

Tối ưu hóa quy trình phân tích polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) trong chất thải nhựa từ sản phẩm gia dụng

Trịnh Thị Thủy, Trịnh Thị Thắm*, Đỗ Văn Điệp, Nguyễn Quang Huy, Phạm Bá Việt Anh

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội, 41A đường Phú Diễn, phường Phú Diễn, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 19/7/2022; ngày gửi phản biện 22/7/2022; ngày nhận phản biện 15/8/2022; ngày chấp nhận đăng 18/8/2022

Tóm tắt:

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) là một trong những chất chậm cháy làm phụ gia trong nhiều sản phẩm gia dụng, trong đó có các sản phẩm từ nhựa. Nghiên cứu xác định sự tồn dư của PBDEs trong các sản phẩm nhựa gia dụng là một yêu cầu cần thiết để kiểm soát sự ảnh hưởng của chúng đến sức khỏe con người cũng như sự phát thải vào môi trường sau khi thải bỏ. Nghiên cứu này được thực hiện nhằm mục đích tối ưu hóa một số điều kiện xử lý mẫu nhựa để xác định PBDEs trong chất thải nhựa từ sản phẩm gia dụng. Kết quả nghiên cứu cung cấp giới hạn phát hiện (IDL) và giới hạn định lượng (IQL) của thiết bị nằm trong khoảng 4,19 đến 28,4 ppb và 14,0 đến 94,8 ppb. Đồng thời, giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng của phương pháp (MQL) thấp nhất là 2,20 và 7,35 ng/g (BDE 99), cao nhất là 24,1 và 80,3 ng/g (BDE 209), giá trị độ thu hồi đối với các mẫu môi trường thêm chuẩn ở các nồng độ khác nhau dao động từ 89,1 đến 104,5%. Kết quả nghiên cứu cho thấy, phương pháp chiết Soxhlet và chiết pha rắn (SPE) kết hợp với định lượng trên thiết bị GC/MS có thể áp dụng để xác định hàm lượng PBDEs trong mẫu nhựa thải.

Từ khóa: chất thải nhựa, polybrominated diphenyl ethers, quy trình phân tích.

Chỉ số phân loại: 2.7

1. Mở đầu

Nhựa được chế tạo đầu tiên trong cuộc Cách mạng công nghiệp 4.0 thông qua một giải thưởng nhằm tạo ra nguyên vật liệu mới thay thế cho các nguyên liệu truyền thống như gỗ, vải, sành động vật... Trong quá trình phát triển, các loại nhựa ra đời với những ưu điểm ngày càng nổi trội và có thể sử dụng trong rất nhiều loại sản phẩm, trở thành nguyên vật liệu chính trong nhiều lĩnh vực sản xuất và đời sống. Tuy nhiên, từ vật liệu được phát triển như là một giải pháp vô cùng hiệu quả nhằm giảm thiểu việc sử dụng nguồn tài nguyên thiên nhiên đang dần cạn kiệt, nhựa tổng hợp đã và đang trở thành một gánh nặng môi trường trên toàn cầu. Theo báo cáo của Tổ chức Hợp tác và Phát triển kinh tế (OECD), trong năm 2021, thế giới đã sử dụng 460 triệu tấn nhựa và thải ra khoảng 353 triệu tấn rác thải nhựa, chỉ có 9% rác thải nhựa được tái chế, 19% được tiêu hủy và gần 50% được chôn lấp [1].

Là một nước đang phát triển và hội nhập, các sản phẩm nhựa gia dụng tiện lợi cũng đang được ưa chuộng tại Việt Nam vì sự tiện dụng, rẻ tiền và mẫu mã phong phú. Theo số liệu thống kê từ Bộ Tài nguyên và Môi trường (TN&MT), mỗi năm có khoảng 1,8 triệu tấn rác thải nhựa thải vào môi trường, trong đó chỉ khoảng 27% được tái chế [2]. Như vậy, sức ép về ô nhiễm rác thải nhựa đến môi trường đã và đang là một vấn đề lớn không chỉ ở Việt Nam mà trên toàn thế giới.

PBDEs là dẫn xuất brom hóa của hydrocarbon mạch vòng với 209 đồng loại, được sản xuất và sử dụng rộng rãi từ những năm 1970 trong các ngành công nghiệp điện và điện tử, xây dựng, giao thông vận tải, dệt, sản xuất đồ gia dụng để làm chất chống

cháy cho polyme, đệm, vải... Các PBDEs có đặc điểm chung là dễ bay hơi nên chúng có thể phát tán từ nguồn phát thải (các sản phẩm công nghiệp có chứa PBDEs) ra môi trường tiếp nhận (môi trường không khí, bụi, đất, nước, trầm tích, sinh vật). Ngoài ra, các PBDEs có thể phát thải ra môi trường ngay cả khi các sản phẩm chứa chúng đang được sử dụng, đặc biệt là trong các hoạt động thải bỏ, tái chế, tiêu hủy các sản phẩm đã hết thời gian sử dụng [3].

Thực tế các PBDEs đã được chứng minh là có ảnh hưởng xấu đến các chức năng nội tiết trong cơ thể con người và vật nuôi trong nhà. Phơi nhiễm PBDEs có liên quan tới một loạt các vấn đề về sức khỏe như suy giảm trí nhớ, khả năng nhận thức, suy giảm hệ thống miễn dịch và nghi ngờ liên quan tới quá trình biến đổi gen, sinh sản và ung thư [4]. Do các tác động có hại của nhiều đồng loại PBDEs đối với hệ sinh thái và sức khỏe con người, năm 2009 Công ước Stockholm đã đưa một số đồng loại PBDEs có số nguyên tử brom cao (bao gồm các nhóm TetraBDEs, PentaBDEs, HexaBDEs, HeptaBDEs với số nguyên tử brom từ 4 đến 7) vào danh sách các chất POPs bị cấm sử dụng. Việt Nam là nước tham gia ký kết Công ước này từ rất sớm và đã ban hành các kế hoạch hành động để thực hiện các cam kết của Công ước Stockholm. Một trong những nhiệm vụ quan trọng trong quá trình thực hiện Công ước là cần kiểm kê, kiểm soát và đánh giá các hợp chất POPs từ nguồn thải đến môi trường. Tuy nhiên, nghiên cứu xác định các hợp chất POPs nói chung và PBDEs nói riêng trong các thành phần môi trường, nguyên - nhiên liệu và sản phẩm hàng hóa thường gặp nhiều khó khăn do hàm lượng nhỏ, quá trình xử lý mẫu phức tạp, đồng thời, cơ sở vật chất và trang thiết bị, nhân lực còn chưa đầy đủ [5].

*Tác giả liên hệ: Email: tttham@hunre.edu.vn

Optimisation of the analysis procedure of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in plastic waste from household products

Thi Thuy Trinh, Thi Tham Trinh*, Van Diep Do, Quang Huy Nguyen, Ba Viet Anh Pham

Hanoi University of Natural Resources and Environment,
41 A Phu Dien Street, Phu Dien Ward, North-Tu Liem District, Ha Noi, Vietnam

Received 19 July 2022; revised 15 August 2022; accepted 18 August 2022

Abstract:

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are one group of flame retardants used as additives in many household products, including plastic products. Determining the residues of PBDEs in household plastic products is required to control their effects on human health and leach into the environment after disposal. This study was conducted to optimise sample preparation conditions for analysing PBDEs in plastic waste from household products. The study results are given that the instrument detection and quantification limits (IDL and IQL) ranged from 4.19 to 28.4 ppb and 14.0 to 94.8 ppb, respectively. In addition, the method detection limit (MDL) and method quantification limit (MQL) were the lowest at 2.20 and 7.35 ng/g (BDE 99) and the highest at 24.1 and 80.3 ng/g (BDE 209), respectively, while the recovery values for spiking samples at different concentrations ranged from 89.1 to 104.5%. The results of the method validation can confirm that the soxhlet extraction and solid phase extraction (SPE) techniques combined with gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) equipment can be applied to determine the PBDEs in plastic waste samples.

Keywords: analytical procedure, plastic waste, polybrominated diphenyl ethers.

Classification number: 2.7

Những năm gần đây, nghiên cứu về PBDEs trong các thành phần môi trường, đặc biệt trong môi trường trầm tích đã được công bố với những dữ liệu về tồn lưu PBDEs ở khá nhiều khu vực của Việt Nam và trên thế giới. Tại Việt Nam, nhóm nghiên cứu của T.T. Tham và cs (2019) [6] đã công bố hàm lượng các PBDEs trong trầm tích mặt ven biển miền Trung với hàm lượng tổng PBDEs dao động trong khoảng 11,8÷311 ng/g, trong trầm tích tại làng nghề tái chế nhựa Minh Khai (Hưng Yên) với tổng hàm lượng dao động từ 6,03 đến 183 ng/g trọng lượng khô [7]. PBDEs trong bụi trong nhà tại các nhà máy dệt, sản xuất linh kiện điện tử, sản xuất hộp giấy... với hàm lượng trung bình là 279 ng/g (dao động 230÷300 ng/g) [8]. Đối với hàm lượng các PBDEs trong mẫu nhựa, đồ gia dụng, đồ chơi trẻ em, một vài công bố quốc tế đã đưa ra hàm lượng của PBDEs trong các mảnh nhựa và các sản phẩm nhựa [9]. Hàm lượng PBDEs được tìm thấy trong các mẫu nhựa được lấy tại vùng đất ngập nước của sông Dương Tử (Trung Quốc) với nồng độ cao nhất là 250,1 µg/g [9]. Ngoài ra, các PBDEs cũng được

phát hiện trong 53% của 111 mẫu thải nhựa trong các thiết bị điện và điện tử ở Belarus [10]. Tại Việt Nam, do quy trình phân tích PBDEs trong các mẫu nhựa, mẫu nguyên vật liệu và sản phẩm hàng hóa chưa được tiêu chuẩn hóa hoặc chưa có hướng dẫn kỹ thuật nên chưa có các số liệu công bố về hàm lượng PBDEs trong các đối tượng mẫu này.

Chính vì vậy, nghiên cứu này được thực hiện nhằm tối ưu hóa quy trình xử lý mẫu nhựa để xác định PBDEs trong chất thải nhựa gia dụng góp phần hình thành cơ sở khoa học và thực tiễn cho việc kiểm soát và đánh giá hàm lượng PBDEs trong các sản phẩm làm từ vật liệu nhựa.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hoá chất và thiết bị

Hóa chất chuẩn được sử dụng trong nghiên cứu này là hỗn hợp chuẩn PBDEs của Accustandard (M-16140CSM) gồm 8 cấu tử BDE 28, BDE 47, BDE 100, BDE 99, BDE 154, BDE 153, BDE 183 và BDE 209 có nồng độ 20 ppm, riêng BDE 209 có nồng độ 200 ppm. Từ dung dịch chuẩn gốc, nhóm nghiên cứu đã tiến hành pha loãng 20 lần bằng dung môi iso octan để thu được dung dịch làm việc. Các hóa chất sử dụng trong quá trình nghiên cứu gồm dung môi n - hexan, toluene, axeton, iso octan, silicagel, silicagel axit, axit H₂SO₄, alumium... đều là những hóa chất tinh khiết phân tích của Merck hoặc Tây Ban Nha.

Thiết bị sắc ký khí khối phổ sử dụng để phân tích định lượng các cấu tử PBDEs là GC/MS Agilent 7890A/5975C và cột chuyên dụng để xác định PBDE là Rtx - 1614, pha tĩnh poly (5% diphenyl, 95% dimethyl siloxan) kích thước 15 m × 0,25 mm × 0,10 µm.

2.2. Tối ưu quy trình xử lý mẫu

Để xây dựng quy trình xử lý mẫu nhựa nhằm xác định hàm lượng PBDEs, nhóm nghiên cứu đã tiến hành tham khảo các tài liệu đã công bố, hướng dẫn của US EPA 1614, công trình đã công bố của tác giả S.J. Chen và cs (2009) [10]. Một số điều kiện xử lý mẫu được khảo sát để lựa chọn điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý mẫu như sau:

Khảo sát thời gian chiết: Tiến hành khảo sát thời gian chiết mẫu với dung môi chiết lựa chọn là axeton:n-hexan (v:v, 1:1): Cân chính xác khoảng 1 g mẫu thật (VL03 - nhựa vỏ máy giặt) vào ống chứa mẫu của bộ chiết Soxhlet. Thêm 150 ml hỗn hợp dung môi axeton:n-hexan và tiến hành chiết với các khoảng thời gian khác nhau gồm: 8, 12 và 16 giờ. Mẫu sau khi chiết xong, dịch chiết được cô quay chân không về khoảng nhỏ hơn 5 ml. Cho từ từ khoảng 100 ml dung môi n-hexan vào bình cầu chứa dịch chiết để polyme hòa tan hoàn toàn, lọc dịch chiết qua phễu có chứa Na₂SO₄ vào bình cầu. Mẫu chiết sau khi được cô về nhỏ hơn 5 ml lần hai thì tiến hành rửa mẫu bằng axit H₂SO₄ 98%, làm sạch mẫu bằng cột silicagel đa lớp. Dung dịch rửa giải bằng n-hexan sẽ được cô đuổi dung môi bằng dòng khí N₂ đến nhỏ hơn 0,5 ml (thay thế dung môi iso octan). Chuyển toàn bộ mẫu vào vial thêm iso octan đến 0,5 ml. PBDEs trong dịch chiết cuối cùng được phân tích định lượng trên thiết bị GC/MS với các điều kiện định lượng đã được khảo sát và lựa chọn.

Khảo sát dung môi chiết: 2 hệ dung môi lựa chọn để khảo sát gồm hỗn hợp axeton: n-hexan (v:v, 1:1) và dung môi toluen. Quá trình khảo sát được thực hiện với 2 mẫu nhựa là VL01 (nhựa từ rổ rá) và VL02 (nhựa từ vỏ tivi). Các quá trình chiết và làm sạch được thực hiện tương tự như mô tả ở quá trình khảo sát thời gian chiết. Thể tích dung môi sử dụng cho hai loại dung môi là 150 ml, với thời gian chiết và điều kiện làm sạch, các điều kiện xử lý mẫu khác hoàn toàn giống nhau.

Khảo sát điều kiện làm sạch: Để khảo sát quá trình làm sạch sử dụng cột chiết pha rắn (SPE) với chất nhồi cột là silicagel đa lớp, nhóm nghiên cứu đã sử dụng hai loại cột chiết có kích thước khác nhau với tổng khối lượng chất hấp phụ pha rắn gồm aluminium, silicagel thường (3% nước), silicagel axit là 3 và 6 g. Với cột nhỏ (3 g chất hấp phụ), thể tích dung môi rửa giải n-hexan là 30 ml, trong khi cột SPE chứa 6 g chất hấp phụ sẽ được rửa giải chất cần phân tích bằng 40 ml n-hexan.

2.3. Thẩm định phương pháp

Sau khi lựa chọn được một số điều kiện tối ưu trong quá trình xử lý mẫu, nhóm nghiên cứu tiến hành các thí nghiệm nhằm thẩm định phương pháp phân tích, gồm xây dựng đường chuẩn, thí nghiệm xác định MDL và MQL, độ chụm và độ thu hồi, ước lượng độ không đảm bảo đo (ĐKĐBĐ) của phương pháp. Các giá trị tính toán được đánh giá dựa trên các yêu cầu của Hiệp hội các nhà hóa học phân tích chính thức (AOAC). Các mẫu thêm chuẩn được tạo thành bằng cách thêm chính xác lượng dung dịch chuẩn hỗn hợp PBDEs nồng độ 1 ppm và ống nghiệm đã chứa mẫu nhựa sạch. Mẫu được lắc bằng máy lắc rung Vortex và bảo quản qua đêm trong tủ lạnh ở nhiệt độ 2-5°C. Sau đó, mẫu được chiết theo quy trình đã tối ưu để xác định các thông số nhằm xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp.

2.4. Áp dụng quy trình để phân tích một số mẫu nhựa thải từ đồ gia dụng

11 mẫu nhựa thải được lấy tại các khu thu mua phế liệu ở Hà Nội và Hưng Yên. Các mẫu nhựa được lấy từ vỏ quạt điện (phần lồng quạt và đế quạt), vỏ phích nước, ấm điện, máy xay sinh tố và máy sấy tóc. Các mẫu sau khi lấy được rửa sạch bằng nước và để khô tự nhiên. Mẫu nhựa được nghiền nhỏ thành hạt có kích thước nhỏ hơn 0,5 mm bằng máy nghiền IKA MF10 basic. Các mẫu nhựa sẽ được chiết bằng phương pháp Soxhlet sử dụng dung môi phù hợp đã được lựa chọn, thời gian chiết tối ưu và các điều kiện làm sạch, làm giàu mẫu theo quy trình được xây dựng sau khi khảo sát một số điều kiện và thẩm định phương pháp. 8 cấu tử PBDEs chỉ thị (gồm BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183 và BDE 209) trong mẫu nhựa được định lượng trên thiết bị GC/MS sử dụng cột tách Rtx với pha tĩnh poly (5% diphenyl, 95% dimethyl siloxan) và kích thước 15 m × 0,25 mm × 0,10 μm. Chế độ phân tích định lượng không chia dòng và chọn lọc ion với các mảnh phổ đặc trưng và mảnh đối chứng tương ứng của từng cấu tử.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả xây dựng quy trình phân tích

Để phân tích định lượng PBDEs trên thiết bị GC/MS Agilent 7890A/5975C, độ ổn định của tín hiệu được đánh giá thông qua

độ lệch chuẩn tương đối của diện tích pic trên sắc đồ tổng ion của dung dịch chuẩn nồng độ 10 và 1000 ppb được phân tích lặp lại 3 lần. Kết quả là độ lệch chuẩn tương đối của diện tích pic sắc ký của các chất phân tích sau 3 lần bơm lặp lại dung dịch nồng độ 10 ppb nằm trong khoảng 1,58 đến 8,08%, ở mức nồng độ cao NS1000 (1000 ppb) thì khoảng giá trị RSD tương ứng là 5,53 đến 10,4%. So sánh với giới hạn cho phép của RSD ở mức nồng độ 10 ppb là 21% và 1000 ppb là 11% theo AOAC thì thiết bị GC/MS sử dụng để nghiên cứu cho tín hiệu phân tích khá ổn định.

IDL và IQL của thiết bị đối với từng cấu tử PBDEs được xác định theo tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu (S/N) của dung dịch chuẩn có nồng độ thấp nhất PBDEs - 10 ppb, còn đối với BDE 209 có nồng độ là 100 ppb. IDL của thiết bị đối với các cấu tử PBDEs nằm trong khoảng 4,19 đến 28,4 ppb; IQL tương ứng nằm trong khoảng 14,0 đến 94,8 ppb; BDE 47 là chất có giới hạn phát hiện thấp nhất và BDE 209 là chất có giới hạn phát hiện cao nhất. Từ các giá trị IDL và IQL tính toán được, nhóm nghiên cứu đã tiến hành lập được đường chuẩn cho các cấu tử PBDEs với khoảng nồng độ từ 10 đến 500 ppb (BDE 209 là từ 100 đến 5000 ppb). Các đường chuẩn đều cho hệ số tương quan hồi quy lớn hơn 0,99 và có thể sử dụng để định lượng các cấu tử PBDEs bằng phương pháp ngoại chuẩn.

Kết quả khảo sát thời gian chiết ở 8, 12 và 16 giờ cùng với việc sử dụng hai loại cột làm sạch (cột lớn - L và cột nhỏ - N) trong mẫu nhựa đã lấy được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả khảo sát thời gian và quá trình làm sạch.

Tên chất	Hàm lượng (ng/g)					
	VL03.1. 8 giờ-L	VL03.2. 8 giờ-N	VL03.3. 12 giờ-L	VL03.4. 12 giờ-N	VL03.5. 16 giờ-L	VL03.6. 16 giờ-N
BDE 28	-	-	-	-	-	-
BDE 47	-	-	-	-	-	-
BDE 100	-	-	-	-	-	-
BDE 99	6,18	-	8,35	4,64	19,0	14,4
BDE 154	-	-	-	-	-	-
BDE 153	7,54	4,27	7,11	-	16,03	13,20
BDE 183	-	-	-	4,95	35,1	31,4
BDE 209	-	-	14,5	11,0	62,9	47,6

“-”: không phát hiện.

Kết quả phân tích cho thấy, ở thời gian chiết là 8 giờ các phát hiện được ít cấu tử hơn so với các mẫu được chiết ở 12 và 16 giờ. Bên cạnh đó, các mẫu được chiết ở 16 giờ phát hiện được nhiều cấu tử nhất. Đối với thí nghiệm khảo sát quá trình làm sạch với 2 loại cột khác nhau cho thấy, cột kích thước lớn cùng với lượng hóa chất nhiều hơn, hàm lượng các cấu tử cao hơn so với mẫu được qua bằng cột có kích thước nhỏ hơn.

Để khảo sát dung môi sử dụng cho quá trình chiết, chúng tôi tiến hành phân tích lặp lại 3 lần mẫu môi trường VL01, VL02 với hai loại dung môi chiết khác nhau là hỗn hợp axeton:n-hexan (1:1 v/v) và dung môi toluen. Kết quả giá trị trung bình hàm lượng các PBDEs trong mẫu môi trường đối với mỗi loại dung môi chiết được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Kết quả khảo sát dung môi chiết.

Tên chất	Hàm lượng (ng/g)			
	Dung môi axeton:n-hexan		Dung môi toluen	
	VL01	VL02	VL01	VL02
BDE 28	-	-	-	-
BDE 47	-	10,4	-	-
BDE 100	-	-	-	-
BDE 99	14,0	13,8	43,7	26,0
BDE 154	-	-	-	312,3
BDE 153	-	-	-	-
BDE 183	-	-	55,2	72,1
BDE 209	-	-	124,8	145,0

“-”: không phát hiện.

Kết quả bảng 2 cho thấy, khi chiết với dung môi axeton:n-hexan số cấu tử PBDEs được phát hiện ít hơn so với khi chiết với toluen. Bên cạnh đó, với những cấu tử phát hiện được ở cả 2 loại dung môi chiết, thì hàm lượng chất trong mẫu được chiết bằng toluen cũng cao hơn so với hàm lượng chất trong mẫu được chiết bằng dung môi axeton:n-hexan. Trong quá trình khảo sát quá trình chiết mẫu bằng dung môi axeton:n-hexan nhận thấy, dịch chiết thu được sau khi chiết tương đối sạch. Trong khi đó, khi tiến hành chiết bằng dung môi toluen, dịch chiết thu được có màu của mẫu nhựa và dung môi thu hồi sau khi chiết gần như không thất thoát nhiều so với mẫu chiết bằng dung môi axeton:n-hexan. Các cấu tử PBDEs là những hợp chất mạch vòng ít phân cực nên cả toluene và hỗn hợp dung môi lựa chọn đều đáp ứng được yêu cầu về tính tương thích của độ tan. Tuy nhiên, hỗn hợp axeton và n-hexan là dung môi rẻ tiền và ít độc hơn nhưng lại có tính phân cực mạnh hơn. Trong khi đó, toluen là hidrocarbon mạch vòng, có tính tương đồng cao hơn với các PBDEs về mặt cấu trúc. Ngoài ra, nhiệt độ sôi của toluen cao hơn nên khi tiến hành chiết Soxhlet cần đun trên bếp điện (nhiệt độ 110°C) chứ không đun trên bếp cách thủy (60°C) với hỗn hợp dung môi. Kết quả thực nghiệm cũng đã chứng minh, hiệu quả chiết khi sử dụng dung môi toluen để chiết các hợp chất PBDEs là cao hơn so với hỗn hợp axeton:n-hexan (1:1, v/v). Các dung dịch chiết với dung môi toluen cũng kéo theo nhiều chất màu hữu cơ hơn nên quá trình làm sạch mẫu ở giai đoạn sau cũng yêu cầu nhiều công đoạn hơn so với dịch chiết bởi hỗn hợp dung môi.

Bên cạnh đó, khi so sánh với quy trình xử lý mẫu nhựa do H.Q. Anh và cs (2017) [11] đưa ra, quá trình chiết Soxhlet với dung môi toluen chỉ được thực hiện trong 12 giờ, nên nhóm nghiên cứu lựa chọn thời gian tối ưu cho chiết với toluen giống như thời gian với hỗn hợp dung môi axeton:n-hexan do hạn chế về mặt thời gian thực hiện khảo sát. Nhóm nghiên cứu tin tưởng rằng, hiệu suất chiết trong thời gian chiết 16 giờ sẽ tốt hơn và được chứng minh qua kết quả thẩm định phương pháp.

Từ các kết quả khảo sát, nhóm nghiên cứu cũng đưa ra quy trình xử lý mẫu nhựa để xác định PBDEs bằng phương pháp chiết Soxhlet với dung môi chiết là Toluene ở thời gian chiết là 16 h. Quá trình chiết này có dung môi chiết tương tự như quy trình được công bố của H.Q. Anh và cs (2017) [11] nhưng khác so với S.J. Chen và cs (2009) [10] (các tác giả sử dụng hỗn hợp dung môi axeton:n-hexan). Quá trình rửa giải sau khi hấp phụ trên cột đa lớp

sử dụng hoàn toàn n-hexan chứ không sử dụng hỗn hợp dung môi như nhóm nghiên cứu của Hoàng Quốc Anh (2014) [15] và US EPA 1614. Mục đích nhóm nghiên cứu tối ưu quy trình nhằm xây dựng được quy trình xử lý mẫu phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm với việc sử dụng các dung môi phù hợp và độ thu hồi cũng như độ chụm của phương pháp vẫn đạt các yêu cầu phân tích.

3.2. Kết quả thẩm định phương pháp phân tích

MDL và MQL của phương pháp được thực hiện trên nền mẫu nhựa thêm chuẩn ở khoảng nồng độ 10 ng/g với các BDE, riêng với BDE 209 là 100 ng/g. Mẫu nhựa dùng trong thí nghiệm MDL, MQL là mẫu nhựa đã được chiết Soxhlet nhiều lần bằng toluen và định lượng trên thiết bị GC/MS không còn sự xuất hiện của các cấu tử PBDEs (bảng 3).

Bảng 3. Kết quả xác định MDL và MQL của phương pháp.

Tên chất	Trung bình	SD (%)	MDL (ng/g)	R	MQL (ng/g)
BDE 28	10,2	0,784	2,35	4,33	7,84
BDE 47	9,99	0,804	2,41	4,14	8,04
BDE 100	10,3	0,796	2,39	4,30	7,96
BDE 99	9,96	0,735	2,20	4,52	7,35
BDE 154	10,0	0,772	2,32	4,34	7,72
BDE 153	10,4	0,849	2,55	4,09	8,49
BDE 183	10,5	0,811	2,43	4,32	8,11
BDE 209	105,6	8,04	24,1	4,38	80,3

Giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích PBDEs trong nhựa nằm trong khoảng 2,20-24,1 ng/g. Giới hạn định lượng của phương pháp nằm trong khoảng 7,35-80,3 ng/g. Kết quả MDL được đánh giá thông qua hệ số R, theo kết quả tính toán cho thấy hệ số R nằm trong khoảng 4<R<10 thỏa mãn theo yêu cầu của AOAC, do vậy các giá trị MDL, MQL đều đáng tin cậy.

Độ chụm của phương pháp được xác định thông qua độ lặp lại của phương pháp khi phân tích lặp lại 7 lần 3 mẫu môi trường khác nhau với kết quả thu được ở bảng 4.

Bảng 4. Kết quả đánh giá độ chụm của phương pháp.

Tên chất	Hàm lượng (ng/g)								
	VL01			VL03			VL04		
	Trung bình	SD (%)	RSD (%)	Trung bình	SD (%)	RSD (%)	Trung bình	SD (%)	RSD (%)
BDE 28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BDE 47	-	-	-	-	-	-	10,5	1,27	12,0
BDE 100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BDE 99	43,7	2,81	6,43	25,7	2,32	9,02	20,3	1,49	7,36
BDE 154	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BDE 153	-	-	-	319	25,9	8,13	327,2	8,54	2,61
BDE 183	55,2	5,38	9,76	64,2	4,61	7,18	-	-	-
BDE 209	16,2	2,15	13,3	138	10,9	7,89	178,7	6,66	3,72
ΣPBDEs	115,0			547,1			536,7		

Tiến hành phân tích lặp lại 3 lần mẫu môi trường (VL03) thêm chuẩn ở 3 mức nồng độ thấp, trung bình và cao lần lượt là 12,5, 50 và 250 ng/g. Kết quả độ thu hồi trên nền mẫu môi trường thêm chuẩn được thể hiện ở bảng 5.

Bảng 5. Kết quả đánh giá độ đúng của phương pháp.

Tên chất	Thêm chuẩn 12,5 ng/g		Thêm chuẩn 50 ng/g		Thêm chuẩn 250 ng/g	
	RSD (%)	R_{Tb} (%)	RSD (%)	R_{Tb} (%)	RSD (%)	R_{Tb} (%)
BDE 28	14,8	94,4	9,62	97,1	7,67	98,1
BDE 47	14,5	92,5	8,45	97,3	4,58	97,5
BDE 100	8,88	89,1	12,1	99,5	10,0	98,4
BDE 99	4,74	91,0	9,84	96,7	1,75	97,3
BDE 154	8,37	101,1	13,8	92,6	9,93	100,4
BDE 153	4,73	104,5	11,0	98,7	8,72	93,8
BDE 183	11,5	95,1	13,4	93,7	5,77	95,0
BDE 209	7,00	99,4	8,41	91,1	7,23	98,8

Kết quả tính toán cho thấy, độ thu hồi của mẫu thêm chuẩn mức nồng độ 12,5 ng/g dao động 89,1-104,5%, mẫu môi trường thêm chuẩn ở mức nồng độ 50 ng/g nằm trong khoảng 91,1-99,5% và mẫu môi trường thêm chuẩn ở mức nồng độ 250 ng/g có độ thu hồi nằm trong khoảng 93,8-100,4%. Các giá trị RSD (độ tái lập) nằm trong khoảng 4,58-14,8%. Theo quy định của AOAC [1], độ thu hồi ở mức nồng độ 10 ppb nằm trong khoảng 60-115%, giá trị RSD nhỏ hơn 21%; ở mức nồng độ 100 ppb thì độ thu hồi là 80-110% và RSD nhỏ hơn 15%. Như vậy, các kết quả thực nghiệm thu được hoàn toàn đáp ứng các yêu cầu của AOAC.

ĐKĐBĐ tổng hợp và mở rộng được tính từ các ĐKĐBĐ trong phòng thí nghiệm. ĐKĐBĐ này được ước lượng từ khả năng tái lập của mẫu chuẩn, mẫu môi trường và độ thu hồi thực nghiệm từ các mẫu thêm chuẩn. Kết quả tính toán độ ĐKĐBĐ tổng hợp và mở rộng của phương pháp được thể hiện ở bảng 6.

Bảng 6. ĐKĐBĐ tổng hợp và mở rộng của phương pháp.

Chất	U_c (%)	$U=2*U_c$ (%)
BDE 28	6,53	13,1
BDE 47	7,96	15,9
BDE 100	8,03	16,1
BDE 99	10,3	20,5
BDE 154	4,57	9,15
BDE 153	5,04	10,1
BDE 183	9,96	19,9
BDE 209	7,11	14,2

ĐKĐBĐ của phương pháp phân tích 8 cấu từ PBDEs trong mẫu nhựa dao động từ 10,1 đến 20,5%. Đây là kết quả tương đối phù hợp với việc phân tích hàm lượng vết của các chất nghiên cứu. Như vậy, kết quả nghiên cứu có thể được thể hiện dưới dạng $X_{mẫu} \pm U$.

3.3. Kết quả ứng dụng quy trình phân tích để xác định PBDEs trong mẫu nhựa

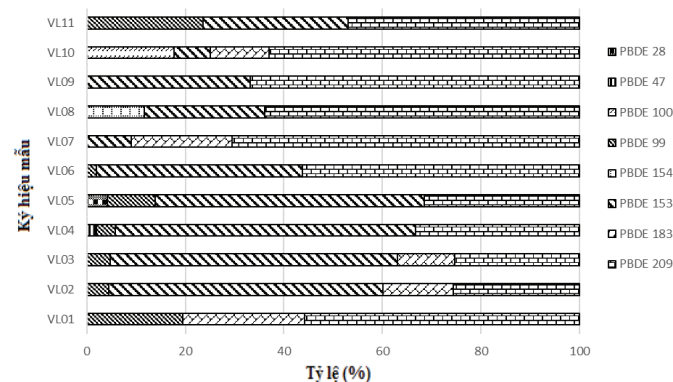
Ứng dụng quy trình phân tích đã được tối ưu và thẩm định tại phòng thí nghiệm, 11 mẫu nhựa thải từ các đồ gia dụng đã được phân tích và thu được kết quả ở bảng 7.

Bảng 7. Kết quả hàm lượng PBDEs trong mẫu nhựa gia dụng.

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng (ng/g)								
	BDE 28	BDE 47	BDE 100	BDE 99	BDE 154	BDE 153	BDE 183	BDE 209	Tổng PBDE
VL01	<MDL	<MDL	<MDL	43,7	<MDL	<MDL	55,2	124,8	223,6
VL02	<MDL	<MDL	<MDL	24,2	<MDL	302,6	78,1	139,0	543,9
VL03	<MDL	<MDL	<MDL	25,7	<MDL	319,0	64,2	138,2	547,1
VL04	<MDL	10,52	<MDL	20,2	<MDL	327,2	<MDL	178,7	536,6
VL05	11,64	<MDL	<MDL	26,9	<MDL	152,7	<MDL	87,65	278,9
VL06	<MDL	<MDL	<MDL	49,3	<MDL	1036,6	<MDL	1393	2479
VL07	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	11,7	26,3	91,1	129,1
VL08	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	268,9	562,3	<MDL	1474	2305
VL09	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	44,2	<MDL	89,1	133,4
VL10	<MDL	<MDL	26,43	<MDL	<MDL	11,2	17,91	94,2	149,7
VL11	<MDL	<MDL	<MDL	46,4	<MDL	57,5	<MDL	92,1	196,1

Hàm lượng tổng PBDEs trong mẫu nhựa dao động trong khoảng 129,1-2479 ng/g. Hàm lượng tổng PBDEs trong mẫu nhựa VL06 có hàm lượng cao nhất là 2479 ng/g, đây là mẫu nhựa được lấy từ chân của quạt. Theo kết quả khảo sát khi thu thập mẫu, chiếc quạt này đã được sản xuất và sử dụng rất lâu, với khoảng thời gian sản xuất cách đây khoảng 20 năm. Tổng hàm lượng PBDEs được phát hiện thấp nhất là mẫu nhựa VL07, đây là mẫu nhựa được lấy từ phích nước đã cũ. Khi so sánh thời gian sản xuất của 2 mẫu nhựa này, nhận thấy mẫu nhựa của quạt được sản xuất cách đây khoảng 20 năm có tổng hàm lượng PBDEs trong mẫu cao hơn so với mẫu nhựa được lấy từ phích chứa nước dự đoán được sản xuất trong thời gian gần đây. Đối với những mẫu nhựa khác được thu thập chủ yếu là những mẫu nhựa được sản xuất trong thời gian vài năm trở lại đây. So sánh kết quả phân tích tổng hàm lượng PBDEs trong mẫu nhựa theo quy định RoSH là 1000 ppm thì hàm lượng PBDEs trong các mẫu nhựa được phân tích đều thấp hơn rất nhiều so với giới hạn cho phép.

Tỷ lệ phần trăm về hàm lượng của từng chỉ tiêu PBDEs so với hàm lượng PBDEs tổng của các mẫu nhựa được thể hiện ở hình 1.

**Hình 1. Tỷ lệ phần trăm các cấu từ trong mẫu nhựa.**

Đồng loại PBDEs chủ yếu phát hiện được trong các mẫu nhựa là BDE 209, tỷ lệ đồng loại này có giá trị dao động trong khoảng 25,3-70,6% hàm lượng PBDEs tổng; tiếp sau đó là đến hàm lượng của BDE 153 chiếm tỷ lệ 0-60,97% trên tổng hàm lượng BDEs; các đồng loại còn lại chiếm tỷ lệ tương đối thấp. BDE 209 trong

các mẫu nhựa gia dụng này chiếm tỷ lệ cao là hoàn toàn phù hợp với lượng DecaPBDEs thương mại được sử dụng trên thị trường. Theo thống kê năm 2001, có đến 93,3% lượng PBDEs thương mại được tiêu thụ tại châu Á là DecaPBDEs [12].

Bảng 8 thể hiện kết quả nghiên cứu hàm lượng PBDEs trong nhựa được công bố bởi một số tác giả trên thế giới để so sánh với nghiên cứu này.

Bảng 8. Hàm lượng PBDEs trong mẫu nhựa tại một số khu vực trên thế giới.

Loại mẫu	Hàm lượng (ng/g)	Khu vực nghiên cứu	Tài liệu tham khảo
Nhựa gia dụng (n=11)	129,1-2.478,9 (Σ8PBDEs)	Hung Yên, Hà Nội	Nghiên cứu này
Nhựa của WEEE bao gồm: tivi, màn hình và máy in (n=12)	6,6-21.000 (Σ10PBDEs)	Belarus	T. Kukharchyk và cs (2020) [13]
Mảnh nhựa	ND-250.100 (Σ9PBDEs)	Cửa sông Dương Tử, Trung Quốc	H. Deng và cs (2021) [9]
Nhựa từ đồ chơi trẻ em mới và cũ (n=23)	560-3.035.840 (Σ8PBDEs)	Vương quốc Anh	O.T Fatunsin và cs (2020) [14]
Nhựa gia dụng (n=4)	1.730-55.790 (Σ8PBDEs)	Hung Yên, Hà Nội	Hoàng Quốc Anh (2014) [15]
Nhựa nguyên sinh (n=2)	20-60 (Σ8PBDEs)		

Kết quả phân tích hàm lượng PBDEs trong mẫu nhựa được so sánh với 3 nghiên cứu khác tại Belarus, Vương quốc Anh và Trung Quốc. Kết quả cho thấy, hàm lượng PBDEs trong mẫu nhựa tại nghiên cứu này cao hơn so với nghiên cứu của T. Kukharchyk và cs (2020) [13] đối với các mẫu nhựa từ ti vi, màn hình máy tính và máy in. Nhưng lại nhỏ hơn rất nhiều so với nghiên cứu đánh giá hàm lượng PBDEs trong mẫu mảnh nhựa và nhựa từ đồ chơi trẻ em. Bên cạnh đó, so sánh hàm lượng PBDEs trong nhựa thải điện tử tại nghiên cứu của Hoàng Quốc Anh (2014) [15], hàm lượng PBDEs trong các mẫu nhựa gia dụng tại nghiên cứu này thấp hơn rất nhiều.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, phương pháp chiết Soxhlet được sử dụng để chiết PBDEs trong các mẫu nhựa từ đồ gia dụng. Sau khi khảo sát thời gian chiết và dung môi chiết, nhóm nghiên cứu đã tối ưu được điều kiện chiết với dung môi toluen trong thời gian 16 giờ. Ngoài ra, dịch chiết sẽ được làm sạch với cột chiết pha rắn silicagel đa lớp (6 g) và rửa giải bằng dung môi n-hexan. Quy trình xử lý mẫu và phân tích PBDEs trong mẫu nhựa đã được thẩm định với các giá trị MDL và MQL thấp nhất là 2,20 và 7,35 ng/g đối với cấu tử BDE 99 và cao nhất là 24,1 và 80,3 ng/g đối với cấu tử BDE 209. Các kết quả đánh giá về độ lặp, độ tái lặp và độ thu hồi đều đạt các yêu cầu quy định về phương pháp phân tích định lượng hóa học của AOAC. Quy trình phân tích đã được áp dụng để xác định hàm lượng PBDEs trong một số mẫu nhựa thải từ các sản phẩm gia dụng như máy xay sinh tố, quạt máy, vỏ phích nước, ấm điện... Kết quả cho thấy, có sự tồn dư PBDEs (thành phần phụ gia của hợp chất chống cháy) trong các sản phẩm gia dụng với hàm lượng tương đối cao đặc biệt là BDE 153 và BDE 209. Như vậy, có thể thấy rằng, quy trình phân tích PBDEs có thể sử dụng để đánh giá hàm lượng PBDEs trong các sản phẩm nhựa đáp ứng yêu cầu về kiểm soát chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy trong sản phẩm hàng hóa theo quy định tại Điều 69,

Luật Bảo vệ Môi trường 2020. Tuy nhiên, cần phải áp dụng quy trình để phân tích nhiều đối tượng mẫu nhựa hơn, đồng thời có thể phân tích lặp lại nhiều mẫu cho một loại sản phẩm nhựa gia dụng để có những đánh giá về mức độ tồn dư khác nhau của PBDEs trong các sản phẩm nhựa gia dụng. Ngoài ra, trong quá trình áp dụng, sự cải tiến phương pháp hay tối ưu quy trình xử lý mẫu và thẩm định phương pháp vẫn nên được thực hiện một cách cẩn thận ở các phòng thí nghiệm khác nhau.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu xin cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ Bộ Tài nguyên và Môi trường với đề tài cấp Bộ mang mã số: TNMT.2021.01.22. Đồng thời, trân trọng cảm ơn cán bộ Phòng Thí nghiệm Môi trường, Khoa Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội đã tạo điều kiện để nhóm nghiên cứu hoàn thành quá trình thực nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Organization for Economic Cooperation and Development (2022), *Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options*, 201pp.
- [2] Ministry of Natural Resources and Environment (2020), *National Environmental Status Report, Special Domestic Solid Waste Management Topic 2019* (in Vietnamese).
- [3] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2004), *Public Health Statement Polybrominated Diphenyl Ethers*, 592pp.
- [4] US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2017), *Draft Toxicological Profile for Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)*, Public Health Service, Atlanta.
- [5] Ministry of Natural Resources and Environment (2015), *Overview Report on Implementation of The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants in Vietnam 2005-2015* (in Vietnamese).
- [6] T.T. Tham, H.Q. Anh, L.T. Trinh, et al. (2019), "Distributions and seasonal variations of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in surface sediment from coastal areas of central Vietnam", *Marine Pollution Bulletin*, **144**, pp.28-35, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.05.009.
- [7] T.T. Tham, N.T. Huong, B.T. Phuong, et al. (2018), "Evaluation distribution and accumulation levels of polybrominated diphenyl ether in the environment in recycling craft villages Minh Khai plastic, Nhu Quynh town, Hung Yen province", *Science Journal, National University Hanoi*, **34(2)**, pp.51-58, DOI: 10.25073/2588-1140/vnunst.4243 (in Vietnamese).
- [8] L.T. Tran, T.C. Kieu, H.M. Bui, et al. (2022), "Polybrominated diphenyl ethers in indoor dust from industrial factories, offices, and houses in northern Vietnam: Contamination characteristics and human exposure", *Environmental Geochemistry and Health*, **44**, pp.23752388, DOI: 10.1007/s10653-021-01026-6.
- [9] H. Deng, R. Li, B. Yan, et al. (2021), "PAEs and PBDEs in plastic fragments and wetland sediments in Yangtze estuary", *Journal of Hazardous Materials*, **409**, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124937.
- [10] S.J. Chen, Y.J. Ma, J. Wang, et al. (2009), "Brominated flame retardants in children's toys: Concentration, composition, and children's exposure and risk assessment", *Environmental Science Technology*, **43(11)**, pp.4200-4206, DOI: 10.1021/es9004834.
- [11] H.Q. Anh, V.D. Nam, T.M. Tri, et al. (2017), "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", *Environ. Geochem. Health*, **39**, pp.935-954, DOI: 10.1007/s10653-016-9865-6.
- [12] Bromine Science and Environmental Forum (2003), *Major Brominated Flame Retardants Volume Estimates*, 305pp.
- [13] T. Kukharchyk, P. Příbylová, V. Chernyukm (2020), "Polybrominated diphenyl ethers in plastic waste of electrical and electronic equipment: A case study in Belarus", *Environmental Science and Pollution Research*, **27**, pp.32116-32123, DOI: 10.1007/s11356-020-09670-8.
- [14] O.T. Fatunsin, T. Oluseyi, D. Drage, M.A.E. Abdallah (2020), "Children's exposure to hazardous brominated flame retardants in plastic toys", *Science of The Total Environment*, **720**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137623.
- [15] H.Q. Anh (2014), *Research on Analysis and Evaluation of Polybrom Content Diphenyl Ether in Plastic and Dust at some Electronic Waste Recycling Areas*, Master's thesis, School.