

INVESTIGATION ON POLLUTION STATUS OF DECABROMODIPHENYL ETHER AND DECABROMODIPHENYL ETHANE IN HANOI URBAN SETTLED DUST AND SEDIMENT SAMPLES

Hoang Quoc Anh¹, Nguyen Thi Thu Thuy^{2*}, Pham Van Tuan², Le Thi Mai Anh¹,
Pham Thi Ngoc Mai¹, Pham Dang Minh¹, Trinh Hai Minh¹

¹University of Science - Vietnam National University, Hanoi, ²TNU - University of Science

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	05/6/2023	Decabromodiphenyl ether (BDE-209) and decabromodiphenyl ethane (DBDPE) are brominated flame retardants (BFRs), but they have been considered as persistent toxic substances. Information about their occurrence in Vietnamese environment are still limited. In order to evaluate pollution status of these BFRs in both terrestrial and aquatic environments, in this study, concentrations of BDE-209 and DBDPE were measured in settled dust and sediment samples collected from urban areas of Hanoi by using gas chromatography/mass spectrometry method. BDE-209 and DBDPE were detected in all the samples with concentrations ranging from 0.68 to 53 and from 0.11 to 73 ng/g, respectively. Levels of these compounds were higher in road dust and river sediment samples than those in lake sediment samples. BDE-209 and DBDPE concentrations exhibited significant correlation (Spearman $\rho = 0.734$; $p < 0.05$), suggesting their similar environmental behavior and/or emission sources, and the role of DBDPE as replacement for legacy BFRs like BDE-209.
Revised:	03/7/2023	
Published:	04/7/2023	
KEYWORDS		
BDE-209		
DBDPE		
Settled dust		
Sediment		
Vietnam		

NGHIÊN CỨU TÌNH TRẠNG Ô NHIỄM CỦA DECABROMODIPHENYL ETHER VÀ DECABROMODIPHENYL ETHANE TRONG MẪU BỤI LẮNG VÀ TRẦM TÍCH Ở KHU VỰC ĐÔ THỊ HÀ NỘI

Hoàng Quốc Anh¹, Nguyễn Thị Thu Thúy^{2*}, Phạm Văn Tuấn², Lê Thị Mai Anh¹,
Phạm Thị Ngọc Mai¹, Phạm Đăng Minh¹, Trịnh Hải Minh¹

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐH Quốc gia Hà Nội, ²Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

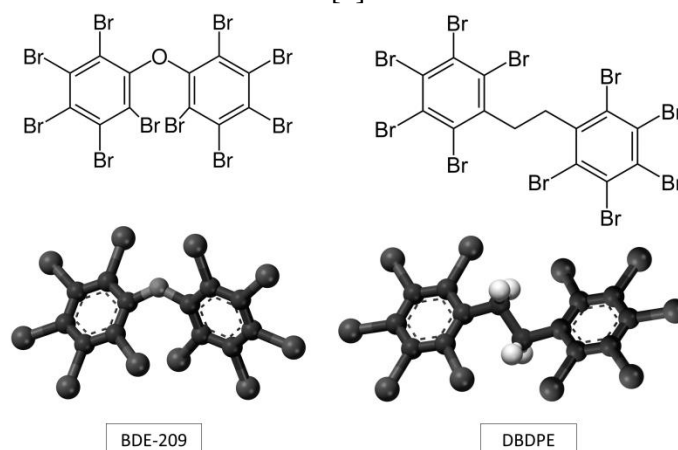
THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	05/6/2023	Decabromodiphenyl ether (BDE-209) và decabromodiphenyl ethane (DBDPE) là các chất chống cháy brom hữu cơ (BFRs), và cũng là các chất ô nhiễm bền vững. Thông tin về sự tồn tại đồng thời của hai chất này trong môi trường tại Việt Nam còn khá hạn chế. Nhằm đánh giá mức độ ô nhiễm của các BFRs này trong môi trường trên cạn và dưới nước, trong nghiên cứu này, hàm lượng BDE-209 và DBDPE được xác định trong mẫu bụi và trầm tích thu thập tại khu vực đô thị Hà Nội bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ. BDE-209 và DBDPE được phát hiện trong tất cả các mẫu, dao động từ 0,68 đến 53 và từ 0,11 đến 73 ng/g. Hàm lượng của 2 chất này trong mẫu bụi đường và mẫu trầm tích sông cao hơn so với các mẫu trầm tích hồ. BDE-209 và DBDPE trong các mẫu có sự tương quan rõ rệt (Spearman $\rho = 0,734$; $p < 0,05$), phản ánh sự tương đồng về phương thức tồn tại trong môi trường và/hoặc nguồn phát thải, cũng như vai trò của DBDPE là chất thay thế cho các dạng BFRs đã bị cấm như BDE-209.
Ngày hoàn thiện:	03/7/2023	
Ngày đăng:	04/7/2023	
TỪ KHÓA		
BDE-209		
DBDPE		
Bụi lắng		
Trầm tích		
Việt Nam		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.8071>

* Corresponding author. Email: thuyntt@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Nhằm hạn chế nguy cơ cháy nổ và các hậu quả của sự cố cháy nổ, nhiều chất chống cháy đã được bổ sung vào các loại vật liệu khác nhau dưới dạng liên kết hóa học với mạch polyme nền (chất phản ứng) hay được phối trộn với vật liệu mà không thông qua liên kết hóa học (chất phụ gia) [1]. Trong đó, các chất chống cháy phụ gia được cho là có nguy cơ cao giải phóng từ nguồn phát thải ra môi trường xung quanh [2]. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs, điển hình là decabromodiphenyl ether, BDE-209) và decabromodiphenyl ether (DBDPE) là các chất chống cháy brom hữu cơ (BFRs) được sản xuất với lượng lớn và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như điện và điện tử, dệt, vật liệu xây dựng, nội thất, giao thông vận tải, đồ gia dụng [3], [4]. PBDEs (với 3 hỗn hợp thương mại là penta-, octa- và deca-BDE) đã được liệt kê trong Công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs). PBDEs là các chất ô nhiễm phổ biến trong môi trường, có khả năng tích lũy sinh học cao và biểu hiện những tác động tiêu cực đến sức khỏe môi trường và con người [5]. Đặc biệt, trong các hỗn hợp thương mại PBDEs có thể tồn tại lượng vết các chất dioxins và furans chứa brom với độc tính cao hơn PBDEs [6]. Vì vậy, các hợp chất brom hữu cơ khác đã được giới thiệu làm chất thay thế cho PBDEs, điển hình là DBDPE [7]. Phân tử DBDPE gồm hai nhóm pentabromophenyl ($-C_6Br_5$) liên kết với nhóm ($-CH_2-CH_2-$) thay vì nhóm ($-O-$) như BDE-209 (Hình 1), giúp hạn chế sự hình thành không chủ định các hợp chất dioxins và furans chứa brom [7].



Hình 1. Công thức cấu tạo của BDE-209 và DBDPE

Tại Việt Nam, sự có mặt của PBDEs đã được phát hiện trong nhiều thành phần môi trường khác nhau như không khí [8], bụi [9], [10], đất [11], nước [12], trầm tích [13], sinh vật [14] và cơ thể con người [15]. Hàm lượng PBDEs trong các mẫu môi trường và sinh học ở Việt Nam nằm trong khoảng thấp và đặc trưng tích lũy của PBDEs cũng không có sự khác biệt đáng kể so với các nước khác [16]. Thông tin về sự ô nhiễm của DBDPE trong môi trường ở nước ta còn hạn chế. DBDPE được tìm thấy trong các mẫu bụi thu thập năm 2008 tại một số khu vực ở miền Bắc Việt Nam với hàm lượng 15–1600 ng/g, thấp hơn so với BDE-209 (22–7900 ng/g) [9]. Trong một nghiên cứu khác được thực hiện năm 2019 tại khu vực tái chế rác thải điện tử, hàm lượng DBDPE (5100–240 000 ng/g) đã cao tương đương so với BDE-209 (9700–230 000 ng/g), cho thấy xu hướng sử dụng DBDPE thay thế cho hỗn hợp deca-BDE thương mại [10]. Các nghiên cứu quan trắc đồng thời DBDPE và BDE-209 là rất cần thiết, giúp cung cấp thông tin đầy đủ về tình trạng ô nhiễm, xu hướng phân bố và biến đổi của tình trạng ô nhiễm các chất BFRs trong môi trường. Trong nghiên cứu này, hàm lượng của BDE-209 và DBDPE được phân tích đồng thời trong các mẫu bụi lắng trên mặt đường, mẫu trầm tích hồ và mẫu trầm tích sông lấy tại khu vực đô thị ở Hà Nội. Kết quả phân tích sẽ cung cấp những thông tin cập nhật về mức độ ô nhiễm và mối liên hệ giữa BDE-209 và DBDPE trong môi trường.

2. Phương pháp nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu được thu thập tại khu vực đô thị ở Hà Nội trong thời gian từ năm 2016 đến 2019. Thông tin về các mẫu nghiên cứu được trình bày trong Bảng 1. Các mẫu bụi đường được quét bằng dụng cụ không có thành phần nhựa (chổi quét bằng lông thú, xẻng hót bằng giấy bìa) trên mặt đường của 12 tuyến đường chính tại một số quận nội thành bao gồm Hoàn Kiếm, Hai Bà Trưng, Đống Đa, Thanh Xuân, Cầu Giấy và Long Biên. Mỗi mẫu bụi có khối lượng 200–300 g được chứa trong túi giấy và chuyển về phòng thí nghiệm cùng ngày thu thập. Tại phòng thí nghiệm, mẫu bụi được rây qua sàng có khẩu độ 0,1 mm để lấy pha hạt mịn cho phân tích. Mẫu trầm tích hồ ($n = 10$) được lấy tại 5 hồ bao gồm hồ Tây, hồ Thủ Lệ, hồ Bảy Mẫu, hồ Yên Sở và hồ Văn Quán sử dụng thiết bị lấy mẫu grab kiểu Birge-Ekman. Mẫu trầm tích sông ($n = 8$) được lấy tại 4 sông bao gồm sông Tô Lịch, sông Kim Ngưu, sông Lừ và sông Sét sử dụng thiết bị lấy mẫu grab kiểu Van Veen. Mẫu sau khi lấy từ đáy hồ và sông được chuyển vào hộp chứa bằng thép không gỉ và vận chuyển về phòng thí nghiệm cùng ngày thu thập. Mẫu trầm tích ướt được phơi khô trong không khí trong phòng tối đến khối lượng không đổi, nghiền nhỏ và rây qua sàng có khẩu độ 1 mm trước khi phân tích.

Bảng 1. Thông tin về các mẫu môi trường trong nghiên cứu này

Loại mẫu	Kí hiệu	Vị trí lấy mẫu	Tọa độ
Bụi đường ($n = 12$) Thu thập ngày 17/09/2016	TND	Đường Trần Nhật Duật	21°02'20" B, 105°51'07" Đ
	LTT	Phố Lê Thánh Tông	21°01'09" B, 105°51'31" Đ
	TKD	Đường Trần Khánh Dư	21°01'18" B, 105°51'41" Đ
	TKC	Đường Trần Khát Chân	21°00'31" B, 105°51'12" Đ
	KM	Phố Kim Mã	21°01'54" B, 105°49'24" Đ
	TDT	Phố Tôn Đức Thắng	21°01'46" B, 105°50'08" Đ
	NCT	Đường Nguyễn Chí Thanh	21°01'42" B, 105°48'44" Đ
	CG	Đường Cầu Giấy	21°02'00" B, 105°47'26" Đ
	PVD	Đường Phạm Văn Đồng	21°02'50" B, 105°46'52" Đ
	TDH	Đường Trần Duy Hưng	21°00'40" B, 105°48'00" Đ
	NT	Đường Nguyễn Trãi	21°00'08" B, 105°48'57" Đ
	NVC	Đường Nguyễn Văn Cừ	21°02'32" B, 105°52'14" Đ
Trầm tích hồ ($n = 10$) Thu thập ngày 19/06/2018	HT-1	Hồ Tây	21°04'19" B, 105°49'09" Đ
	HT-2	Hồ Tây	21°04'12" B, 105°48'50" Đ
	HTL-1	Hồ Thủ Lệ	21°01'48" B, 105°48'32" Đ
	HTL-2	Hồ Thủ Lệ	21°01'51" B, 105°48'37" Đ
	HBM-1	Hồ Bảy Mẫu	21°00'33" B, 105°50'41" Đ
	HBM-2	Hồ Bảy Mẫu	21°00'47" B, 105°50'41" Đ
	HYS-1	Hồ Yên Sở	20°57'42" B, 105°51'05" Đ
	HYS-2	Hồ Yên Sở	20°57'47" B, 105°51'08" Đ
	HVQ-1	Hồ Văn Quán	20°58'31" B, 105°47'33" Đ
	HVQ-2	Hồ Văn Quán	20°58'34" B, 105°47'31" Đ
Trầm tích sông ($n = 8$) Thu thập ngày 20/05/2019	STL-1	Sông Tô Lịch	21°02'45" B, 105°48'19" Đ
	STL-2	Sông Tô Lịch	20°57'47" B, 105°49'04" Đ
	SKN-1	Sông Kim Ngưu	21°00'11" B, 105°51'41" Đ
	SKN-2	Sông Kim Ngưu	20°58'57" B, 105°51'50" Đ
	SL-1	Sông Lừ	21°00'25" B, 105°49'56" Đ
	SL-2	Sông Lừ	20°58'25" B, 105°49'42" Đ
	SS-1	Sông Sét	20°59'36" B, 105°50'35" Đ
	SS-2	Sông Sét	20°58'28" B, 105°51'03" Đ

Mẫu bụi và mẫu trầm tích được phân tích tại phòng thí nghiệm của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội và Đại học Ehime, Nhật Bản. Khoảng 1,0000 g mẫu khô (bụi và trầm tích) được chuyển vào ống thủy tinh 50 mL. Sau khi thêm chất chuẩn đồng hành ($^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209), mẫu được chiết với thiết bị phát siêu âm VCX 130 (Sonic & Materials, Inc., USA)

với acetone và acetone/hexane (1:1, v/v). Dịch chiết được cô đặc, chuyển dung môi hexane và làm sạch với acid sulfuric đặc và cột sắc ký chứa silica gel hoạt hóa. BDE-209 và DBDPE được rửa giải với 30 mL hỗn hợp dichloromethane/hexane (1:3, v/v). Dịch rửa giải được cô đặc và thêm chất nội chuẩn FBDE-168 trước khi phân tích. BDE-209 và DBDPE được tách và phân tích trên hệ thống sắc ký khí khối phổ (GCMS-QP2010 Ultra; Shimadzu) sử dụng cột tách DB-5ht (15 m × 0,25 mm × 0,10 μm; Agilent Technologies) và khí mang helium (1 mL/phút). Detector MS được vận hành ở chế độ ion hóa âm (ECNI) và quan sát chọn lọc ion (SIM). Nhiệt độ cổng bơm mẫu, bộ phận ghép nối GC/MS và nguồn ion là 260, 310 và 250 °C. Chương trình nhiệt độ của lò cột như sau: 135 °C (1 phút), tăng đến 215 °C (10 °C/phút), tăng đến 275 °C (5 °C/phút), tăng đến 295 °C (20 °C/phút, 0,5 phút), và cuối cùng tăng đến 310 °C (20 °C/phút, 4 phút). Thời gian lưu và mảnh khối định lượng/định tính của 2 chất phân tích lần lượt là: BDE-209 (24,802 phút; m/z = 487/489), DBDPE (26,254 phút; m/z = 79/81). Hàm lượng BDE-209 và DBDPE trong mẫu được tính toán bằng phương pháp nội chuẩn theo đơn vị ng/g mẫu khô. Giới hạn phát hiện của BDE-209 và DBDPE lần lượt là 0,5 và 0,05 ng/g. Độ thu hồi của chất đồng hành trong các mẫu nằm trong khoảng từ 50% đến 130%, đáp ứng yêu cầu của phương pháp tiêu chuẩn US EPA 1614 (20% đến 200% cho ¹³C₁₂-BDE-209).

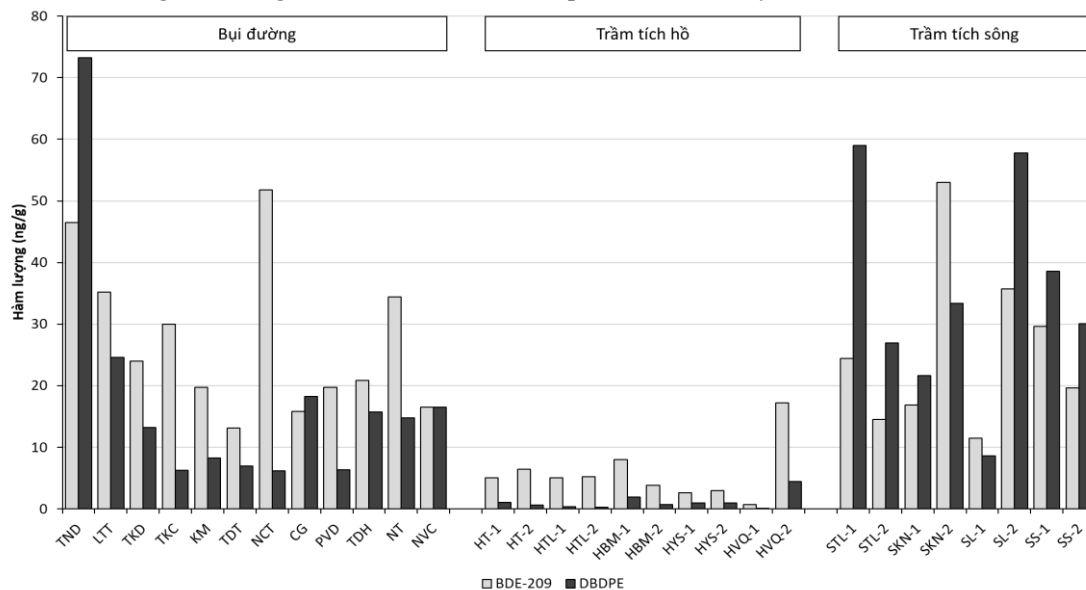
Liều lượng hấp thụ hàng ngày của BDE-209 và DBDPE (ng/kg/ngày) qua con đường hấp thụ bụi trên đường được ước tính theo công thức: $ID = C \times IR \times TF / BW$. Trong đó C là hàm lượng chất ô nhiễm trong bụi (ng/g), IR là tốc độ hấp thụ bụi (0,02 g/ngày), TF là phần thời gian di chuyển ngoài đường trong 1 ngày (2/24) và BW là trọng lượng cơ thể trung bình (60 kg). Giá trị ID ước tính được sẽ được so sánh với liều tham chiếu (RfD) của BDE-209 (7000 ng/kg/ngày theo US EPA; [17]) và của DBDPE (4 mg/kg/ngày theo US HHS; [18]). Đối với rủi ro sinh thái của BDE-209 trong trầm tích, các hàm lượng tìm thấy trong mẫu sẽ được so sánh với giá trị hướng dẫn của Bộ Môi trường và Biến đổi khí hậu Canada (federal environmental quality guideline FEQG = 19 ng/g mẫu khô, quy về 1% tổng carbon hữu cơ; [19]). Rủi ro sinh thái của DBDPE được đánh giá thông qua giá trị hàm lượng không có ảnh hưởng dự đoán (predicted no-effect concentration PNEC = 833 mg/kg) theo Bộ Môi trường và Biến đổi khí hậu Canada [20]. Tỷ lệ giữa giá trị ước tính/đo được (ID trong bụi hoặc hàm lượng trong trầm tích) so với giá trị tham chiếu (RfD, FEQG hoặc PNEC) nhỏ hơn 1 phản ánh mức độ rủi ro chấp nhận được (an toàn).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Hàm lượng BDE-209 và DBDPE trong mẫu bụi đường

BDE-209 và DBDPE được tìm thấy trong tất cả các mẫu bụi đường của nghiên cứu này, cho thấy sự có mặt phổ biến của chúng trong môi trường tại khu vực nghiên cứu (Hình 2). Hàm lượng BDE-209 dao động từ 13 đến 52 ng/g (trung bình 27 ng/g; trung vị 22 ng/g). Các mẫu có hàm lượng BDE-209 cao nhất được lấy tại 2 tuyến đường Nguyễn Chí Thanh (52 ng/g) và Trần Nhật Duật (46 ng/g). Mẫu có hàm lượng BDE-209 thấp nhất được lấy tại tuyến đường Tôn Đức Thắng (13 ng/g) và Cầu Giấy (16 ng/g). Hàm lượng DBDPE dao động từ 6,1 đến 73 ng/g (trung bình 17 ng/g; trung vị 14 ng/g). Mẫu có hàm lượng DBDPE cao nhất được lấy tại tuyến đường Trần Nhật Duật (73 ng/g), trong khi các mẫu còn lại có hàm lượng hợp chất này thấp hơn đáng kể (6,2 đến 25 ng/g). Hàm lượng DBDPE trong mẫu bụi đường TND là một giá trị ngoại biên (Grubb test: $p < 0,05$). Giá trị này có thể liên quan đến mật độ giao thông cao với đặc điểm có nhiều cửa hàng sửa chữa ô tô, xe gắn máy trên tuyến đường này, tuy nhiên các khảo sát tiếp theo cần được thực hiện để khẳng định nguồn phát thải của DBDPE ở khu vực này. Mặc dù khoảng hàm lượng của hai chất không có sự khác biệt lớn nhưng giá trị trung vị của hàm lượng BDE-209 lớn hơn so với DBDPE (Mann-Whitney U test: $p < 0,05$). Hàm lượng BDE-209 và DBDPE trong các mẫu bụi đường của nghiên cứu này nhìn chung thấp hơn so với các mẫu bụi trong nhà lấy tại cùng khu vực (BDE-209: trung vị 130, khoảng 29–360 ng/g; DBDPE: trung vị 180, khoảng 54–2200 ng/g) [21]. Phát hiện này cho thấy BDE-209 và DBDPE có nguồn gốc liên quan chủ yếu đến các sản

phẩm tiêu dùng trong nhà (ví dụ như thiết bị điện, điện tử, đồ gia dụng, nội thất, vật liệu xây dựng) hơn là các nguồn gốc bên ngoài. Điều này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đây về mối quan hệ giữa mức độ ô nhiễm BFRs ở môi trường trong nhà và ngoài đường [16]. Trong khi đó, hàm lượng BDE-209 đo được trong các mẫu đất tại Việt Nam lại ở mức tương đối thấp (0,08–1,5 ng/g) [11]. So sánh hàm lượng BFRs giữa mẫu bụi đường của nghiên cứu này và các mẫu đất của nghiên cứu [11] cho thấy bụi lắng trên mặt đường với kích thước hạt nhỏ và sự phân bố rộng rãi (đặc biệt ở các khu vực đô thị) có thể là đối tượng tích lũy BFRs nói riêng và các chất ô nhiễm hữu cơ nói chung mạnh hơn so với mẫu đất. Việc sử dụng mẫu bụi lắng làm đối tượng nghiên cứu cũng có những ưu điểm như dễ thu thập, chuẩn bị, xử lý và sẵn có ở mọi địa điểm.



Hình 2. Hàm lượng BDE-209 và DBDPE trong các mẫu bụi đường, trầm tích hồ và trầm tích sông tại khu vực đô thị Hà Nội

3.2. Hàm lượng BDE-209 và DBDPE trong mẫu trầm tích hồ

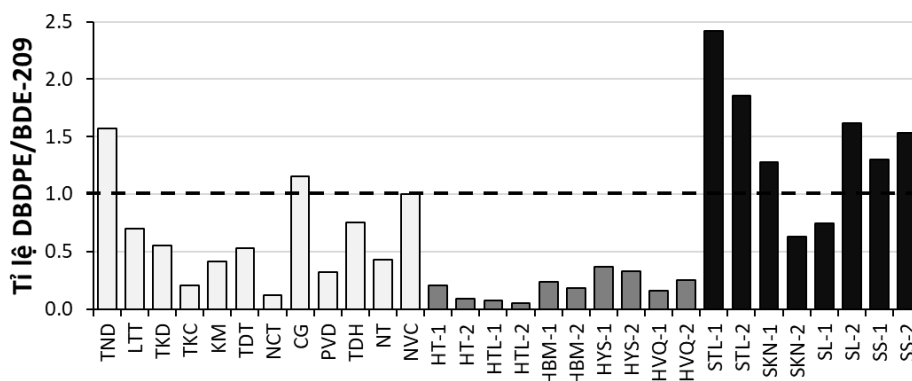
Tương tự như mẫu bụi đường, BDE-209 và DBDPE cũng được tìm thấy trong tất cả các mẫu trầm tích hồ của nghiên cứu này (Hình 2). Hàm lượng BDE-209 dao động từ 0,68 đến 17 ng/g (trung bình 5,7 ng/g; trung vị 5,0 ng/g). Mẫu có hàm lượng BDE-209 cao nhất và thấp nhất đều được lấy tại hồ Văn Quán. Hàm lượng BDE-209 trong mẫu trầm tích hồ Yên Sở (2,6–3,0 ng/g) thấp hơn so với các hồ trong khu vực nội thành như hồ Tây (5,0–6,4 ng/g), hồ Thủ Lệ (5,0–5,2 ng/g) và hồ Bảy Mẫu (3,8–8,0 ng/g). Hàm lượng DBDPE dao động từ 0,11 đến 4,4 ng/g (trung bình 1,1 ng/g; trung vị 0,83 ng/g). Mẫu có hàm lượng DBDPE cao nhất và thấp nhất cũng được lấy tại hồ Văn Quán. Hàm lượng DBDPE trong mẫu trầm tích hồ Thủ Lệ (0,28–0,38 ng/g) thấp hơn so với các hồ còn lại như hồ Tây (0,6–1,0 ng/g), hồ Bảy Mẫu (0,70–1,9 ng/g) và hồ Yên Sở (0,96–1,0 ng/g). Hàm lượng của BDE-209 lớn hơn đáng kể so với DBDPE (Mann-Whitney U test: $p < 0,05$). Hàm lượng BDE-209 trong các mẫu trầm tích hồ của nghiên cứu này (trung bình 4,5; khoảng 0,68 đến 17 ng/g) nằm ở mức thấp đến trung bình so với kết quả được báo cáo bởi các nghiên cứu trước đây cho mẫu trầm tích hồ tại Trung Quốc (Thái Hồ: khoảng hàm lượng 9,68–143 ng/g [22]) và Hàn Quốc (hồ Shihwa: trung bình 14,6 ng/g [23]). Hàm lượng DBDPE trong các mẫu của nghiên cứu này (trung bình 1,1; khoảng 0,11–4,4 ng/g) tương đương so với các giá trị được báo cáo tại Trung Quốc (hồ Baiyangdian: khoảng 1,10 – 5,29 ng/g [24]) và Hàn Quốc (hồ Shihwa: trung vị 0,71 ng/g [23]).

3.3. Hàm lượng BDE-209 và DBDPE trong mẫu trầm tích sông

BDE-209 và DBDPE cũng được tìm thấy trong tất cả các mẫu trầm tích sông của nghiên cứu này, góp phần khẳng định sự có mặt phổ biến của hai chất ô nhiễm này trong môi trường trên cạn và dưới nước tại khu vực đô thị ở Hà Nội (Hình 2). Hàm lượng BDE-209 dao động từ 11 đến 53 ng/g (trung bình 26 ng/g; trung vị 22 ng/g). Mẫu có hàm lượng BDE-209 cao nhất được lấy tại sông Kim Ngưu, trong khi mẫu có hàm lượng BDE-209 thấp nhất được lấy tại sông Lừ. Hàm lượng DBDPE dao động từ 8,6 đến 59 ng/g (trung bình 34 ng/g; trung vị 32 ng/g). Mẫu có hàm lượng DBDPE cao nhất được lấy ở sông Tô Lịch và mẫu có hàm lượng chất này thấp nhất cũng được lấy tại sông Lừ. Mặc dù hàm lượng trung bình và trung vị của DBDPE lớn hơn so với BDE-209, nhưng sự khác biệt của hàm lượng hai chất này trong các mẫu trầm tích sông không có ý nghĩa thống kê (Mann-Whitney U test: $p > 0,05$). Hàm lượng BDE-209 và DBDPE trong mẫu trầm tích sông tại khu vực đô thị ở Hà Nội thấp hơn đáng kể so với các mẫu trầm tích lấy tại khu vực tái chế rác thải điện tử ở Bùi Dâu, tỉnh Hưng Yên (BDE-209: 90–3300 ng/g; DBDPE: 3,0–680 ng/g) [13]. Khi BDE-209 và DBDPE được phát thải vào môi trường nước (chủ yếu từ nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp và nước chảy tràn trên bề mặt), với độ tan trong nước rất thấp và khả năng bay hơi kém, các chất này có xu hướng hấp phụ lên các hạt lơ lửng trong nước và lắng đọng xuống lớp trầm tích đáy [1].

3.4. So sánh hàm lượng và mối liên hệ giữa BDE-209 và DBDPE trong các loại mẫu

Hàm lượng BDE-209 trong mẫu bụi đường (27; 13–52 ng/g) và mẫu trầm tích sông (26; 11–53 ng/g) cao hơn đáng kể so với mẫu trầm tích hồ (5,7; 0,68–17 ng/g). Các kết quả này phản ánh bụi trên mặt đường (có kích thước hạt nhỏ và khả năng hấp phụ cao) và trầm tích sông (có thành phần cacbon hữu cơ) có thể tích lũy đặc trưng các chất hữu cơ kém phân cực như BDE-209 và DBDPE. Các thành phần môi trường này tiếp nhận BDE-209 và DBDPE từ các nguồn trực tiếp như phát thải từ môi trường trong nhà hoặc lắng đọng từ không khí (đối với bụi đường) và tiếp nhận nguồn nước thải sinh hoạt hay nước thải sản xuất (trầm tích sông). Sự có mặt của BDE-209 và DBDPE trong mẫu trầm tích hồ với mức nồng độ thấp hơn so với trầm tích sông có thể được giải thích bởi các hồ này tiếp nhận lượng nước thải ít hơn so với các sông. PBDEs được sản xuất và sử dụng sớm hơn so với DBDPE, khi các hỗn hợp PBDEs thương mại dần dần bị cấm sản xuất và sử dụng thì DBDPE được giới thiệu là chất thay thế [3], [7]. Trong môi trường, hàm lượng PBDEs có xu hướng giảm trong khi DBDPE có chiều hướng tăng trong vòng hai thập kỉ qua [1] – [3]. Tỷ lệ DBDPE so với BDE-209 có thể là một yếu tố để đánh giá chiều hướng biến đổi tương đối của 2 hợp chất này theo thời gian. Tỷ lệ DBDPE/BDE-209 trong các mẫu của nghiên cứu này được trình bày trong Hình 3.



Hình 3. Tỷ lệ DBDPE/BDE-209 trong các mẫu môi trường của nghiên cứu này

Tỷ lệ này cao nhất trong các mẫu trầm tích sông ($1,4 \pm 0,58$), tiếp theo là mẫu bụi đường ($0,65 \pm 0,42$) và thấp nhất trong các mẫu trầm tích hồ ($0,20 \pm 0,11$). Tỷ lệ này cho thấy trầm tích sông là môi trường tiếp nhận trực tiếp BDE-209 và DBDPE từ nước thải và phản ánh các nguồn phát thải

hiện tại. Mối liên hệ giữa BDE-209 và DBDPE còn được đánh giá bằng phương pháp phân tích tương quan. Toàn bộ tập số liệu BDE-209 và DBDPE được phân tích trên phần mềm thống kê Minitab[®] 19 cho hệ số tương quan Spearman $\rho = 0,734$ ($p < 0,05$), cho thấy sự tương quan giữa hai chất này là có ý nghĩa thống kê. Mối tương quan này có thể được giải thích bởi hai yếu tố chính: (1) BDE-209 và DBDPE có chung lĩnh vực ứng dụng và nguồn phát thải; (2) hai chất này có những tính chất lý hóa tương tự, dẫn đến hành vi và sự tồn tại của chúng trong môi trường có những điểm tương đồng [3], [7], [10], [21].

4. Kết luận

Hàm lượng BDE-209 và DBDPE được phân tích đồng thời trong các nền mẫu môi trường khác nhau thu thập tại khu vực đô thị ở Hà Nội. Hai chất này được tìm thấy trong tất cả các mẫu nghiên cứu với mức hàm lượng ở mức tương đối thấp hơn hoặc tương đương với các quốc gia khác trong khu vực và trên thế giới. Trong một số mẫu bụi trên mặt đường và nhiều mẫu trầm tích sông, hàm lượng DBDPE thậm chí cao vượt BDE-209. Các kết quả này góp phần khẳng định xu hướng sử dụng chất chống cháy DBDPE thay thế cho các hỗn hợp deca-BDE thương mại đã bị cấm sản xuất và sử dụng theo Công ước Stockholm. Phân tích tương quan cho thấy hàm lượng BDE-209 và DBDPE có mối liên hệ khá chặt chẽ với nhau do chúng có chung nguồn phát thải và/hoặc tính chất tương tự. Các nghiên cứu tổng thể về mức độ ô nhiễm, nguồn phát thải, hành vi và sự tồn tại trong môi trường, cùng với các tác động của các chất chống cháy brom hữu cơ, bao gồm cả các chất đã bị cấm và những chất thay thế cần tiếp tục được thực hiện ở Việt Nam, đặc biệt tại các khu vực thu gom, xử lý, tái chế rác thải và khu vực đô thị.

Lời cảm ơn

Hoàng Quốc Anh, VNU.2021.TTS.01, cảm ơn Quỹ Phát triển Đại học Quốc gia Hà Nội đã tài trợ cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] R.J. Law, A. Covaci, S. Harrad, D. Herzke, M.A.E. Abdallah, K. Fernie, L.M.L. Toms, and H. Takigami, "Levels and trends of PBDEs and HBCDs in the global environment: status at the end of 2012," *Environmental International*, vol. 65, pp. 147-158, 2012.
- [2] A. Basis and C. Samara, "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor and outdoor environments – A review on occurrence and human exposure," *Environmental Pollution*, vol. 169, pp. 217-229, 2012.
- [3] A. Covaci, S. Harrad, M.A.E. Abdallah, N. Ali, R.J. Law, D. Herzke, and C.A. de Wit, "Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behavior," *Environmental International*, vol. 37, pp. 532-556, 2011.
- [4] M.J. La Guardia, R.C. Hale, and E. Harvey, "Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures," *Environmental Science & Technology*, vol. 40, pp. 6247-6254, 2006.
- [5] P.O. Darnerud, G.S. Eriksen, T. Jóhannesson, P.B. Larsen, and M. Viluksela, "Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurrence, Dietary Exposure, and Toxicology," *Environmental Health Perspectives*, vol. 109, pp. 49-68, 2001.
- [6] N. Hanari, K. Kannan, T. Okazawa, P.R.S. Kodavanti, K.M. Aldous, and N. Yamashita, "Occurrence of Polybrominated Biphenyls, Polybrominated Dibenzo-p-dioxins, and Polybrominated Dibenzofurans as Impurities in Commercial Polybrominated Diphenyl Ether Mixtures," *Environmental Science & Technology*, vol. 40, pp. 4400-4405, 2006.
- [7] A. Kierkegaard, U. Sellström, and M.S. McLachlan, "Environmental analysis of higher brominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane," *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, pp. 364-375, 2009.
- [8] Q.A. Hoang, I. Watanabe, M.T. Nguyen, H.T. Le, H.V. Pham, K.C. Ngo, B.M. Tu, and S. Takahashi, "Polyurethane foam-based passive air sampling for simultaneous determination of POP- and PAH-related compounds: A case study in informal waste processing and urban areas, northern Vietnam," *Chemosphere*, vol. 247, 2020, Art. no. 125991.
- [9] M. T. Nguyen, S. Takahashi, G. Suzuki, T. Isobe, H.V. Pham, Y. Kobara, N. Seike, G. Zhang, A. Sudaryanto, and S. Tanabe, "Contamination of indoor dust and air by polychlorinated biphenyls and

- brominated flame retardants and relevance of non-dietary exposure in Vietnamese informal e-waste recycling sites," *Environmental International*, vol. 51, pp. 160-167, 2013.
- [10] Q.A. Hoang, R. Karyu, M.T. Nguyen, A. Goto, H.T. Le, H. Matsukami, G. Suzuki, S. Takahashi, H.V. Pham, and T. Kunisue, "Comprehensive characterization of halogenated flame retardants and organophosphate esters in settled dust from informal e-waste and end-of-life vehicle processing sites in Vietnam: occurrence, source estimation, and risk assessment," *Environmental Pollution*, vol. 310, 2022, Art. no. 119809.
- [11] W. Li, W.L. Ma, H. Jia, W. Hong, H.B. Moon, H. Nakata, N.H. Minh, R.K. Sinha, K.H. Chi, K. Kannan, E. Sverko, and Y.F. Li, "Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) In Surface Soils across Five Asian Countries: Levels, Spatial Distribution and Source Contribution," *Environmental Science & Technology*, vol. 50, pp. 12779-12788, 2016.
- [12] Q.A. Hoang, I. Watanabe, H.T. Le, M.T. Nguyen, T.N. Nguyen, H.V. Pham, B.M. Tu, and S. Takahashi, "Comprehensive Monitoring of More Than 1000 Organic Micro-pollutants in Drainage Water: Case Study in a Rural Village with End-of-Life Vehicle Processing Activities in Northern Vietnam," *Water Air Soil Pollut*, vol. 232, 2021, Art. no. 14.
- [13] H. Matsukami, G. Suzuki, M. Someya, N. Uchida, M.T. Nguyen, H.T. Le, H.V. Pham, S. Takahashi, S. Tanabe, and H. Takigami, "Concentrations of polybrominated diphenyl ethers and alternative flame retardants in surface soils and river sediments from an electronic waste-processing area in northern Vietnam, 2012–2014," *Chemosphere*, vol. 167, pp. 291-299, 2017.
- [14] Q.A. Hoang, D.N. Vu, M.T. Tran, M.H. Nguyen, T.N. Nguyen, T.N.M. Pham, H.A. Duong, H.M. Nguyen, A.T. Nguyen, and B.M. Tu, "Polybrominated diphenyl ethers in plastic products, indoor dust, sediment and fish from informal e-waste recycling sites in Vietnam: a comprehensive assessment of contamination, accumulation pattern, emissions, and human exposure," *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 39, pp. 935-954, 2017.
- [15] M.T. Nguyen, A. Sudaryanto, B.M. Tu, T. Isobe, S. Takahashi, H.V. Pham, and S. Tanabe, "Accumulation of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in breast milk from women living in Vietnamese e-waste recycling sites," *Science of The Total Environment*, vol. 408, pp. 2155-2162, 2010.
- [16] Q.A. Hoang, T.M. Tran, B.M. Tu, and S. Takahashi, "Polybrominated diphenyl ethers in indoor and outdoor dust from Southeast Asia: an updated review on contamination status, human exposure, and future perspectives," *Environmental Pollution*, vol. 272, 2021, Art. no. 116012.
- [17] US Environmental Protection Agency, "2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decabromodiphenyl ether (BDE-209)," 2008. [Online]. Available: https://iris.epa.gov/ChemicalLanding/&substance_nmbr=35. [Accessed April 29, 2023].
- [18] U.S. Department of Health and Human Services, "Nomination Summary for Decabromodiphenylethane (DBDPE) (N21017)," 2010. [Online]. Available: <https://ntp.niehs.nih.gov/static/getinvolved/nominate/summary/nm-n21017.html>. [Accessed April 29, 2023].
- [19] Environment Canada, "Federal Environmental Quality Guidelines: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)," 2013. [Online]. Available: <https://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&n=05DF7A37-1>. [Accessed April 29, 2023].
- [20] Health Canada, "Decabromodiphenyl ethane (DBDPE) - information sheet," 2019. [Online]. Available: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/chemical-substances/fact-sheets/chemicals-glance/decabromodiphenyl-ethane.html>. [Accessed April 29, 2023].
- [21] M.T.T. Hoang, A.Q. Hoang, K. Kadokami, H.T. Duong, H.M. Hoang, T.V. Nguyen, S. Takahashi, G.T. Le, and 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," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, pp. 43885-43896, 2021.
- [22] P. Zhou, K. Lin, X. Zhou, W. Zhang, K. Huang, L. Liu, J. Guo, and F. Xu, "Distribution of polybrominated diphenyl ethers in the surface sediments of the Taihu Lake, China," *Chemosphere*, vol. 28, pp. 1375-1382, 2012.
- [23] S. Lee, K. Ra, and H.B. Moon, "Severe contamination and time trends of legacy and novel halogenated flame retardants in multiple environmental media from Lake Shihwa, Korea: effectiveness of regulatory action," *Chemosphere*, vol. 279, 2021, Art. no. 130620.
- [24] G. Hu, Z. Xu, J. Dai, B. Mai, H. Cao, J. Wang, Z. Shi, and M. Xu, "Distribution of polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenylethane in surface sediments from Fuhe River and Baiyangdian Lake, North China," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 22, pp. 1833-1839, 2010.