điện tử tại thôn Bùi, xã Cẩm Xá, huyện Mỹ Hào, tỉnh Hưng Yên (n = 5, ký hiệu mẫu EW-1 đến EW-5) và các xưởng tháo dỡ phương tiện giao thông hết hạn sử dụng tại thôn Thuyền, xã Đình Tri, thành phố Bắc Giang, tỉnh Bắc Giang (n = 5, ký hiệu mẫu ELV-1 đến ELV-5) trong tháng 9/2019. Hình ảnh mô tả hoạt động tại các xưởng xử lý rác thải được thể hiện trong Hình 2.



Hình 2. Mô tả hoạt động xử lý rác thải điện tử (a) và phương tiện giao thông hết hạn sử dụng (b) tại khu vực nghiên cứu.

Các mẫu bụi được thu thập bằng phương pháp quét thủ công trên sàn và bề mặt đồ nội thất, vật dụng trong xưởng với chổi và xẻng hót không làm bằng vật liệu nhựa (ví dụ như chổi rom, chổi lông thú, bìa cứng) để hạn chế ảnh hưởng của các phụ gia có trong nhựa. Tại mỗi xưởng, một mẫu gộp đại diện được thu thập và chuyển vào phoi nhôm kích thước 30 × 30 cm (đã được tráng rửa bằng dung môi), gói kín và giữ trong túi polyetylen có khóa zip. Tại phòng thí nghiệm, mẫu bụi được rây qua sàng bằng thép không gỉ có khẩu độ 250 μm để loại bỏ các dị vật có kích thước lớn và đồng nhất và để thu được lượng bụi cỡ 1 g đủ cho bước phân tích định lượng. Mẫu bụi sau khi rây được chuyển vào chai thủy tinh (có nút nhám thủy tinh) và bảo quản ở nhiệt độ -20 °C đến khi phân tích.

2.3. Quy trình xử lý mẫu

Quy trình phân tích được tham khảo từ nghiên cứu trước đây của chúng tôi [5]. Khoảng 1 g mẫu được cân trong ống thủy tinh 50 mL và thêm chuẩn hỗn hợp chất đồng hành (FBDE-99, 183, 208 và ¹³C₁₂-BDE-209) và để cân bằng trong 30 phút trước khi chiết. Mẫu được chiết lần lượt với 10 mL axeton trong 10 phút, và 10 mL hỗn hợp axeton/hexan (1:1) trong 10 phút. Sau mỗi lần chiết, ống chứa mẫu được li tâm với tốc độ 3000 vòng/phút trong 10 phút để tách dịch chiết và bã rắn. Các phần dịch chiết được hút bằng pipet Pasteur và chuyển vào bình cầu 50 mL. Dịch chiết mẫu được cô quay chân không và chuyển vào 5 mL hexan trong ống thủy tinh 10 mL trước khi làm sạch.

Dịch chiết mẫu được trộn với 2 mL axit sunfuric 98% trên máy lắc xoay trong 1 phút, li tâm với tốc độ 3000 vòng/phút trong 10 phút và hút bỏ lớp axit phía dưới bằng pipet Pasteur. Quá trình xử lý mẫu với axit sunfuric được lặp lại thêm 2 lần đến khi lớp axit không còn màu. Dung dịch mẫu sau đó được trộn với 2 mL nước cất để loại bỏ lượng axit dư. Quá trình rửa mẫu với nước cũng được lặp lại thêm 2 lần. Cột sắc ký thủy tinh (dài 30 cm, đường kính trong 1 cm) được chuẩn bị với các lớp hóa chất lần lượt (từ dưới lên trên) như sau: bông thủy tinh, 1 g natri sunfat, 3 g silica gel hoạt hóa, 1 g natri sunfat. Cột được làm sạch bằng 20 mL hexan,

nap dịch chiết mẫu và rửa giải BFRs bằng 30 mL hỗn hợp dung môi DCM/hexan (1:3). Dịch rửa giải được thu vào bình cầu 100 mL và cô quay chân không đến 1 mL. Dịch chiết được chuyển sang ống cô đặc và cô dưới dòng khí nitơ, thêm chất nội chuẩn FBDE-168 và chuyển vào 100 μ L nonan. Dung dịch phân tích (1 μ L) được tiêm vào hệ thống GC/MS để tách và định lượng các BFRs.

2.4. Phân tích định lượng trên GC/MS

Các BFRs được phân tích trên hệ thống GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Nhật Bản) với detector khối phổ dạng tứ cực. Cột tách mao quản silica DB-5ht (15 m \times 0,25 mm \times 0,10 μ m; Agilent Technologies) được sử dụng để tách các BFRs. Khí mang heli có tốc độ dòng 1 mL/phút. Nhiệt độ công bơm mẫu, bộ phận ghép nối GC/MS và nguồn ion lần lượt là 260, 310 và 250 $^{\circ}$ C. Chương trình nhiệt độ của lò cột được cài đặt như sau: 135 $^{\circ}$ C (giữ 1 phút), tăng đến 215 $^{\circ}$ C (10 $^{\circ}$ C/phút), tăng đến 275 $^{\circ}$ C (5 $^{\circ}$ C/phút), tăng đến 295 $^{\circ}$ C (20 $^{\circ}$ C/phút, giữ 0,5 phút), tăng đến 310 $^{\circ}$ C (20 $^{\circ}$ C/phút, giữ 4 phút). Detector khối phổ được vận hành ở chế độ ion hóa âm bắt giữ điện tử (ECNI) sử dụng metan là khí phản ứng. Chế độ quan sát chọn lọc ion (SIM) được dùng để ghi nhận tín hiệu đo với các mảnh ion định lượng có m/z = 79,0/81,0 (Br^-), 158,8/160,8 (HBr_2^-), 406,6/408,6 ($\text{C}_6\text{HBr}_4\text{O}^-$), 486,5/488,5 ($\text{C}_6\text{Br}_5\text{O}^-$). Hàm lượng BFRs được tính theo phương pháp nội chuẩn.

2.5. Đảm bảo và kiểm soát chất lượng (QA/QC)

Mỗi lô mẫu thực tế được phân tích kèm với một mẫu trắng (được chuẩn bị từ natri sunfat khan) và một mẫu bụi thêm chuẩn (nền mẫu bụi đại diện được trộn từ khoảng 20 mẫu bụi thu thập ở Hà Nội và một số tỉnh miền Bắc năm 2016, sau đó được thêm lượng chất chuẩn BFRs với lượng tuyệt đối dao động từ 0,8 đến 16 ng/mẫu). Trong số các chất phân tích, có 3 chất được phát hiện trong mẫu trắng bao gồm: BDE-47 (0,050 \pm 0,030), BDE-207 (0,080 \pm 0,030) và BDE-209 (0,40 \pm 0,10) ng/mẫu. Hàm lượng của các PBDEs trong mẫu thực tế đã được hiệu chỉnh bằng cách trừ đi hàm lượng

của chúng phát hiện được trong mẫu trắng. Giới hạn phát hiện của các chất phân tích dao động từ 0,2 ng/g (BDE-28 và 100) đến 10 ng/g (BDE-209 và DBDPE). Độ thu hồi của BFRs trong mẫu thêm chuẩn dao động từ 70% đến 115%. Độ thu hồi của chất đồng hành trong các mẫu thực tế dao động từ 60% đến 125%. Độ lệch chuẩn của BFRs trong các mẫu thêm chuẩn phân tích lặp lại (n = 3) nhìn chung đều <20%.

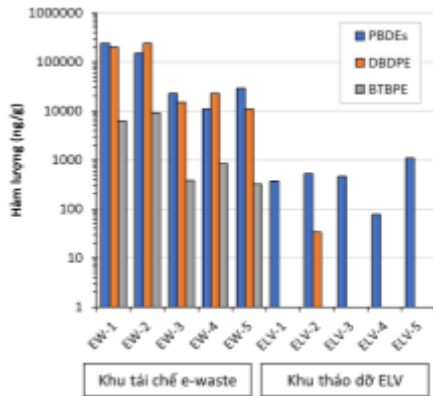
2.6. Đánh giá rủi ro

Liều lượng hấp thụ hàng ngày (DID, ng/kg/ngày) của các BFRs từ bụi được ước tính cho các công nhân tham gia hoạt động tái chế e-waste và tháo dỡ ELV theo công thức sau: $\text{DID} = C \times \text{IR} \times \text{TF} / \text{BW}$ [5-7]. Trong đó C là hàm lượng BFRs trong bụi (ng/g); IR là tốc độ hấp thụ bụi (0,05 g/ngày); TF là phần thời gian làm việc trong ngày (8 giờ/24 giờ); BW là trọng lượng cơ thể trung bình (60 kg). Liều lượng hấp thụ hàng ngày được so sánh với các liều lượng tham chiếu (RfD). Tốc độ hấp thụ bụi 0,05 g/ngày được tham khảo từ Sổ tay hệ số phơi nhiễm (Exposure Factors Handbook) của Cục Bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (US EPA) (EPA/600/R-17/384F). Liều lượng tham chiếu của các chất được đưa ra bởi Hệ thống thông tin rủi ro tích hợp (Integrated Risk Information System) của US EPA (<https://www.epa.gov/iris>).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hàm lượng BFRs trong mẫu bụi

BFRs được phát hiện trong tất cả các mẫu bụi tại 2 khu vực nghiên cứu với hàm lượng tổng dao động từ 77 đến 450000 (trung vị 18000) ng/g. Mức hàm lượng này nhìn chung cao hơn đáng kể so với giá trị đo được trong các mẫu bụi trong nhà ở khu vực đô thị tại Hà Nội (trung vị 440, khoảng 120-2400 ng/g) [6]. Các kết quả này cho thấy hoạt động tái chế và xử lý rác thải, đặc biệt là rác thải điện tử, là những nguồn phát thải đáng lưu ý của BFRs. Hàm lượng của tổng PBDEs, DBDPE và BTBPE trong các mẫu bụi tại khu vực tái chế e-waste và khu vực tháo dỡ phương tiện giao thông được trình bày trong Hình 3.



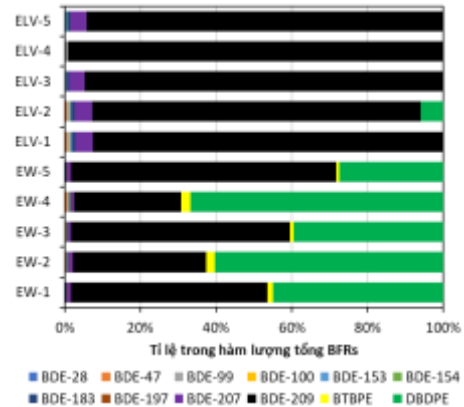
Hình 3. Hàm lượng PBDEs, DBDPE và BTBPE trong mẫu bụi tại khu tái chế rác thải điện tử (e-waste) và tháo dỡ phương tiện giao thông (ELV).

Hàm lượng PBDEs trong các mẫu bụi e-waste (trung vị 29000; khoảng 11000-240000 ng/g) cao hơn khoảng 10^2 đến 10^3 lần so với các mẫu bụi ELV (trung vị 460; khoảng 77-1100 ng/g). Hàm lượng của DBDPE trong các mẫu bụi e-waste nhìn chung tương đương với PBDEs (trung vị 23000; khoảng 11000-240000 ng/g). Trong các mẫu bụi tại khu vực tháo dỡ ELV, hàm lượng các BFRs mới tương đối thấp. BTBPE không được phát hiện trong bất kỳ mẫu bụi ELV nào (<5 ng/g) và DBDPE được tìm thấy trong 1 mẫu với hàm lượng 34 ng/g. Mức độ ô nhiễm PBDEs trong mẫu bụi e-waste của nghiên cứu này tương đương với khoảng hàm lượng đo được trong mẫu bụi lấy tại khu vực tái chế e-waste ở Qingyuan, tỉnh Quảng Đông, Trung Quốc (trung vị 30100; khoảng 9960-211000 ng/g) [7] và các xưởng tháo dỡ e-waste tại Canada (trung vị 120000; khoảng 24000-270000 ng/g) [8]. Hàm lượng DBDPE trong các mẫu bụi e-waste của nghiên cứu này cao hơn so với các mẫu bụi e-waste tại Trung Quốc (trung vị 2720; khoảng 669-15000 ng/g) [7] nhưng thấp hơn các mẫu tại Canada (trung vị 41000; khoảng 8000-390000 ng/g) [8]. Hàm lượng BTBPE trong đa số các mẫu bụi e-waste của nghiên cứu này (trung vị 830; khoảng 320-9200 ng/g) thấp hơn so với các mẫu tại Canada (trung vị 3500; khoảng 960-8900 ng/g) [8], tuy nhiên khoảng nồng độ BTBPE trong 2 nghiên cứu là tương đương. Như vậy, mức độ ô

nhiễm BFRs trong mẫu bụi e-waste của nghiên cứu này tương đối cao và nằm trong khoảng hàm lượng phát hiện trong lĩnh vực tương tự ở Trung Quốc và Canada.

3.2. Tỷ lệ của các BFRs trong mẫu bụi và đánh giá nguồn phát thải

Tỷ lệ các chất trong hàm lượng BFRs tổng của các mẫu bụi e-waste và ELV được thể hiện trong Hình 4. BDE-209 là chất chiếm tỷ lệ cao nhất ($71 \pm 26\%$), tiếp theo là DBDPE ($25 \pm 27\%$). Hai chất này chiếm tỷ lệ $96 \pm 2\%$ tổng hàm lượng BFRs trong các mẫu bụi. Trong số các PBDEs còn lại, các chất có tỷ lệ đáng chú ý là BDE-207 ($2,2 \pm 1,9\%$), BDE-183 ($0,51 \pm 0,35\%$) và BDE-99 ($0,36 \pm 0,31\%$). BTBPE chỉ chiếm tỷ lệ nhỏ trong hàm lượng BFRs tổng ($0,79 \pm 0,97\%$). Trong 2 nhóm mẫu e-waste và ELV, sự khác biệt rõ rệt nằm ở phần tỷ lệ của BFRs thay thế. DBDPE và BTBPE nhìn chung không phát hiện được trong các mẫu bụi ELV.



Hình 4. Tỷ lệ của PBDEs, DBDPE và BTBPE trong mẫu bụi tại khu tái chế rác thải điện tử (e-waste) và tháo dỡ phương tiện giao thông (ELV).

Tỷ lệ cao của BDE-209 và các chất liên quan (nona-BDE và DBDPE) trong mẫu bụi đã phản ánh sự áp dụng rộng rãi của hỗn hợp deca-BDE thương mại và các công thức thay thế deca-BDE (tiêu biểu là DBDPE) trong lĩnh vực sản xuất các thiết bị điện, điện tử. Nhiều vật liệu polyme khác nhau ứng dụng trong lĩnh vực này được bổ sung PBDEs và DBDPE để làm giảm khả năng bắt cháy, làm chậm cháy của các thiết bị điện, điện tử. Sự có mặt của các

đồng loại với số brom thấp hơn như BDE-183 và BDE-99 có thể liên quan đến 2 nguồn gốc: i) Sự áp dụng của các hỗn hợp octa-BDE (trong đó BDE-183 chiếm từ 13% đến 42%) và penta-BDE thương mại (trong đó BDE-99 chiếm từ 45% đến 49%) [9]; và ii) Sự phân hủy dưới tác dụng của nhiệt hoặc ánh sáng dẫn đến quá trình debrom hóa các PBDEs có phân tử khối lớn (đặc biệt là BDE-209) thành các PBDEs có phân tử khối thấp hơn [10]. Sự có mặt của BFRs trong bụi có thể được giải thích dựa trên 3 cơ chế: i) Sự bay hơi từ sản phẩm chứa BFRs và sau đó ngưng tụ lại trên hạt bụi; ii) Sự tiếp xúc và chuyển khối trực tiếp từ sản phẩm với bụi bám trên sản phẩm; iii) Sự mài mòn của sản phẩm và bổ sung những mảnh vụn vật liệu chứa BFRs vào bụi [11, 12]. Trong đó, cơ chế (iii) được cho là nguyên nhân chính dẫn đến sự ô nhiễm BFRs, đặc biệt là các chất có phân tử khối lớn, trong bụi tại khu vực tái chế rác thải, do các tác động cơ học trong quá trình tháo dỡ thiết bị điện, điện tử đã cung cấp một nguồn mảnh vụn vật liệu đáng kể có mặt trong thành phần của bụi.

3.3. Ước tính sự phơi nhiễm BFRs do nuốt phải bụi

Liều lượng hấp thụ hàng ngày của tổng BFRs trong bụi có giá trị từ 0,043 đến 180 ng/kg/ngày. Công nhân tại khu vực tái chế e-waste có liều lượng hấp thụ BFRs (13-190 ng/kg/ngày) cao hơn đáng kể so với công nhân tại khu vực tháo dỡ ELV (0,043-0,60 ng/kg/ngày). Liều lượng hấp thụ hàng ngày của một số chất cụ thể như BDE-47 (0,0003-0,24 ng/kg/ngày), BDE-99 (0,0003-0,26 ng/kg/ngày), BDE-153 (0,0003-0,13 ng/kg/ngày), BDE-209 (0,02-64 ng/kg/ngày) và DBDPE (0,01-67 ng/kg/ngày) đều thấp hơn đáng kể so với các liều lượng tham chiếu (RfD) tương ứng là 100, 100, 200, 7000 và 333333 ng/kg/ngày. Như vậy, sự phơi nhiễm bụi tại khu vực tái chế rác thải điện tử và phương tiện giao thông của nghiên cứu này không dẫn đến những rủi ro sức khỏe nghiêm trọng liên quan đến các BFRs.

Mặc dù phương pháp đánh giá phơi nhiễm BFRs qua con đường hấp thụ bụi nói trên đã được áp dụng rộng rãi trong nhiều nghiên cứu trước đây [5-7, 10], các số liệu về liều lượng và

rủi ro ước tính được đều có độ không chắc chắn nhất định. Thứ nhất, con người có thể phơi nhiễm bụi thông qua 3 con đường là ăn nuốt, hít thở và tiếp xúc qua da. Việc đánh giá phơi nhiễm bụi qua đường hô hấp và qua da là tương đối phức tạp. Thứ hai, nghiên cứu này chưa xét đến sự phơi nhiễm bụi từ không gian sinh hoạt (nhà ở). Mặt khác, mỗi BFRs đều có khả năng tiếp cận sinh học (bioaccessibility) khác nhau trong các bộ phận khác nhau của cơ thể. Đa số các nghiên cứu đều dựa trên giả thiết 100% lượng BFRs phơi nhiễm trên cơ thể đều có thể bị hấp thụ, dẫn đến những ước tính phơi nhiễm vượt quá mức độ thực tế. Vì vậy, cần tiến hành những nghiên cứu đánh giá rủi ro tổng thể và chi tiết hơn để có thể đưa ra các nhận định về tác động tiêu cực của BFRs trong bụi đến sức khỏe con người.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã cung cấp những thông tin đánh giá bước đầu về sự ô nhiễm BFRs, bao gồm PBDEs và các chất thay thế PBDEs là BTBPE (thay thế cho octa-BDE thương mại) và DBDPE (thay thế cho deca-BDE thương mại) trong mẫu bụi lắng liên quan đến hoạt động tái chế rác thải điện tử và tháo dỡ phương tiện giao thông ở miền Bắc Việt Nam. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng PBDEs, DBDPE và BTBPE cao hơn đáng kể ở các mẫu bụi e-waste, chứng tỏ các thiết bị điện tử là một nguồn phát thải đáng chú ý của các chất chống cháy nói chung, đặc biệt là deca-BDE thương mại và các chất thay thế. Mặc dù liều lượng hấp thụ hàng ngày của PBDEs, DBDPE và BTBPE từ bụi vẫn nằm trong giới hạn cho phép, các nghiên cứu tổng thể hơn về sự phơi nhiễm BFRs cần được thực hiện trong thời gian tới, bao gồm các nguồn phơi nhiễm khác như hít thở không khí, tiêu thụ thực phẩm và tiếp xúc với các sản phẩm có chứa BFRs.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số TN.22.06.

Tài liệu tham khảo

- [1] M. Sharkey, S. Harrad, M. A. E. Abdallah, D. S. Drage, H. Berresheim, Phasing-out of Legacy Brominated Flame Retardants: the UNEP Stockholm Convention and other Legislative Action Worldwide, *Environ. Int.*, Vol. 144, 2020, pp. 106041.
- [2] R. A. Mensah, V. Shanmugam, S. Narayanan, J. S. Renner, K. Babu, A Review of Sustainable and Environment-friendly Flame Retardants used in Plastics, *Polym. Test.*, Vol. 108, 2022, pp. 107511.
- [3] R. J. Law, A. Covaci, S. Harrad, D. Herzke, M. A. E. Abdallah, K. Fernie, L. M. L. Toms, H. Takigami, Levels and Trends of PBDEs and HBCDs in the Global Environment: Status at the End of 2012, *Environ. Int.*, Vol. 65, 2012, pp. 147-158.
- [4] A. Covaci, S. Harrad, M. A. E. Abdallah, N. Ali, R. J. Law, D. Herzke, C. A. de Wit, Novel Brominated Flame Retardants: A Review of Their Analysis, Environmental Fate and Behavior, *Environ. Int.*, Vol. 37, 2011, pp. 532-556.
- [5] H. Q. Anh, K. Tomioka, N. M. Tue, T. M. Tri, T. B. Minh, S. Takahashi, PBDEs and Novel Brominated Flame Retardants in Road Dust from Northern Vietnam: Levels, Congener Profiles, Emission Sources and Implications for Human Exposure, *Chemosphere*, Vol. 197, 2018, pp. 389-398.
- [6] M. T. T. Hoang, H. Q. Anh, K. Kadokami, H. T. Duong, H. M. Hoang, T. V. Nguyen, S. Takahashi, G. T. Le, H. T. Trinh, Contamination Status, Emission Sources, and Human Health Risk of Brominated Flame Retardants in Urban Indoor Dust from Hanoi, Vietnam: the Replacement of Legacy Polybrominated Diphenyl Ether Mixtures by Alternative Formulations, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Vol. 28, 2021, pp. 43885-43896.
- [7] C. T. He, X. B. Zheng, X. Yan, J. Zheng, M. H. Wang, X. Tan, L. Qiao, S. J. Chen, Z. Y. Yang, B. X. Mai, Organic Contaminants and Heavy Metals in Indoor Dust from E-waste Recycling, Rural, and Urban Areas in South China: Spatial Characteristics and Implications for Human Exposure, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, Vol. 140, 2017, pp. 109-115.
- [8] W. A. Stubbings, L. V. Nguyen, K. Romanak, L. Jantunen, L. Melymuk, V. Arrandale, M. L. Diamond, M. Venier, Flame Retardants and Plasticizers in a Canadian Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Dismantling Facility, *Sci. Total Environ.*, Vol. 675, 2019, pp. 594-603.
- [9] M. J. La Guardia, R. C. Hale, E. Harvey, Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, 2006, pp. 6247-6254.
- [10] A. Q. Hoang, T. M. Tran, M. B. Tu, S. Takahashi, Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor and Outdoor Dust from Southeast Asia: An Updated Review on Contamination Status, Human Exposure, and Future Perspectives, *Environ. Pollut.*, Vol. 272, 2021, pp. 116012.
- [11] H. Takigami, G. Suzuki, Y. Hirai, S. I. Sakai, Transfer of Brominated Flame Retardants from Components into dust Inside Television Cabinets, *Chemosphere*, Vol. 73, pp. 161-169.
- [12] T. F. Webster, S. Harrad, J. R. Millette, et al., Identifying Transfer Mechanisms and Sources of Decabromodiphenyl Ether (BDE 209) in Indoor Environments using Environmental Forensic Microscopy, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 43, pp. 3067-3072.