

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

-----



**HOÀNG THỊ TUỆ MINH**

**NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH  
CÁC CHẤT CHỐNG CHÁY CƠ BROM VÀ CƠ PHỐT PHO  
TRONG BỤI VÀ KHÔNG KHÍ TRONG NHÀ**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ NGÀNH HÓA PHÂN TÍCH**

**HÀ NỘI - 2023**

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

HOÀNG THỊ TUỆ MINH

NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH  
CÁC CHẤT CHỐNG CHÁY CƠ BROM VÀ CƠ PHỐT PHO  
TRONG BỤI VÀ KHÔNG KHÍ TRONG NHÀ

LUẬN ÁN TIẾN SĨ NGÀNH HÓA PHÂN TÍCH

Mã số: 9.44.01.18

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

1. GS. TS. Lê Trường Giang
2. TS. Trịnh Thu Hà

Hà Nội - 2023

**LỜI CAM ĐOAN**

*Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận án này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận án là trung thực, nếu sai tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.*

Hà Nội, ngày      tháng      năm 2023

**Nghiên cứu sinh**

**Hoàng Thị Tuệ Minh**

## LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới GS.TS. Lê Trường Giang và TS. Trịnh Thu Hà, những thầy cô đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và tạo mọi điều kiện thuận lợi cũng như luôn động viên và ủng hộ để em có thể hoàn thành tốt nhất luận án của mình.

Tôi xin chân thành cảm ơn đề tài “*Xây dựng bộ quy trình tiêu chuẩn xác định chất chống cháy trong môi trường, vật liệu chống cháy và đánh giá mức độ nguy hại đến sức khỏe con người*”, mã số: TĐPCCC.05/21-23” đã hỗ trợ kinh phí cho tôi thực hiện luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban lãnh đạo, Tập thể cán bộ Phòng Hóa sinh Môi trường - Viện Hóa học, Phòng Độc chất Môi trường - Viện Công nghệ Môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Bộ môn Kỹ thuật Môi trường - Khoa Hóa lý Kỹ thuật - Học viện Kỹ thuật Quân Sự đã tạo điều kiện về cơ sở vật chất, trang thiết bị nghiên cứu và giúp đỡ tôi hết sức nhiệt tình trong suốt quá trình thực nghiệm.

Tôi xin chân thành cảm ơn Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ, Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi và giúp đỡ tôi hoàn thành mọi thủ tục cần thiết trong quá trình làm nghiên cứu.

Tôi xin chân thành cảm ơn các nhà khoa học đã giúp đỡ, đóng góp nhiều ý kiến quý báu liên quan đến luận án cũng như đánh giá chất lượng luận án để bản luận án được hoàn thiện hơn.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc nhất đến những người thân yêu trong gia đình, đồng nghiệp và bạn bè đã luôn quan tâm, động viên khích lệ, ủng hộ và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

**Nghiên cứu sinh**

**Hoàng Thị Tuệ Minh**

## MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN.....	i
LỜI CẢM ƠN.....	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT .....	vi
DANH MỤC BẢNG .....	viii
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	viii
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	3
1.1. Giới thiệu về chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho .....	3
1.1.1. Giới thiệu về chất chống cháy cơ brom.....	3
1.1.2. Giới thiệu về chất chống cháy cơ phốt pho .....	7
1.2. Nguồn phát tán và sự phân bố các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong môi trường.....	12
1.3. Độc tính của các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho.....	16
1.3.1. Độc tính của các chất chống cháy cơ brom.....	16
1.3.2. Độc tính của các chất chống cháy cơ phốt pho .....	17
1.4. Sự phơi nhiễm của con người đối với chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho...19	
1.5. Phương pháp phân tích chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong bụi và không khí.....	21
1.5.1. Kỹ thuật lấy mẫu và bảo quản mẫu .....	21
1.5.2. Phương pháp xử lý mẫu trong phân tích chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho.....	23
1.5.3. Phương pháp phân tích các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho.....	28
1.6. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước .....	32
1.6.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới .....	32
1.6.2. Tình hình nghiên cứu trong nước .....	33
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....	36
2.1. Đối tượng nghiên cứu.....	36
2.2. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị.....	36
2.2.1. Hóa chất.....	36
2.2.2. Dụng cụ và thiết bị .....	39
2.3. Thu thập và bảo quản mẫu .....	40

2.3.1. Thu thập và bảo quản mẫu không khí trong nhà.....	40
2.3.2. Thu thập và bảo quản mẫu bụi trong nhà .....	41
2.4. Phương pháp nghiên cứu .....	42
2.4.1. Khảo sát các điều kiện định lượng PBDEs trên GC-MS .....	42
2.4.2. Khảo sát các điều kiện định lượng OPFRs trên GC-MS .....	43
2.4.3. Khảo sát phương pháp chiết tách đồng thời PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí .....	44
2.4.4. Khảo sát phương pháp chiết tách đồng thời PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi	51
2.4.5. Thẩm định phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà .....	54
2.4.6. Thẩm định phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà.....	57
2.4.7. Phân tích hàm lượng PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí và mẫu bụi trong nhà.....	59
2.4.8. Đánh giá rủi ro phơi nhiễm PBDEs và OPFRs trong không khí và bụi trong nhà qua các con đường phơi nhiễm .....	60
2.4.9. Phương pháp xử lý số liệu .....	62
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....	63
3.1. Kết quả khảo sát điều kiện phân tích PBDEs trên GC-MS.....	63
3.1.1. Điều kiện đo PBDEs trên GC-MS .....	63
3.1.2. Độ ổn định của tín hiệu phân tích PBDEs trên GC-MS .....	66
3.1.3. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của PBDEs trên GC-MS .....	677
3.1.4. Đường chuẩn của các PBDEs trên GC-MS .....	688
3.2. Kết quả khảo sát điều kiện phân tích OPFRs trên GC-MS .....	69
3.2.1. Điều kiện đo OPFRs trên GC-MS .....	69
3.2.2. Độ ổn định của tín hiệu phân tích OPFRs trên GC-MS.....	72
3.2.3. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của OPFRs trên GC-MS .....	73
3.2.4. Đường chuẩn của OPFRs trên GC-MS.....	74
3.3. Kết quả khảo sát phương pháp chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí ...	76
3.3.1. Kết quả khảo sát dung môi dùng để chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà.....	76
3.3.2. Kết quả khảo sát điều kiện phân tách và làm sạch dịch chiết trên cột chiết pha rắn .....	78
3.3.3. Quy trình phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà.....	80
3.4. Kết quả khảo sát phương pháp chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi.....	81

3.4.1. Kết quả khảo sát dung môi dùng để chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà .....	81
3.4.2. Quy trình phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà.....	83
3.5. Kết quả thẩm định phương pháp phân tích .....	84
3.5.1. Kết quả thẩm định phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu khí..	84
3.5.2. Kết quả thẩm định phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi..	92
3.6. PBDEs và OPFRs trong không khí trong nhà ở Hà Nội .....	100
3.6.1. Sự hiện diện và phân bố của PBDEs trong không khí trong nhà ở Hà Nội ....	100
3.6.2. Sự hiện diện và phân bố của OPFRs trong không khí trong nhà ở Hà Nội ....	104
3.7. PBDEs và OPFRs trong bụi trong nhà ở Hà Nội .....	108
3.7.1. Sự hiện diện và phân bố của PBDEs trong bụi trong nhà ở Hà Nội .....	108
3.7.2. Sự hiện diện và phân bố của OPFRs trong bụi trong nhà ở Hà Nội.....	112
3.8. Đánh giá rủi ro phơi nhiễm của PBDEs và OPFRs trong bụi và không khí trong nhà .....	117
3.8.1. Ước tính lượng phơi nhiễm hàng ngày và sự đóng góp của các con đường phơi nhiễm .....	117
3.8.2. Đánh giá rủi ro không gây ung thư .....	124
3.8.3. Đánh giá rủi ro gây ung thư .....	126
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	128
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN .....	130
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ.....	1301
TÀI LIỆU THAM KHẢO .....	1302

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

<b>Viết tắt</b>	<b>Tiếng Anh</b>	<b>Tiếng Việt</b>
Ace	Acetone	Axeton
AOAC	Association of Official Analytical Chemists	Hiệp hội các nhà hóa học phân tích chính thức
ASE	Accelerated Solvent Extraction	Chiết tăng tốc dung môi
BFR	Brominated flame retardant	Chất chống cháy brom
Bw	Body weight	Trọng lượng cơ thể
CH <sub>4</sub>	Methane	Metan
CPF	Cancer potency factor	Hệ số tiềm ẩn ung thư
DCM	Dichloromethane	Diclometan
ECD	Electron capture detector	Detector bắt giữ điện tử
EDI	Estimated daily intake	Lượng phơi nhiễm ước tính hàng ngày
ECNI	electron capture negative ionization	Ion hóa âm bắt điện tử
EI	Electron Ionization	Ion hóa điện tử
EPA	U.S. Environmental Protection Agency	Cơ quan Bảo vệ Môi trường Mỹ
EtAc	Ethyl acetate	Etyl axetat
GC-MS	Gas Chromatography/ Mass Spectrometry	Sắc ký khí khối phổ
Hex	Hexane	Hexan
HI	Hazard index	Chỉ số nguy hiểm
HQ	Hazard quotient	Thương số nguy hiểm
IS	Internal standard	Chất nội chuẩn
LCR	Lifetime cancer risk	Nguy cơ ung thư suốt đời
LC <sub>50</sub>	Lethal Concentration 50%	Nồng độ gây chết 50% động vật thí nghiệm
LD <sub>50</sub>	Lethal Dose 50%	Liều lượng gây chết 50% động vật thí nghiệm
NOEC	No Observed Effect Concentration	Nồng độ ảnh hưởng không quan sát được
NPD	Nitrogen Phosphorus Detector	Detector nitơ photpho
OPFR	Organophosphorus flame retardant	Chất chống cháy cơ photpho
PUF	Polyurethane foam	Bọt polyurethane
QFF	Quartz fiber filters	Màng lọc thạch anh
RSD	Relative standard deviation	Độ lệch chuẩn tương đối
WHO	World Health Organization	Tổ chức Y tế thế giới



PBDE	Polybrominated diphenyl ether
BDE-28	2,4,4'-tribromophenyl ether
BDE-47	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether
BDE-99	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether
BDE-100	2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl ether
BDE-196	2,2',3,3',4,4',5,6'-Octabromodiphenyl ether
BDE-197	2,2',3,3',4,4',6,6'-Octabromodiphenyl ether
BDE-203	2,2',3,4,4',5,5',6-Octabromodiphenyl ether
BDE-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromodiphenyl ether
BDE-207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonabromodiphenyl ether
BDE-209	Decabromodiphenyl ether
FBDE-99	6'-Fluoro-2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether
FBDE-154	3'-Fluoro-2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphenyl ether
FBDE-183	3-Fluoro-2,2',4,4',5,5',6-heptabromodiphenyl ether
FBDE-208	4'-Fluoro-2,2',3,3',4,5,5',6,6'-nonabromodiphenyl ether
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-209	Decabromodiphenyl [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ] ether
TnBP	Tributyl phosphate
TCEP	Tris(2-chloroethyl) phosphate
TCIPP	Tris(1-chloro-2-propyl) phosphate
TDCIPP	Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate
TBOEP	Tris(2-butoxyethyl) phosphate
TPhP	Triphenyl phosphate
DBPP	Dibutyl phenyl phosphate
EHDPP	2-ethylhexyl diphenyl phosphate
TEHP	Tris(2-ethylhexyl) phosphate
TOCP	Tri-o-cresyl phosphate
TMCP	Tri-m-cresyl phosphate
TPCP	Tri-p-cresyl phosphate
(Chú thích: Tên hóa chất trong luận án được viết theo tên tiếng Anh)	

**DANH MỤC BẢNG**

Bảng 1.1. Tên gọi, công thức cấu tạo và một số tính chất hóa lý của các PBDEs nghiên cứu.....	5
Bảng 1.2. Tên gọi, công thức phân tử và tính chất hóa lý của các OPFRs nghiên cứu .....	10
Bảng 1.3. Độc tính cấp tính của PBDEs trên một số loài động vật .....	17
Bảng 1.4. Độc tính cấp tính của OPFRs nghiên cứu trên một số loài.....	19
Bảng 1.5. Một số phương pháp xử lý mẫu bụi và khí trong phân tích PBDEs và OPFRs .....	25
Bảng 1.6. Các điều kiện tách và phân tích PBDEs và OPFRs trên thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS) .....	30
Bảng 2.1. Các dung dịch chuẩn làm việc của PBDEs.....	38
Bảng 2.2. Các dung dịch chuẩn làm việc của OPFRs.....	39
Bảng 2.3. Các mẫu không khí thêm chuẩn tại các mức nồng độ khác nhau.....	45
Bảng 2.4. Chương trình hệ ASE để chiết PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí .....	47
Bảng 2.5. Các mẫu bụi thêm chuẩn tại các mức nồng độ khác nhau.....	51
Bảng 2.6. Các thông số của quá trình chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi bằng phương pháp chiết siêu âm.....	54
Bảng 3.1. Điều kiện phân tích PBDEs trên thiết bị GC-MS.....	65
Bảng 3.2. Các mảnh ion khảo sát của PBDEs và các đồng vị đánh dấu.....	65
Bảng 3.3. Độ lệch chuẩn tương đối của diện tích pic PBDEs .....	66
Bảng 3.4. Giá trị LOD và LOQ của thiết bị đối với PBDEs.....	67
Bảng 3.5. Phương trình đường chuẩn của PBDEs nghiên cứu .....	69
Bảng 3.6. Điều kiện phân tích OPFRs trên thiết bị GC-MS .....	71
Bảng 3.7. Các mảnh ion khảo sát của các OPFRs và các đồng vị đánh dấu .....	72
Bảng 3.8. Độ lệch chuẩn tương đối của diện tích pic OPFRs.....	73
Bảng 3.9. Giá trị LOD và LOQ của thiết bị đối với các OPFRs.....	73
Bảng 3.10. Phương trình đường chuẩn của các OPFRs nghiên cứu .....	76
Bảng 3.11. Độ thu hồi của PBDEs trên cột florisil với các thể tích dung môi hexane rửa giải khác nhau .....	78
Bảng 3.12. Độ thu hồi của OPFRs trên cột florisil với các thể tích dung môi ethyl acetate rửa giải khác nhau .....	79

Bảng 3.13. Độ thu hồi của PBDEs trên cột silica gel axit 44% với các thể tích hỗn hợp Hex:DCM (1:1, v/v) rửa giải khác nhau .....	79
Bảng 3.14. Giá trị MDL và MQL của các PBDEs nghiên cứu trong phương pháp phân tích không khí trong nhà .....	85
Bảng 3.15. Giá trị MDL và MQL của các OPFRs nghiên cứu trong phương pháp phân tích không khí trong nhà .....	85
Bảng 3.16. Độ thu hồi của PBDEs trong mẫu không khí tại các mức nồng độ khác nhau .....	87
Bảng 3.17. Độ thu hồi của OPFRs trong mẫu không khí tại các mức nồng độ khác nhau .....	88
Bảng 3.18. Độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp phân tích PBDEs trong mẫu khí .....	89
Bảng 3.19. Độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp phân tích OPFRs trong mẫu khí .....	90
Bảng 3.20. Độ KĐBĐ của phương pháp phân tích PBDEs trong mẫu không khí ...	91
Bảng 3.21. Độ KĐBĐ của phương pháp phân tích OPFRs trong mẫu không khí ...	91
Bảng 3.22. Giá trị MDL và MQL của các PBDEs nghiên cứu trong phương pháp phân tích mẫu bụi trong nhà.....	92
Bảng 3.23. Giá trị MDL và MQL của các OPFRs nghiên cứu trong phương pháp phân tích mẫu bụi trong nhà.....	93
Bảng 3.24. Độ thu hồi của PBDEs trong mẫu bụi tại các mức nồng độ khác nhau....	94
Bảng 3.25. Độ thu hồi của OPFRs trong mẫu bụi tại các mức nồng độ khác nhau..	95
Bảng 3.26. Độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp phân tích PBDEs trong mẫu bụi .....	97
Bảng 3.27. Độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp phân tích OPFRs trong mẫu bụi .....	97
Bảng 3.28. Độ KĐBĐ của phương pháp phân tích PBDEs trong mẫu bụi .....	98
Bảng 3.29. Độ KĐBĐ của phương pháp phân tích OPFRs trong mẫu bụi .....	99
Bảng 3.30. Kết quả phân tích mẫu bụi chuẩn tham chiếu SRM 2585 .....	100
Bảng 3.31. Hàm lượng PBDEs trong các mẫu không khí trong nhà ở Hà Nội (ng/m <sup>3</sup> ) .....	101
Bảng 3.32. Hàm lượng OPFRs trong các mẫu không khí trong nhà ở Hà Nội (ng/m <sup>3</sup> ) .....	104
Bảng 3.33. Hàm lượng PBDEs trong các mẫu bụi trong nhà ở Hà Nội (ng/g) .....	108

Bảng 3.34. Thống kê mô tả hàm lượng OPFRs trong các mẫu bụi trong nhà ở Hà Nội .....	113
Bảng 3.35. Các thông số được sử dụng để ước tính sự phơi nhiễm PBDEs và OPFRs cho người lớn và trẻ nhỏ (US EPA, 2011) .....	118
Bảng 3.36. Lượng phơi nhiễm ước tính hàng ngày của PBDEs qua đường hô hấp, tiêu hóa và hấp thụ qua da ở trẻ em và người lớn .....	119
Bảng 3.37. Lượng phơi nhiễm ước tính hàng ngày của OPFRs qua đường hô hấp, tiêu hóa và hấp thụ qua da ở trẻ em và người lớn .....	121
Bảng 3.38. Các giá trị HQ và HI của PBDEs và OPFRs cho trẻ em và người lớn.	125
Bảng 3.39. Các giá trị LCR của PBDEs và OPFRs cho trẻ em và người lớn.....	127

## DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Công thức cấu tạo của PBDEs .....	3
Hình 1.2. Cấu trúc chung của các chất chống cháy cơ photpho .....	7
Hình 1.3. Công thức cấu tạo của các chất chống cháy cơ photpho trong nghiên cứu .....	9
Hình 1.4. Các con đường phát tán PBDEs và OPFRs vào môi trường .....	13
Hình 2.1. Bản đồ các vị trí lấy mẫu tại Hà Nội .....	41
Hình 2.2. Quy trình dự kiến chiết tách và làm sạch PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí .....	46
Hình 2.3. Sơ đồ thí nghiệm khảo sát thể tích dung môi rửa giải trên cột florisil .....	49
Hình 2.4. Sơ đồ thí nghiệm khảo sát thể tích hỗn hợp dung môi Hex:DCM (1:1) rửa giải trên cột silicagel axit .....	50
Hình 2.5. Quy trình dự kiến chiết tách và làm sạch PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi .....	52
Hình 3.1. Sắc ký đồ của dung dịch chuẩn PBDEs và các đồng vị đánh dấu .....	64
Hình 3.2. Đường chuẩn của PBDEs nghiên cứu .....	69
Hình 3.3. Sắc ký đồ của dung dịch chuẩn OPFRs và các đồng vị đánh dấu .....	71
Hình 3.4. Đường chuẩn của các OPFRs nghiên cứu .....	75
Hình 3.5. Hiệu suất của quá trình chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu khí .....	77
Hình 3.6. Quy trình phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà .....	80
Hình 3.7. Hiệu suất của quá trình chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi .....	82
Hình 3.8. Quy trình phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà .....	83
Hình 3.9. Hàm lượng PBDEs trong không khí trong nhà tại Hà Nội .....	101
Hình 3.10. Tỷ lệ phần trăm của PBDEs trong không khí trong nhà ở Hà Nội .....	102
Hình 3.11. Biểu đồ so sánh hàm lượng BDE-209 và $\Sigma$ PBDEs trong không khí trong nhà tại một số quốc gia trên thế giới .....	103
Hình 3.12. Hàm lượng OPFRs trong không khí trong nhà tại Hà Nội .....	105
Hình 3.13. Tỷ lệ phần trăm của các OPFRs trong không khí trong nhà ở Hà Nội .....	105
Hình 3.14. Biểu đồ so sánh hàm lượng OPFRs trong không khí trong nhà tại một số khu vực trên thế giới .....	107
Hình 3.15. Hàm lượng PBDEs trong bụi trong nhà tại Hà Nội .....	109
Hình 3.16. Tỷ lệ phần trăm của PBDEs trong bụi nhà ở Hà Nội .....	110

Hình 3.17. Biểu đồ so sánh hàm lượng BDE-209 và $\Sigma$ PBDEs trong bụi nhà với các nghiên cứu khác trên thế giới .....	111
Hình 3.18. Hàm lượng OPFRs trong bụi trong nhà tại Hà Nội .....	113
Hình 3.19. Tỷ lệ phần trăm của các OPFRs trong bụi nhà ở Hà Nội.....	114
Hình 3.20. Cấu hình thành phần của các OPFRs trong không khí và bụi trong nhà tại Hà Nội .....	115
Hình 3.21. Biểu đồ so sánh hàm lượng OPFRs trong bụi nhà tại một số quốc gia	116
Hình 3.22. Tỷ lệ đóng góp phơi nhiễm của PBDEs và OPFRs .....	123
Hình 3.23. Tỷ lệ đóng góp của các con đường phơi nhiễm .....	124
Hình 3.24. Giá trị HI của PBDEs và OPFRs cho người lớn và trẻ em .....	126

## MỞ ĐẦU

Chất chống cháy là một nhóm các hóa chất được sử dụng rộng rãi làm chất phụ gia trong các vật liệu để làm giảm khả năng bắt lửa và truyền lửa của vật liệu cũng như đáp ứng các tiêu chí và quy định về an toàn cháy nổ. Vật liệu được xử lý bằng chất chống cháy có thể để ngăn ngừa, trì hoãn sự phát triển của đám cháy hoặc ức chế khả năng lây lan của ngọn lửa cũng như chấm dứt sự truyền lửa khi nó bị tấn công bởi các nguồn lửa bên ngoài. Với những ưu điểm như vậy nên chất chống cháy được sử dụng rộng rãi trong các vật liệu và sản phẩm tiêu dùng khác nhau như dệt may, thiết bị điện và điện tử, đồ nội thất, nhựa, bọt polyurethane, vật liệu xây dựng, sơn và nội thất xe...[1, 2].

Trong nhiều thập kỷ qua, các chất chống cháy cơ brom (brominated flame retardants - BFRs) như polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) đã được sử dụng rất nhiều. Tuy nhiên, các hợp chất này bền, có khả năng tích lũy sinh học và độc tính cao nên việc sử dụng rộng rãi PBDEs đã dẫn đến sự gia tăng nhanh chóng các chất ô nhiễm này trong môi trường và gây ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người cũng như hệ sinh thái [3]. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng tiếp xúc với PBDEs có thể gây suy giảm hệ thống miễn dịch, rối loạn tuyến giáp, tiểu đường, ảnh hưởng thần kinh, rối loạn phát triển và có khả năng gây ung thư [4, 5]. Do đó, các hợp chất PBDEs đã bị hạn chế hoặc cấm sản xuất và sử dụng ở nhiều quốc gia [2, 6]. Điều này đã dẫn đến việc tăng cường sản xuất và sử dụng các chất chống cháy thay thế như các chất chống cháy cơ photpho (organophosphorus flame retardants - OPFRs) đã tăng nhanh trong những năm gần đây [1, 7]. Việc sử dụng OPFRs ngày càng tăng trong các sản phẩm tiêu dùng và xây dựng đã dẫn đến sự phát tán rộng rãi của chúng trong môi trường, gây nên sự phơi nhiễm cho động vật và con người. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng, các OPFRs cũng gây ra các ảnh hưởng tiêu cực đối với sinh vật dưới nước, động vật cũng như con người [1, 8]. Đặc biệt, các chất chống cháy cơ photpho có chứa clo trên thực tế có thể gây ra rủi ro sức khỏe tương đương với các chất chống cháy cơ brom [9, 10].

Hầu hết các chất chống cháy cơ brom và cơ photpho là các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi. Chúng chủ yếu được sử dụng làm chất phụ gia không liên kết hóa học với vật liệu, vì vậy chúng dễ dàng thoát ra khỏi sản phẩm và giải phóng vào môi trường xung

quanh qua quá trình bay hơi, mài mòn từ các sản phẩm và vật liệu chứa chất chống cháy trong quá trình sử dụng và thải bỏ [8, 11]. Trong cuộc sống hiện đại ngày nay, phần lớn các hoạt động của con người diễn ra trong nhà (theo nghiên cứu của Cục Bảo vệ Môi trường Mỹ, con người dùng khoảng 80-90% thời gian cho các hoạt động trong nhà), do đó chất lượng môi trường trong nhà là một yếu tố quan trọng, có ảnh hưởng rất lớn đến sức khỏe cũng như chất lượng cuộc sống con người [12, 13]. Nhiều nghiên cứu đã cho thấy tần suất và nồng độ cao của các PBDEs và OPFRs đã được phát hiện trong bụi và không khí trong nhà ở nhiều quốc gia và khu vực trên thế giới. Tại Việt Nam, việc nghiên cứu về chất lượng không khí, đặc biệt nhóm các hợp chất mới như các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong không khí còn hạn chế. Để xác định hàm lượng các hợp chất này trong môi trường, đặc biệt là môi trường không khí cần quá trình lấy mẫu, xử lý mẫu phức tạp cũng như thiết bị phân tích định lượng có độ nhạy cao. Do vậy, việc nghiên cứu quy trình phân tích nhằm quan trắc và đánh giá mức độ ô nhiễm của các nhóm chất PBDEs và OPFRs trong bụi và không khí trong nhà là hết sức cần thiết, từ đó đánh giá sự phơi nhiễm cũng như những rủi ro về sức khỏe con người khi tiếp xúc với các hợp chất này trong môi trường trong nhà.

Vì vậy, việc lựa chọn đề tài “*Nghiên cứu phân tích các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong bụi và không khí trong nhà*” là cần thiết, có tính khoa học và thực tiễn sâu sắc.

***Mục tiêu của luận án:***

- Nghiên cứu phát triển được phương pháp phân tích các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong bụi và không khí trong nhà trên thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS).
- Đánh giá được mức độ ô nhiễm và rủi ro phơi nhiễm các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong bụi và không khí trong nhà đối với sức khỏe con người thông qua con đường hô hấp, tiêu hóa và hấp thụ qua da cho trẻ em và người trưởng thành.



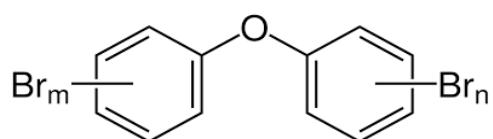
## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

### 1.1. Giới thiệu về chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho

#### 1.1.1. Giới thiệu về chất chống cháy cơ brom

Chất chống cháy cơ brom (Brominated flame retardants - BFRs) là các hợp chất brom hữu cơ có tác dụng ức chế hóa học đối với quá trình đốt cháy và có xu hướng giảm tính dễ cháy của các sản phẩm có chứa chúng. Các chất chống cháy cơ brom hoạt động như một chất hóa học can thiệp vào cơ chế chuỗi gốc tự do diễn ra ở pha khí trong quá trình cháy. Các gốc tự do  $\text{OH}^\bullet$  và  $\text{H}^\bullet$  năng lượng cao hình thành trong quá trình đốt cháy được thay thế bằng các gốc tự do  $\text{Br}^\bullet$  năng lượng thấp, ít hoạt động hơn. Điều này làm chậm tốc độ giải phóng năng lượng dẫn đến dập tắt ngọn lửa [2].

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) là đại diện chính cho chất chống cháy cơ brom, chúng được tạo ra bằng cách brom hóa diphenyl ether với công thức chung là  $\text{C}_{12}\text{H}_{10-(m+n)}\text{Br}_{m+n}\text{O}$ , có cấu tạo như sau [14]:



**Hình 1.1.** Công thức cấu tạo của PBDEs

PBDEs bao gồm 209 chất đồng loại, các sản phẩm thương mại thường là hỗn hợp của một số các chất đồng loại này. PBDEs được sử dụng dưới ba hỗn hợp thương mại chính: pentabromodiphenyl ether (Penta-BDE), octabromodiphenyl ether (Octa-BDE) và decabromodiphenyl ether (Deca-BDE). Trong đó, Deca-BDE là PBDEs được sử dụng rộng rãi nhất trên toàn cầu. PBDEs có trọng lượng phân tử cao, độ bền nhiệt cao, áp suất hơi thấp, có khả năng hòa tan trong nước thấp và rất ưa béo, do đó cho phép tích lũy sinh học đáng kể trong quần thể sinh vật và con người. Tính chất lý hóa cơ bản của PBDEs được trình bày ở bảng 1.1 [15, 16].

#### ❖ Sản xuất, sử dụng và tiêu thụ

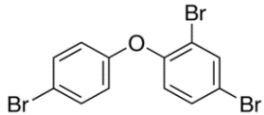
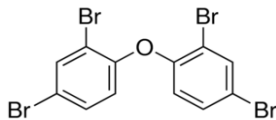
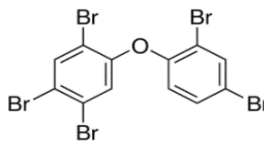
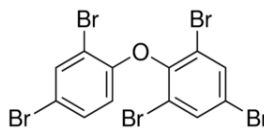
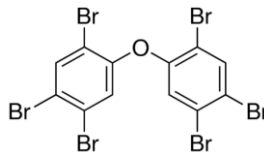
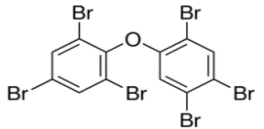
Các hợp chất PBDEs được coi là một nhóm quan trọng trong các hợp chất chống cháy, chúng được sản xuất với sản lượng lớn và được sử dụng rộng rãi trong nhiều sản phẩm hàng ngày, giúp cho các thiết bị vật dụng không dễ dàng bị cháy hoặc bị cháy chậm hơn trong hỏa hoạn. Hỗn hợp PBDEs thương mại được tạo ra ở ba độ brom hóa để tạo ra Deca-BDE, bao gồm 97-98% decabromodiphenyl ethers

(decaBDEs) và một lượng nhỏ nonabromodiphenyl ethers (nonaBDEs); Octa-BDE, bao gồm 10-12% hexabromodiphenyl ethers (hexaBDEs), 43-44% heptabromodiphenyl ethers (heptaBDEs) và 31-35% octabromodiphenyl ethers (octaBDEs); và Penta-BDE, bao gồm 50-62% pentabromodiphenyl ethers (pentaBDEs) và 24-38% tetrabromodiphenyl ethers (tetraBDEs) [17]. Thành phần cụ thể của các sản phẩm chống cháy PBDEs thương mại được thể hiện ở phụ lục 1.

Bắt đầu từ những năm 1970, PBDEs đã được thêm vào các sản phẩm tiêu dùng, bao gồm đồ nội thất, sản phẩm dành cho trẻ em và đồ điện tử. PBDEs được sử dụng rộng rãi làm chất chống cháy trong các polyme khác nhau như trong polystyrene, polyolefin, polyester và polyurethane foam; trong hàng dệt may, vật liệu xây dựng và đặc biệt là trong các thiết bị điện và điện tử như máy tính, tivi, điện thoại cũng như trong các thiết bị điện nhà bếp. Nhu cầu toàn cầu về PBDEs đã tăng lên nhanh chóng kể từ những năm 1970. Năm 1992, sản lượng PBDEs toàn cầu là khoảng 40.000 tấn, nhưng vào năm 2001, con số này đã tăng lên khoảng 67.000 tấn, trong đó công thức deca-BDE chiếm 83% [18]. Tại Việt Nam, theo số liệu kiểm kê năm 2006 của tổng cục môi trường, khối lượng PBDEs sử dụng trong 6 loại thiết bị điện tử là 63,4 tấn [19].

Các Octa và Deca-BDE chủ yếu được tìm thấy trong nhựa và vỏ thiết bị điện tử, trong khi penta-BDE về cơ bản chủ yếu được sử dụng trong bọt polyurethane (PUF) và hàng dệt may. Người ta ước tính rằng, khoảng 90-95% Penta-BDE đã được sử dụng trong việc xử lý PUF, chủ yếu để bọc đồ nội thất và các ứng dụng ô tô [18]. Các mục đích sử dụng còn lại (tổng cộng 5%) bao gồm bảng mạch in, xốp cách nhiệt, sơn mài, tấm cáp, băng tải, và có thể là khoan dầu. Việc phân phối sử dụng Penta-BDE trên toàn cầu là khoảng 36% trong ngành giao thông vận tải, 60% trong ngành nội thất, 4% còn lại được triển khai trong các lĩnh vực khác [17]. Trong lịch sử, việc sử dụng Octa-BDE chủ yếu là trong polyme acrylonitrile butadien styren (ABS), chiếm khoảng 70% Octa-BDE trên toàn cầu. ABS bổ sung PBDEs chủ yếu được sử dụng trong vỏ bọc các thiết bị điện, điện tử, đặc biệt là vỏ ống tia âm cực (màn hình ti vi và máy tính) và thiết bị văn phòng như máy photocopy và máy in. Phần nhỏ còn lại (khoảng 5%) được dùng trong nhựa HIPS (high-impact polystyrene), polybutylen terephthalate (PBT) và polyme polyamide, với nồng độ từ 12-15%. Các ứng dụng nhỏ khác của Octa-BDE là sử dụng trong nylon, polyethylene, polycarbonate, nhựa phenolformaldehyde và polyeste không bão hòa, chất kết dính và lớp phủ [17].

**Bảng 1.1.** Tên gọi, công thức cấu tạo và một số tính chất hóa lý của các PBDEs nghiên cứu

Kí hiệu	Tên chất	Công thức cấu tạo	CTPT	KLPT (g/mol)	Nhiệt độ sôi (°C)	Độ tan trong nước (mg/L, 25 °C)	logK <sub>OW</sub>	logK <sub>OA</sub>	Hằng số Henry (atm.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> , 25°C)
BDE-28	2,4,4'-Tribromophenyl Ether		C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub> O	406,9	374,8	0,268	5,88	9,50	7,45×10 <sup>-6</sup>
BDE-47	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether		C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	485,8	405,5	5,4×10 <sup>-2</sup>	6,77	10,7	3,0×10 <sup>-6</sup>
BDE-99	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl Ether		C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	564,7	436,2	1,1×10 <sup>-2</sup>	6,84 <sup>1</sup>	11,2	1,2×10 <sup>-6</sup>
BDE-100	2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl Ether		C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	564,7	436,2	1,1×10 <sup>-2</sup>	7,66	12,0	1,2×10 <sup>-6</sup>
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl Ether		C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	643,6	466,9	2,1×10 <sup>-3</sup>	8,55	13,3	4,7×10 <sup>-7</sup>
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl Ether		C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	643,6	466,9	2,1×10 <sup>-3</sup>	8,55	13,3	4,7×10 <sup>-7</sup>

BDE-183	2,2',3,4,4',5',6- Heptabromodiphenyl Ether		$C_{12}H_3Br_7O$	722,5	497,6	$3,9 \times 10^{-4}$	9,44	14,6	$1,9 \times 10^{-7}$
BDE-196	2,2',3,3',4,4',5,6'- Octabromodiphenyl Ether		$C_{12}H_2Br_8O$	801,4	528,3	$7,4 \times 10^{-5}$	10,3	15,8	$7,5 \times 10^{-8}$
BDE-197	2,2',3,3',4,4',6,6'- Octabromodiphenyl Ether		$C_{12}H_2Br_8O$	801,4	528,3	$7,4 \times 10^{-5}$	10,3	15,8	$7,5 \times 10^{-8}$
BDE-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6- Nonabromodiphenyl ether		$C_{12}H_1Br_9O$	880,3	559,0	$1,4 \times 10^{-5}$	11,2	17,1	$2,3 \times 10^{-8}$
BDE-207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'- Nonabromodiphenyl Ether		$C_{12}H_1Br_9O$	880,3	559,0	$1,4 \times 10^{-5}$	11,2	17,1	$2,3 \times 10^{-8}$
BDE-209	Decabromo diphenyl Ether		$C_{12}Br_{10}O$	959,2	589,7	$2,6 \times 10^{-6}$	12,11	18,4	$1,2 \times 10^{-8}$

CTPT: Công thức cấu tạo; KLPT: Khối lượng phân tử

Log Kow: hệ số phân bố octanol/nước; Log Koa: Hệ số phân bố octanol/không khí

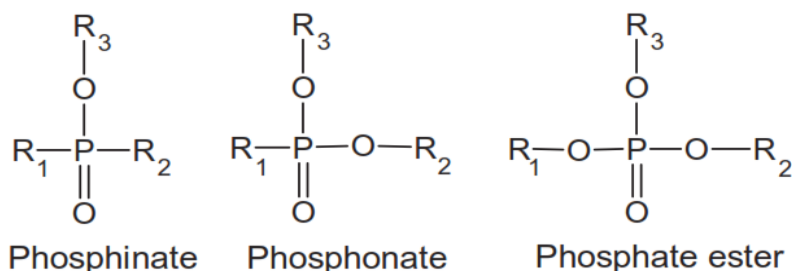
Dữ liệu được tổng hợp từ các tài liệu [15, 16]

Trong khi đó, khoảng 99% Deca-BDE được sử dụng trong các ngành công nghiệp nhựa để sản xuất nhựa chống cháy. Trong số này, khoảng 70% được sử dụng trong các thiết bị điện, điện tử, 10% được sử dụng cho cáp chống cháy, bao gồm dây/cáp cách điện và thiết bị đóng cắt điện, khoảng 10% được sử dụng trong lĩnh vực giao thông vận tải, bao gồm vải bọc ô tô và nhựa, trong khi 10% còn lại được sử dụng trong khai thác và xây dựng, chẳng hạn như băng tải, hàng rào bảo vệ và ống thông gió [20]. Những điều trên cho thấy PBDEs được sử dụng rộng rãi trên toàn cầu trong rất nhiều lĩnh vực như điện, điện tử, đồ nội thất, giao thông vận tải và xây dựng.

Việc sử dụng các sản phẩm PBDEs rất khác nhau giữa các châu lục. Penta-BDE và Octa-BDE đã bị cấm đối với tất cả các sản phẩm trên thị trường EU vào tháng 8 năm 2004, tiếp đó là việc tự nguyện ngừng sản xuất hỗn hợp Penta- và Octa- ở Hoa Kỳ vào ngày 31 tháng 12 năm 2004. Tuy nhiên, Deca-BDE vẫn được sản xuất và ứng dụng trên khắp thế giới với sản lượng 56.100 tấn/năm vào năm 2001 và kể từ năm 2005, sản lượng Deca-BDE trên thế giới là khoảng 100.000 tấn. Đến 2007 có lệnh cấm sử dụng Deca-BDE ở Thụy Điển, và sau đó, EU đã cấm hỗn hợp thương mại của Deca-BDE trong các thiết bị điện và điện tử vào năm 2008. Do các đặc tính hóa lý và tác động độc hại của chúng, các hợp chất này đã được phân loại là các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) theo Công ước Stockholm vào năm 2009. Tại Hoa Kỳ, các công ty sản xuất hóa chất thương mại đã dừng sản xuất, nhập khẩu và bán Deca-BDE cho các ứng dụng số lượng lớn vào cuối năm 2012 và cho các mục đích sử dụng còn lại vào cuối năm 2013 [17, 21].

### 1.1.2. Giới thiệu về chất chống cháy cơ photpho

Chất chống cháy cơ photpho (Organophosphorus Flame Retardants – OPFRs) là nhóm các hợp chất hữu cơ bao gồm các phosphate ester, phosphonate và phosphinate (Hình 1.2).



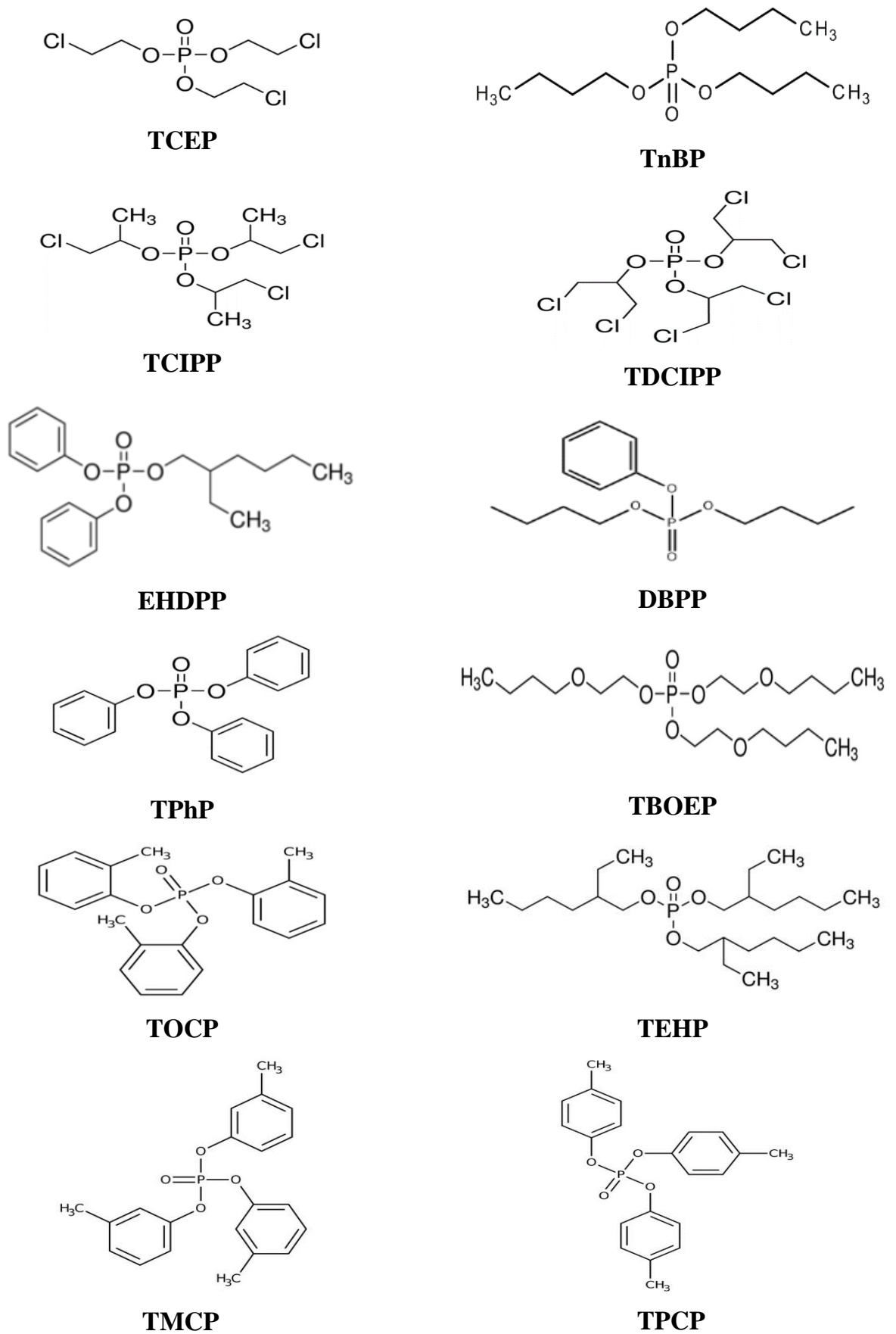
**Hình 1.2.** Cấu trúc chung của các chất chống cháy cơ photpho (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> là các gốc alkyl hay aryl)

Trong đó, phosphate ester được sử dụng rộng rãi nhất - đó là este hữu cơ của axit photphoric, có chứa chuỗi alkyl hoặc aryl và có thể được halogen hóa hoặc không halogen hóa [22, 23]. Các gốc này có thể chứa 1 hay nhiều nguyên tử clo hoặc không chứa clo. Cơ chế chống cháy của các chất chống cháy cơ phốt pho có thể hoạt động trong cả hai pha rắn và khí. Trong pha khí, nó tạo ra sự ức chế ngọn lửa thông qua cơ chế bẫy gốc tự do. Trong pha rắn, nó hình thành lớp muội than trên bề mặt vật liệu, ngăn chặn quá trình cháy của vật liệu.

Tên gọi, công thức hoá học, cấu trúc và các đặc tính hóa lý của các chất chống cháy cơ phốt pho trong nghiên cứu này được trình bày ở hình 1.3 và bảng 1.2. Các OPFRs được phân loại là các hợp chất bán bay hơi với hằng số Henry ở 25°C nằm trong khoảng từ  $1,2 \times 10^{-11}$  đến  $9,6 \times 10^{-5}$  atm.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> [24]. Phạm vi rộng của các giá trị hằng số Henry của các OPFRs chỉ ra rằng sự phân bố của OPFRs trong không khí và trong môi trường nước là rất khác nhau. Độ tan của các OPFRs giảm khi khối lượng phân tử tăng. Các OPFRs có khối lượng phân tử thấp hơn có nhiều khả năng được tìm thấy trong môi trường nước hơn những chất có khối lượng phân tử cao hơn, điều này được xác nhận bởi các giá trị logK<sub>ow</sub> của các OPFRs được trình bày ở bảng 1.2. Hầu hết các OPFRs có giá trị logK<sub>ow</sub> dương, có nghĩa là chúng ưa béo hơn ưa nước. Giá trị log K<sub>ow</sub> khác nhau đáng kể giữa các nhóm OPFRs khác nhau. Một số hợp chất có giá trị K<sub>ow</sub> cao có thể có khả năng tích lũy sinh học tương đối cao.

- ***Phân loại và ứng dụng***

Các chất chống cháy cơ phốt pho được sử dụng rộng rãi làm chất phụ gia chống cháy trong các sản phẩm công nghiệp và tiêu dùng như bột polyurethane, nhựa, đồ nội thất, cao su, dệt may, thiết bị điện và điện tử, sơn, chất bôi trơn, vật liệu xây dựng... [8, 23]. Bên cạnh việc sử dụng làm chất chống cháy, OPFRs còn được sử dụng làm chất hóa dẻo trong các sản phẩm tiêu dùng và vật liệu xây dựng [1]. Các chất chống cháy cơ phốt pho được chia thành 2 nhóm chính, gồm các phốt phát hữu cơ halogen hóa và các phốt phát hữu cơ không halogen hóa. Các phốt phát hữu cơ halogen hóa thường được sử dụng làm chất chống cháy trong đồ nội thất, hàng dệt may, đệm, các thiết bị điện và điện tử... Trong khi, các phốt phát hữu cơ không halogen hóa bên cạnh việc sử dụng làm chất chống cháy, chủ yếu được sử dụng làm chất hóa dẻo, chất đánh bóng sàn, chất bôi trơn, chất chống tạo bọt, phụ gia cho sơn, keo dán, chất lỏng thủy lực [1, 24].



**Hình 1.3.** Công thức cấu tạo của các chất chống cháy cơ phốt pho trong nghiên cứu

**Bảng 1.2.** Tên gọi, công thức phân tử và tính chất hóa lý của các OPFRs nghiên cứu

Tên chất	Kí hiệu	CTPT	KLPT (g/mol)	Độ tan trong nước ở (mg/L, 25°C)	Hằng số Henry (atm.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> , 25°C)	Áp suất hóa hơi (mm Hg, 25°C)	LogK <sub>ow</sub>	LogK <sub>oa</sub>
Tri-n-butyl phosphate	TnBP	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	266,32	280	1,4 × 10 <sup>-6</sup>	1,1 × 10 <sup>-3</sup>	3,28	7,7
Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	285,49	7 × 10 <sup>3</sup>	3,3 × 10 <sup>-6</sup>	1,1 × 10 <sup>-4</sup>	4,00	7,6
Tris(2-chloroisopropyl) phosphate	TCIPP	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	327,56	1,6 × 10 <sup>3</sup>	6,0 × 10 <sup>-8</sup>	1,9 × 10 <sup>-6</sup>	2,59	8,5
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	TDCIPP	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P	430,90	1,50	2,6 × 10 <sup>-9</sup>	7,4 × 10 <sup>-8</sup>	3,8	10,62
Dibutyl phenyl phosphate	DBPP	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> P	286,31	96,0	5,0 × 10 <sup>-7</sup>	1,4 × 10 <sup>-5</sup>	4,27	-
Triphenyl phosphate	TPhP	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	326,28	1,9	3,3 × 10 <sup>-6</sup>	1,2 × 10 <sup>-6</sup>	4,59	10,5
2 - Ethylhexyl diphenyl phosphate	EHDPP	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	362,41	1,9	5,4 × 10 <sup>-5</sup>	5 × 10 <sup>-5</sup>	6,30	11,3
Tris(2-butoxyethyl) phosphate	TBOEP	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>7</sub> P	398,48	1,2 × 10 <sup>3</sup>	1,2 × 10 <sup>-11</sup>	2,1 × 10 <sup>-7</sup>	3,65	13,06
Tris(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> O <sub>4</sub> P	434,63	0,6	9,6 × 10 <sup>-5</sup>	2,0 × 10 <sup>-6</sup>	4,22	11,9
Tris(2-methylphenyl) phosphate	TOCP	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	368,36	1,84 × 10 <sup>-2</sup>	9,2 × 10 <sup>-7</sup>	1,8 × 10 <sup>-7</sup>	5,48	9,59
Tris(3-methylphenyl) phosphate	TMCP	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	368,36	1,84 × 10 <sup>-2</sup>	1,0 × 10 <sup>-6</sup>	1,4 × 10 <sup>-7</sup>	6,34	12,0
Tris(4-methylphenyl) phosphate	TPCP	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	368,36	7,4 × 10 <sup>-2</sup>	5,4 × 10 <sup>-8</sup>	1,8 × 10 <sup>-7</sup>	5,48	9,59

Log Kow: hệ số phân bố octanol/nước; Log Koa: Hệ số phân bố octanol/không khí

Dữ liệu được tổng hợp từ các tài liệu [1, 25-27]



Các phốt phát hữu cơ halogen hóa có chứa clo như tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tris(2-chloroisopropyl) phosphate (TCIPP) và tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCIPP) thường được sử dụng làm phụ gia chống cháy trong đồ nội thất, dệt may, vật liệu xây dựng, bọt polyurethane và thiết bị điện tử [28]. Trong số các vật liệu xây dựng khác nhau, bọt mềm, sơn và giấy dán tường chủ yếu chứa TCEP, trong khi bọt cách nhiệt và keo dán chủ yếu là TCIPP. Ví dụ, các lớp phủ trần cách âm chứa hàm lượng TCEP cao nhất (68,0 mg/g), trong khi PUF mềm có mức TCEP thấp hơn (19,8 mg/g). Nồng độ của TCEP và TCIPP được tìm thấy là 32,0 và 180 mg/g đối với lớp lót PUF; 2,4 và 1,1 mg/g đối với giấy dán tường sợi thủy tinh; 1,0 và 0,15 mg/g đối với lớp phủ bảo quản gỗ, và 0,89 và 1,50 mg/g đối với nệm polyurethane, tương ứng. Nồng độ TCIPP được xác định lần lượt là 13,1 và 0,22 mg/g đối với vật liệu lót thảm polyurethane và vật liệu làm kín [29]. Đối với các mẫu PUF từ các đồ nội thất khác nhau (ví dụ: ghế dài, ghế, đệm nệm, gối và bọt cách nhiệt) ở Hoa Kỳ, TCIPP và TDCIPP được định lượng ở mức từ 0,5 - 2,2% và từ 1 - 5% (theo trọng lượng), tương ứng [28].

Các alkyl/aryl phốt phát không halogen hóa như tris (2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP), tributyl phosphate (TnBP), triphenyl phosphate (TPhP) và 2-ethylhexyldiphenyl phosphate (EHDPP) được sử dụng chủ yếu như là chất hóa dẻo, chất bôi trơn, chất chống tạo bọt, và phụ gia. Triethyl phosphate (TEP), tributyl phosphate (TnBP), tri-iso-butyl phosphate (TiBP) chủ yếu được sử dụng làm chất hóa dẻo trong nhựa polyester không bão hòa, cellulose axetat, polyvinyl chloride (PVC), acrylonitrile-butadiene-styrene và cao su tổng hợp [30]. Triphenyl phosphate (TPhP) và tricresyl phosphate (TCP) thường được sử dụng làm chất hóa dẻo và chất chống cháy nhựa PVC, polyme xenlulo, nhựa nhiệt dẻo và cao su tổng hợp. TPhP cũng được sử dụng trong các hỗn hợp bọt polyurethane khác nhau, chẳng hạn như AC073 hoặc Firemaster 550. Tris (2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP) thường được sử dụng trong chất đánh bóng sàn, sơn phủ, nhựa nhiệt dẻo kỹ thuật và nhựa epoxy [31]. Ngoài ra, TBOEP, TPhP và TnBP còn được sử dụng làm phụ gia chịu áp lực và chất chống mài mòn trong chất lỏng thủy lực, chất bôi trơn và dầu động cơ. 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPP) được sử dụng làm phụ gia trong nhựa PVC, cao su, sơn, chất kết dính, dệt may, vỏ dây cáp và bao bì thực phẩm [32].

### ❖ Sản xuất và tiêu thụ

Do các hạn chế gần đây về sản xuất và sử dụng các chất chống cháy brom, đồng thời không có sự nói lỏng về các quy định chống cháy đã dẫn tới việc sử dụng OPFRs tăng trên toàn thế giới. Khối lượng sản xuất và mức tiêu thụ cao của OPFRs dự kiến sẽ tăng hàng năm. Ở Tây Âu, việc sử dụng OPFRs tăng mạnh từ 58.000 tấn năm 1998 lên 83.000 tấn năm 2001 và 85.000 tấn năm 2005, và lên đến 91.000 tấn năm 2006. Trong năm 2006, các chất chống cháy cơ phốt pho chiếm khoảng 11,5% tổng lượng tiêu thụ chất chống cháy trên thế giới, tương đương khoảng 200.000 tấn và 800 triệu USD theo giá trị. Trong khi đó, tại Châu Âu, các hợp chất này thậm chí còn chiếm 20% tổng lượng chất chống cháy tiêu thụ (với 9% là OPFRs không halogen hóa và 11% là OPFRs có chứa clo) và OPFRs là chất chống cháy lớn thứ hai được sử dụng ở Châu Âu, sau nhôm hydroxit [1, 33]. Sản lượng OPFRs trên toàn thế giới đã tăng mạnh từ 500.000 tấn vào năm 2011 lên 680.000 tấn vào năm 2015 [1, 34]. Tại Trung Quốc, sản lượng chất chống cháy phốt pho ước tính là 100.000 tấn vào năm 2011 và nhu cầu về các hợp chất này dự kiến sẽ tăng 15% mỗi năm [34]. Tại Nhật Bản, khối lượng OPFRs được tiêu thụ vào năm 2001 và 2005 lần lượt là 22.000 và 30.000 tấn [8, 35]. Theo khảo sát của EPA Hoa Kỳ, TBOEP, TNBP và TCEP được liệt vào danh sách các hóa chất có khối lượng sản xuất cao với khối lượng sản xuất riêng lẻ từ 1 đến 10 triệu pound hàng năm [36]. Bên cạnh đó, tần suất phát hiện tris(1,3-dichloroi-2-propyl) phosphate (TDCIPP) trong ghế sofa đã tăng đáng kể từ mức phát hiện 24% ở các mặt hàng mua trước năm 2005 lên 52% đối với những mặt hàng mua sau năm 2005. Năm 2016, lượng chất chống cháy tiêu thụ trên toàn thế giới là hơn 2,25 triệu tấn, trong đó chất chống cháy cơ phốt pho là nhóm chất chống cháy được sản xuất nhiều thứ hai, chiếm 18% tổng lượng tiêu thụ các chất này [37]. Các OPFRs được coi là hóa chất sản xuất cao với nhu cầu thị trường ước tính đạt 1 triệu tấn vào năm 2018, chiếm 30% chất chống cháy trên toàn thế giới [38].

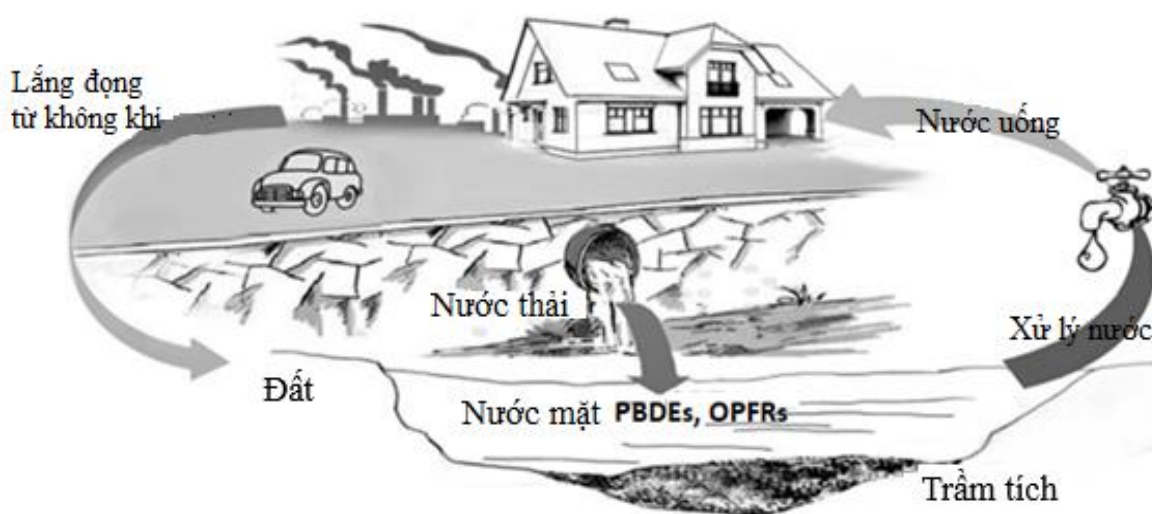
### **1.2. Nguồn phát tán và sự phân bố các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong môi trường**

Các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho thường có mặt dưới dạng là các chất phụ gia, không liên kết hóa học với sản phẩm cuối cùng, dẫn đến chúng có thể dễ dàng thoát ra khỏi sản phẩm và xâm nhập vào môi trường xung quanh trong quá

trình sản xuất, sử dụng, thải bỏ và tái chế chúng thông qua quá trình bay hơi, mài mòn và rửa trôi. Sau khi rò rỉ, PBDEs và OPFRs có thể phát tán ra môi trường qua các quá trình vận chuyển, lắng đọng, rửa trôi và xâm nhập [10, 30].

Do PBDEs và OPFRs có áp suất hơi tương đối thấp nên PBDEs và OPFRs có thể dễ dàng giải phóng ra khỏi sản phẩm. Các cơ sở tái chế chất thải điện tử cũng được xác định là một nguồn phát thải PBDEs và OPFRs ra môi trường [39, 40]. Các sản phẩm có chứa PBDEs và OPFRs đã được đổ tại các bãi chôn lấp hoặc bãi thải lộ thiên (bãi chứa chất thải điện tử) có thể là nguồn chính của PBDEs và OPFRs trong môi trường khi các sản phẩm này được đốt. Bụi ở các môi trường trong nhà, bao gồm nhà riêng, văn phòng và nơi làm việc, có thể bị nhiễm PBDEs và OPFRs. Các hạt bụi chứa PBDEs và OPFRs có thể phát ra từ các thiết bị điện và điện tử cũng như từ thảm, đồ nội thất và vật liệu xây dựng. Một nghiên cứu gần đây đã xác định rằng hàm lượng PBDEs và OPFRs cũng như các chất chuyển hóa của chúng trong môi trường trong nhà đóng vai trò là nguồn chính cho hàm lượng PBDEs và OPFRs trong môi trường ngoài trời [14, 41, 42].

Nhiều báo cáo cho thấy nước thải và bùn thải từ các cơ sở xử lý nước thải đô thị góp phần đáng kể vào hàm lượng PBDEs và OPFRs trong môi trường [30, 43]. Nước thải đã qua xử lý và chưa qua xử lý được cho là con đường xâm nhập chính của PBDEs và OPFRs vào nước mặt và nước ngầm bị ảnh hưởng thông qua quá trình thẩm thấu [31, 44]. Sơ đồ miêu tả các con đường phát tán PBDEs và OPFRs vào môi trường được thể hiện ở hình 1.4.



**Hình 1.4.** Các con đường phát tán PBDEs và OPFRs vào môi trường [44]

Sự hiện diện của PBDEs và OPFRs trong môi trường là kết quả của các hoạt động do con người tạo ra. PBDEs và OPFRs đã được phát hiện rộng rãi trong nhiều môi trường khác nhau trên toàn thế giới, bao gồm nước thải và bùn thải [43, 45], không khí [46, 47], bụi [48-51], nước mặt [52, 53], đất [54, 55], trầm tích [56, 57], nước uống [58, 59] và sinh vật [60, 61]. Do được sử dụng rộng rãi trong nhiều loại sản phẩm trong nhà nên PBDEs và OPFRs đã được tìm thấy phổ biến trong bụi từ các môi trường trong nhà khác nhau, chẳng hạn như nhà riêng, trường học, văn phòng, nơi làm việc, cửa hàng và các địa điểm khác. Theo các nghiên cứu trước đây về PBDEs trong bụi nhà, tổng hàm lượng PBDEs đã được phát hiện trong phạm vi 17,0-170000 ng/g và nồng độ cũng như thành phần của PBDEs khác nhau đáng kể giữa các địa điểm vì hàm lượng cũng như loại PBDEs được sử dụng giữa các khu vực là khác nhau [62]. Bên cạnh đó, hàm lượng và thành phần PBDEs cũng phụ thuộc vào số lượng đồ đạc, các thiết bị điện cũng như mức độ thông gió trong phòng [63, 64]. Tuy nhiên, nhìn chung BDE-209 là đồng loại chiếm ưu thế trong các mẫu bụi nhà tại đa số các địa điểm nghiên cứu [62, 65]. Hàm lượng OPFRs trong bụi nhà đã được phát hiện trong phạm vi 0,05-249  $\mu\text{g/g}$  [49, 66]. Tương tự PBDEs, nồng độ và thành phần các OPFRs cũng khác nhau đáng kể giữa các địa điểm và sự xuất hiện của OPFRs có thể phụ thuộc vào chủng loại và số lượng đồ đạc, vật liệu xây dựng và các thiết bị được đặt trong phòng cũng như mức độ thông gió [67]. Kim và các cộng sự (2019) đã phát hiện ra rằng sự phân bố của OPFRs trong bụi lắng từ các môi trường trong nhà khác nhau ở Thụy Điển cho thấy vật liệu xây dựng và các sản phẩm tiêu dùng được sử dụng như chất đánh bóng sàn, trải sàn PVC, vải bọc, các sản phẩm nhựa và thiết bị điện tử đóng vai trò là nguồn tiềm năng [41]. Nồng độ và thành phần OPFRs trong các mẫu bụi nhà riêng ở Châu Âu (như: Thụy Điển, Đức, Tây Ban Nha, Bỉ và Romania), Châu Úc, Mỹ và Kuwait cho thấy TBOEP, TCIPP, TCEP, TPhP và TDCIPP là những chất đóng góp chính vào tổng hàm lượng OPFRs [41, 66, 68]. Hàm lượng OPFRs cao hơn đáng kể đã được tìm thấy trong các mẫu bụi trong nhà ở Nhật Bản [67]. Đặc biệt, hàm lượng TBOEP trong các mẫu bụi nhà ở Nhật Bản cao hơn đáng kể với bất kỳ quốc gia nào khác, điều này có thể là do tỷ lệ sàn gỗ trong các ngôi nhà Nhật Bản cao cũng như việc sử dụng chất đánh bóng sàn thường xuyên.

Ngoài bụi trong nhà, không khí trong nhà cũng là môi trường quan trọng, được coi như một bể chứa PBDEs và OPFRs được giải phóng ra từ các sản phẩm tiêu dùng và vật liệu xây dựng, dẫn đến việc PBDEs và OPFRs được phát hiện phổ biến trong khí quyển. Các nghiên cứu trước đây đã tiến hành các cuộc khảo sát về sự hiện diện của PBDEs và OPFRs trong các môi trường khí quyển trong nhà khác nhau, bao gồm nhà riêng và các môi trường nghề nghiệp. Kết quả khảo sát cho thấy, nồng độ và sự phân bố của PBDEs và OPFRs khác nhau đáng kể giữa các môi trường trong nhà khác nhau và nó cũng phụ thuộc chủ yếu vào các loại và số lượng nguồn phát thải tại các khu vực lấy mẫu [51, 63, 69]. Nhìn chung, nồng độ  $\Sigma$ PBDEs và  $\Sigma$ OPFRs trong nhà riêng đều có xu hướng thấp hơn so với môi trường làm việc, chẳng hạn như văn phòng, trường học, bệnh viện, xưởng và nhà máy tái chế đồ điện tử, có thể là do số lượng các thiết bị điện tử cũng như các tiêu chuẩn an toàn nghiêm ngặt hơn nhiều đối với sàn, đánh bóng sàn, đồ bọc nội thất và trần cách âm trong các tòa nhà công cộng [69-71]. Hàm lượng  $\Sigma$ PBDEs được phát hiện trong không khí từ nhà riêng (4-245  $\text{pg}/\text{m}^3$ ; trung bình 52  $\text{pg}/\text{m}^3$ ), văn phòng (10-1416  $\text{pg}/\text{m}^3$ , trung bình 166  $\text{pg}/\text{m}^3$ ) ở Anh [72] và tại Trung Quốc là (38-184  $\text{pg}/\text{m}^3$ , trung bình 124  $\text{pg}/\text{m}^3$ ) đối với nhà riêng và (122-408  $\text{pg}/\text{m}^3$ , trung bình 228  $\text{pg}/\text{m}^3$ ) đối với văn phòng [63]. Hàm lượng  $\Sigma$ OPFRs được phát hiện trong không khí từ nhà riêng (11,4-234  $\text{ng}/\text{m}^3$ ; trung bình 67,3  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), các cửa hàng bán đồ điện tử, đồ nội thất và hàng dệt (25,6-157  $\text{ng}/\text{m}^3$ , trung bình lần lượt 84,9  $\text{ng}/\text{m}^3$ , 74,3  $\text{ng}/\text{m}^3$  và 101  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), với TCIPP và TnBP là những chất đóng góp chính vào hàm lượng  $\Sigma$ OPFRs. Tuy nhiên, có một ngoại lệ đối với các cửa hàng bán đồ thể thao ở Na Uy với TPHP là hợp chất chiếm ưu thế nhất với hàm lượng trung bình 24,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Tương tự, nồng độ TPHP cực cao cũng thu được trong các văn phòng ở Na Uy (1,92  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [73].

PBDEs và OPFRs cũng đã được phát hiện thấy trong nước sông, nước biển, nước ngầm và nước mưa, với hàm lượng PBDEs nhỏ hơn 1 đến vài chục  $\text{ng}/\text{L}$  và hàm lượng OPFRs từ vài  $\text{ng}/\text{L}$  đến vài chục  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Nước thải, nước mưa và dòng chảy bề mặt là ba con đường để PBDEs và OPFRs đi vào các hệ thống thủy sinh và trên cạn [8]. Nhiều OPFRs và PBDEs cũng đã được phát hiện trong trầm tích. Nồng độ PBDEs trong trầm tích đã được xác định ở nhiều hệ thống sông và số hồ trên thế giới [62]. Trong số PBDEs, BDE-209 thường được phát hiện ở thường xuyên và ở nồng độ cao

nhất. Nồng độ BDE-209 được phát hiện từ cỡ vài ng/g đến vài trăm ng/g, thậm trí hàng chục nghìn ng/g. Nhiều nghiên cứu khác cũng đã báo cáo sự xuất hiện của OPFRs trong trầm tích với hàm lượng khác nhau và ở hầu hết các nghiên cứu người ta quan sát thấy OPFRs không clo hóa có nhiều trong trầm tích hơn so với OPFRs clo hóa. OPFRs đã được phát hiện rộng rãi trong trầm tích và đất tại căn cứ không quân Mỹ, trong bùn thải từ Na Uy, Thụy Điển, Tây Ban Nha và Đức [30, 74]. Nhìn chung, nồng độ OPFRs trong các môi trường đều cao hơn nồng độ PBDEs. Điều này cho thấy OPFRs được thay thế cho PBDEs và sử dụng với khối lượng lớn.

### **1.3. Độc tính của các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho**

Hiện nay, mối quan tâm toàn cầu về sự phơi nhiễm của con người với các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho đang tăng lên do sự xuất hiện rộng rãi của chúng trong cả môi trường trong nhà và ngoài trời cũng như việc sử dụng chúng ngày càng gia tăng cùng những tác dụng phụ tiềm ẩn của chúng đối với sức khỏe con người và hệ sinh thái. Nhiều nghiên cứu đã cho thấy PBDEs và OPFRs có thể gây ra các ảnh hưởng bất lợi đối với hệ sinh thái và sức khỏe con người [1, 8, 75].

#### **1.3.1. Độc tính của các chất chống cháy cơ brom**

Nhiều nghiên cứu đã cho thấy tiếp xúc với PBDEs có thể gây ra các tác động tiêu cực đến sức khỏe của động vật và con người bao gồm suy giảm hệ thống miễn dịch, gây rối loạn tuyến giáp, rối loạn chức năng nội tiết, rối loạn phát triển, ảnh hưởng đến sinh sản, gây độc thần kinh và có khả năng gây ung thư [4, 5, 75].

Tất cả các sản phẩm kỹ thuật PBDEs đã được chứng minh là có khả năng gây rối loạn tuyến giáp. Penta-BDE là chất độc nhất trong số các đồng đẳng PBDEs, gây ảnh hưởng đến hệ thần kinh và dẫn đến suy yếu trí nhớ, thậm trí ngay cả một liều lượng thấp cũng có thể gây ra các độc tính sinh học đáng chú ý [76]. Mặc dù Octa-BDE ít độc hơn Penta-BDE nhưng chúng cũng cho thấy tác động ảnh hưởng đến sự phát triển của phôi thai [77]. Mặc dù Deca-BDE có độc tính thấp nhất, nhưng nó cũng gây ảnh hưởng tuyến giáp, gây độc gan và có khả năng gây ung thư ở liều lượng lớn hơn [78]. PBDEs có cấu trúc tương tự như hoóc môn tuyến giáp và do đó có thể gây rối loạn hoạt động nội tiết thông qua sự thay đổi nội cân bằng hormon tuyến giáp. PBDEs cũng có thể gây rối loạn cân bằng nội môi của hormone sinh dục. PBDEs đã được phát hiện trong dịch nang trứng của người có liên quan đến các bệnh về sinh sản mà ảnh hưởng

đến khả năng sinh sản của phụ nữ [79]. Thêm vào đó, việc tiếp xúc với PBDEs có thể làm rối loạn cân bằng nội môi glucose ở người mẹ và làm tăng nguy cơ mắc bệnh đái tháo đường thai kỳ [80]. Tiếp xúc với PBDEs trong cả trước và sau khi sinh có thể làm trì hoãn sự phát triển hệ thần kinh, ảnh hưởng đến khả năng nhận thức, hành vi cũng như các kỹ năng vận động của trẻ [81]. Tiếp xúc với PBDEs trong giai đoạn thai kỳ có thể dẫn đến tăng khả năng sinh non ở mẹ [82], chậm phát triển tâm thần và vận động ở trẻ nhỏ [83].

Ngày càng có nhiều cuộc điều tra cho thấy mối quan hệ giữa nồng độ PBDEs và tác động gây ung thư của chúng đối với con người [84, 85]. Các mối tương quan dương đã được quan sát thấy giữa bệnh bạch cầu nguyên bào lympho cấp tính với một số octa và nona-BDEs ở trẻ em California [86]. PBDEs cũng đóng một vai trò quan trọng trong sự phát triển của ung thư vú. PBDEs cũng đã được chứng minh là có tương quan thuận với nguy cơ ung thư vú ở phụ nữ từ khu vực Chaoshan, Trung Quốc [84]. Tiếp xúc mãn tính với BDE-47 đã được chứng minh là có liên quan đến ung thư biểu mô nội mạc tử cung [87]. Dữ liệu về độc tính cấp tính của PBDEs đối với chuột và thỏ được trình bày trong bảng 1.3 [88].

**Bảng 1.3.** Độc tính cấp tính của PBDEs trên một số loài động vật

PBDEs	Loài	Giới tính	LC <sub>50</sub> - liều qua đường hô hấp (1 giờ), (mg/L)	LD <sub>50</sub> - liều qua đường miệng (mg/kg)
DecaBDE (thương mại)	Chuột	Cái		> 2000
	Chuột	Đực		5000
	Thỏ	Đực Cái	> 48,2	
OctaBDE (thương mại)	Chuột	Đực Cái	> 60	5000
PentaBDE (thương mại)	Chuột	Đực Cái	200	7400

### 1.3.2. Độc tính của các chất chống cháy cơ photpho

Nghiên cứu của Hoffmann và các cộng sự cho thấy rằng tiếp xúc với OPFRs có thể làm tăng nguy cơ ung thư tuyến giáp ở người lớn [89]. Luo và cộng sự quan sát thấy rằng việc tiếp xúc với OPFRs ở thanh thiếu niên hoặc người dậy thì có liên quan đến việc giảm một số hormone steroid sinh dục (như tổng testosterone, chỉ số

androgen tự do và estradiol) và tăng globulin liên kết hormone sinh dục [90]. Meeker và Stapleton đã báo cáo mối liên quan của việc giảm số lượng tinh trùng và nồng độ hormone với việc tiếp xúc với TPhP và TDCIPP ở người. Sự tiếp xúc của ấu trùng phôi ngựa vằn với TBOEP cho thấy dị tật, chậm phát triển và giảm nhịp tim [91]. Việc tiếp xúc với OPFRs ở trẻ em (6 - 8 tuổi) có liên quan đến việc giảm khả năng nhận thức, trong khi các nghiên cứu trong ống nghiệm và phôi thai đã cho thấy OPFRs có thể gây độc thần kinh, rối loạn nội tiết và sinh steroid [92]. Trong số các OPFRs, các OPFRs được clo hóa như TCEP, TCIPP và TDCIPP đã cho thấy khả năng gây ung thư và chúng có thể tích tụ trong gan, tinh hoàn, do đó gây ra các khối u. Trong khi các tác động gây độc thần kinh đã được quan sát thấy đối với TCEP, TnBP và TPhP [1]. TPhP đã được ghi nhận có khả năng gây dị ứng khi tiếp xúc và tác động xấu đến khả năng sinh sản như giảm chất lượng tinh dịch ở nam giới [91]. Chỉ số độc tính cấp tính ( $LC_{50}$ ) của TPhP được báo cáo lần lượt trong khoảng 0,36-290 mg/L và 3500-10800 mg/kg đối với cá và chuột. TnBP cho thấy đặc tính gây độc thần kinh sau khi bị phơi nhiễm mãn tính. Ngoài ra, các tác dụng phụ được báo cáo liên quan đến con người bao gồm hội chứng bệnh trong nhà do TnBP và TBOEP, viêm da tiếp xúc do TPhP và giảm nồng độ hormone tuyến giáp do TDCIPP [91, 93]. Các OPFRs clo hóa bị nghi ngờ là chất gây ung thư với sự phát triển khối u được quan sát thấy không chỉ ở thận, gan và tuyến giáp đối với TCEP và TCIPP mà còn ở não và tinh hoàn đối với TDCIPP [27]. Bên cạnh đó, TCIPP và TDCIPP cũng cho thấy tác dụng kích ứng trên da. Độc tính cấp tính qua đường miệng, đường hô hấp và da của TCIPP đã được thử nghiệm ở chuột với giá trị  $LC_{50}$  nằm trong khoảng 500-4200 mg/kg trọng lượng cơ thể, 4,6-17,8 mg/L và 1230-5000 mg/kg trọng lượng cơ thể, tương ứng. Một số OPFRs như TPhP, EHDPP, Tri-o-cresylphosphate (TOCP), TDCIPP và TCEP đã làm giảm sự gia tăng và phát triển của tế bào gốc thần kinh của người, sự phát triển và hoạt động mạng lưới tế bào thần kinh của chuột [92]. Độc tính cấp tính của OPFRs đối với các sinh vật sống dưới nước khác nhau giữa các hợp chất cũng như giữa các loài. Dữ liệu về độc tính cấp tính đối với cá và chuột của một số OPFRs được trình bày trong bảng 1.4 [47].



**Bảng 1.4.** Độc tính cấp tính của OPFRs nghiên cứu trên một số loài

Tên chất	NOEC (mg/L)	LC <sub>50</sub> – 96 giờ (mg/L)	LD <sub>50</sub> - liều qua đường miệng (96 giờ), đối với chuột (mg/kg)
TBOEP		24 <sup>a</sup>	3000
TnBP		4,2 - 12 <sup>a</sup>	1390
TEHP		>100 <sup>b</sup>	37000
TCEP		90 <sup>c</sup>	1150
TCIPP	9,8 <sup>d</sup>	51 <sup>d</sup>	1017
TDCIPP	0,56 <sup>a</sup>	1,1 <sup>a</sup>	2380
TCP		> 4,0 <sup>a</sup>	
TPhP		0,36 <sup>a</sup>	3500 - 10800

<sup>a</sup> cá hồi vân; <sup>b</sup> cá ngựa vằn; <sup>c</sup> cá vàng; <sup>d</sup> cá tuế mập mập

#### 1.4. Sự phơi nhiễm của con người đối với chất chống cháy cơ brom và cơ phot pho

Do sự xuất hiện phổ biến của PBDEs và OPFRs trong các môi trường nên con người có thể phơi nhiễm với các chất này qua nhiều con đường khác nhau, bao gồm hít thở không khí, nuốt phải bụi, tiếp xúc qua da và từ thức ăn và nước uống [8]. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng chế độ ăn uống là một trong những con đường quan trọng khiến con người phơi nhiễm với PBDEs và OPFRs [9, 75]. Sự hiện diện rộng rãi của PBDEs trong cá nước ngọt cũng như cá biển và việc tiêu thụ cá từ lâu đã được coi là nguồn phơi nhiễm quan trọng của con người với PBDEs [94]. OPFRs trong thực phẩm là kết quả của việc chuyển các hóa chất này qua chuỗi thực phẩm cũng như quá trình chế biến và đóng gói sản phẩm thực phẩm trong công nghiệp [68, 95]. OPFRs đã được tìm thấy trong một số loại thực phẩm, bao gồm thịt, các sản phẩm từ sữa, ngũ cốc, rau, trái cây, đồ uống... [3, 96]. Mức trung bình của  $\Sigma$ OPFRs trong hầu hết các nhóm thực phẩm thường ở mức vài hoặc dưới 1 ng/g trọng lượng ướt (khoảng 1 ng/mL trong đồ uống), với liều phơi nhiễm ước tính là 25-85 ng/kg/ngày đối với người lớn và cao hơn nhiều đối với trẻ vị thành niên (32-135 ng/kg/ngày) [96, 97].

Tuy nhiên, nhiều nghiên cứu lại cho thấy các nguồn không phải thực phẩm góp phần lớn vào phơi nhiễm PBDEs và OPFRs. Một số nghiên cứu cho thấy, các nguồn không phải thực phẩm đóng góp hơn 80% lượng phơi nhiễm PBDEs ở người,

đặc biệt là phơi nhiễm qua bụi trong nhà, nơi mọi người đã dành hơn 80% thời gian ở trong đó [11, 98]. Do diện tích bề mặt lớn và hàm lượng hữu cơ cao, bụi là môi trường vận chuyển PBDEs và trở thành một ổ chứa PBDEs chính [99]. Các sản phẩm gia dụng sử dụng lâu ngày dẫn đến các hạt nhỏ của vật liệu trở thành các hạt bụi trong không khí, đất và trên các bề mặt xung quanh nhà, bao gồm sàn nhà. Trẻ nhỏ thường xuyên bò và chơi trên sàn nhà cùng với hoạt động tay-miệng cao hơn và trọng lượng cơ thể thấp hơn do đó, nuốt phải bụi là con đường quan trọng khiến trẻ em tiếp xúc với PBDEs nhiều hơn người lớn, đặc biệt là đối với BDE-209 [65, 73]. PBDEs ở trẻ sơ sinh và trẻ mới biết đi đã được chứng minh là cao hơn từ ba đến chín lần so với người lớn do tiếp xúc với PBDEs qua sữa mẹ và bụi. Nồng độ PBDEs trong huyết thanh người tương quan cao nhất với các mức nồng độ PBDEs tìm thấy trong bụi trong nhà [2]. Việc hít thở PBDEs trong không khí trong nhà cũng trở thành một nguy cơ cao đối với sức khỏe con người do việc sử dụng PBDEs trong đồ nội thất và các sản phẩm tiêu dùng ngày càng nhiều [75].

Ngày càng có nhiều bằng chứng cho thấy việc nuốt phải bụi và hít thở không khí cũng là con đường quan trọng khiến con người phơi nhiễm OPFRs vì mọi người dành phần lớn thời gian ở môi trường trong nhà và OPFRs cũng thường xuyên được phát hiện trong bụi và không khí trong nhà do sự phát thải trực tiếp và liên tục từ các vật liệu và sản phẩm chứa OPFRs ở trong nhà [100]. Một nghiên cứu liên quan đến bụi trong nhà từ 12 quốc gia cho thấy lượng tiêu thụ trung bình hàng ngày (EDIs) của OPFRs thông qua việc nuốt phải bụi nằm trong khoảng 0,29 - 64,8 ng/kg/ngày đối với trẻ em và 0,07 - 14,9 ng/kg/ngày cho người lớn [66]. Các nghiên cứu gần đây đã cho thấy, đối với các OPFRs có áp suất hơi cao thì hô hấp lại được coi là con đường tiếp xúc chính [68]. Một số nghiên cứu khác cũng đã đề xuất rằng tiếp xúc qua da, qua sơn móng tay cũng là một nguồn phơi nhiễm đáng kể với các OPFRs [68, 101]. Nghiên cứu của Cequier và các cộng sự đã báo cáo liều phơi nhiễm của OPFRs qua tiếp xúc với bụi qua da ở phụ nữ và trẻ em lần lượt là 23 ng/kg bw/ngày và 108 ng/kg/ngày) gần tương đương với liều tiếp xúc qua nuốt phải bụi (phụ nữ: 16 ng/kg/ngày; trẻ em: 133 ng/kg/ngày) [73].

## **1.5. Phương pháp phân tích chất chống cháy cơ brom và cơ photpho trong bụi và không khí**

### **1.5.1. Kỹ thuật lấy mẫu và bảo quản mẫu**

#### **1.5.1.1. Kỹ thuật lấy mẫu khí**

Hàm lượng PBDEs và OPFRs trong không khí là kết quả đóng góp của PBDEs và OPFRs trong cả pha khí và pha hạt (các hạt bụi lơ lửng trong không khí). Hầu hết các quy trình liên quan đến việc xác định hàm lượng PBDEs và OPFRs trong môi trường không khí trong nhà ước tính nồng độ tổng thể của chúng ở cả pha hạt và phần dễ bay hơi. Do đó, trong quá trình lấy mẫu không khí để phân tích PBDEs và OPFRs, cần lấy cả pha khí và pha hạt. Các phương pháp lấy mẫu phổ biến để xác định nồng độ các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi và bán bay hơi trong không khí cũng phù hợp cho việc lấy mẫu để phân tích PBDEs và OPFRs trong không khí. Hiện nay, các kỹ thuật phổ biến để thu mẫu không khí trong phân tích các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi và bán bay hơi cũng như phân tích các hợp chất PBDEs và OPFRs gồm [41, 102]:

**Lấy mẫu không khí thụ động:** Các chất cần phân tích được hấp phụ vào trong các vật liệu hấp phụ như bột polyurethan foam (PUF), silicagel, nhựa XAD, than hoạt tính hay polyme xốp mà không cần bơm hút hay tác động nào khác. Đây là kỹ thuật khá đơn giản, tuy nhiên thời gian thu mẫu lâu và tốn nhiều dung môi rửa giải.

**Lấy mẫu không khí chủ động:** Các chất cần phân tích được hấp phụ vào vật liệu hấp phụ như silicagel, than hoạt tính, polyurethan foam, nhựa XAD, màng lọc thủy tinh, màng lọc thạch anh... dưới tác động bên ngoài như bơm hút tốc độ thấp trong khoảng thời gian từ 4 tiếng đến 24 tiếng.

#### **❖ Một số màng lọc dùng lấy mẫu ở pha hạt:**

**Màng lọc thạch anh (Quartz Fiber Filter - QFF):** được làm từ 100% tinh thể thạch anh nên nó rất tinh khiết, được nhiệt độ cao. Màng lọc thạch anh trơ về tương tác hóa học và sinh học. Mặt khác, nó có khả năng lưu trữ chất vô thời hạn mà không bị ảnh hưởng bởi độ ẩm và có thể được làm sạch dễ dàng. Chính vì những ưu điểm vượt trội đó, màng lọc thạch anh đã được sử dụng trong nhiều nghiên cứu [24, 103].

**Màng lọc thủy tinh (Glass Fiber Filter - GFF):** được làm từ 100% sợi thủy tinh borosilicate nên nó rất tinh khiết và trắng. Nó khả năng chịu nhiệt độ lên tới 500°C, với chất kết dính là nhựa hữu cơ nên màng lọc thủy tinh khá bền, cho phép lọc với

tốc độ dòng chảy cao, dễ dàng xử lý và giảm tắc nghẽn khi lọc. Màng lọc thủy tinh cũng đã được sử dụng để lấy mẫu khí trong một số nghiên cứu [41, 68].

Nếu màng lọc thủy tinh được kết dính bằng nhựa hữu cơ thì màng lọc thạch anh lại không chứa phụ gia. Do đó, màng lọc thạch anh có độ tinh khiết cao hơn và rất phù hợp trong phân tích lượng vết. Mặt khác, màng lọc thạch anh có khả năng kháng axit, cho phép dòng khí đi qua với tốc độ cao và khả năng kết dính rất tốt.

❖ *Một số vật liệu hấp phụ lấy mẫu ở pha hơi:*

Polyurethan foam (PUF): được tạo ra từ phản ứng của polyol chứa hai hoặc nhiều nhóm hydroxyl trên mỗi phân tử ( $R'-(OH)_n$ ) với diisocyanate hoặc isocyanate cao phân tử với sự có mặt của chất xúc tác.

Nhựa XAD-2: là chất đồng trùng hợp kỵ nước của nhựa styrene-divinylbenzene. Ống XAD-2 được sử dụng chủ yếu trong lấy mẫu khối lượng lớn và làm chất hấp phụ các hợp chất hữu cơ [104].

Nếu xét về diện tích bề mặt riêng thì XAD-2 có diện tích bề mặt riêng lớn hơn PUF, vì thế, XAD-2 được sử dụng khá phổ biến trong thời gian gần đây. Tuy nhiên, một số nghiên cứu đã ghi nhận sự hình thành oxy từ các loại thuốc trừ sâu (ví dụ, parathion) khi lấy mẫu bằng XAD-2 [105] trong khi PUF chưa thấy hiện tượng này.

*1.5.1.2. Kỹ thuật lấy mẫu bụi*

Bụi là tập hợp nhiều hạt rắn nhỏ, có kích thước khác nhau, tồn tại lâu trong không khí dưới dạng: bụi lơ lửng (khi các hạt bụi lơ lửng trong không khí, có kích thước từ 0,001-10 $\mu$ m), bụi lắng (khi hạt bụi đọng lại trên bề mặt vật thể, có kích thước > 10 $\mu$ m) và các hệ khí dung nhiều pha, gồm: hơi, khói, mù.

Mẫu bụi lắng thường được lấy bằng hai cách, một là quét thủ công bằng chổi nhỏ và hai là dùng máy hút bụi. Mẫu bụi sau khi thu thập được loại bỏ sơ bộ các mảnh vật liệu có kích thước lớn. Trước khi phân tích, các mẫu bụi được đồng nhất và rây qua sàng có kích thước 60-500  $\mu$ m và được bảo quản ở -20°C đến 4°C cho đến khi phân tích. Đa số các mẫu bụi lắng trong nghiên cứu phân tích xác định hàm lượng PBDEs và OPFRs thường được lấy bằng cả hai cách nêu trên, sau đó mẫu được rây qua sàng và đồng nhất trước khi tiến hành phân tích [48, 106, 107].

### **1.5.2. Phương pháp xử lý mẫu trong phân tích chất chống cháy cơ brom và cơ photpho**

#### **1.5.2.1. Phương pháp chiết tách các chất chống cháy cơ brom và cơ photpho trong bụi và không khí**

Để phân tích xác định hàm lượng PBDEs và OPFRs trong bụi và không khí, các OPFRs thường được chiết tách ra khỏi nền mẫu bằng các phương pháp chiết phổ biến như phương pháp chiết Soxhlet, chiết rung lắc cơ học (lỏng - rắn), chiết siêu âm, chiết tăng tốc dung môi (accelerated solvent extraction - ASE), chiết tách có hỗ trợ của vi sóng (microwave assisted extraction - MAE)... Tùy vào mục đích và điều kiện phòng thí nghiệm mà áp dụng các kỹ thuật chiết phù hợp.

Các phương pháp chiết cổ điển như phương pháp chiết Soxhlet có hiệu suất khá cao do nó có ưu điểm là chiết triệt để, tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là khá tốn thời gian (khoảng 16 - 24 tiếng) và sử dụng lượng lớn dung môi gây ảnh hưởng đến môi trường. Phương pháp chiết rung lắc cơ học, có ưu điểm là thời gian chiết ngắn (khoảng 1 tiếng) và sử dụng ít dung môi hơn, do vậy sẽ có lợi hơn cho môi trường và giá thành cũng giảm hơn tuy nhiên hiệu suất chiết không cao.

Phương pháp chiết siêu âm được thực hiện trong môi trường có năng lượng sóng siêu âm. Khi chiết, dưới tác dụng của năng lượng sóng siêu âm ở tần số 20 đến 40 kHz, các chất phân tích được tách ra khỏi nền mẫu và phân bố (hay hòa tan) vào trong dung môi chiết, tạo điều kiện cho cân bằng chiết xảy ra dễ dàng, nhanh hơn và triệt để hơn. Do đó, phương pháp chiết này đòi hỏi lượng dung môi ít hơn và thời gian chiết ngắn hơn, thường từ 10 ÷ 30 phút trong 2 ÷ 3 lần lặp lại [108].

Phương pháp chiết tăng tốc dung môi (Accelerated Solvent Extraction - ASE) hay chiết lỏng điều áp (Pressurised Liquid Extraction - PLE) sử dụng nhiệt độ và áp suất cao với dung môi lỏng để giúp việc tách các chất phân tích khỏi nền mẫu nhanh chóng và hiệu quả. Khi quá trình chiết được tiến hành ở nhiệt độ cao thì tốc độ khuếch tán dung môi nhanh hơn, độ nhớt dung môi giảm, tương tác hòa tan nền mẫu dễ bị phá vỡ hơn cho phép tách các chất phân tích ra khỏi nền mẫu dễ dàng. Phương pháp này tốn ít thời gian hơn, cần ít dung môi hơn và hiệu quả chiết cao hơn. Bên cạnh đó, các kỹ thuật này còn tự động hóa và cho phép chiết tách nhiều mẫu đồng thời.

Bên cạnh lựa chọn phương pháp chiết, lựa chọn dung môi chiết cũng rất quan trọng, nó chính là một trong những yếu tố quyết định hiệu quả của quá trình chiết tách.

- **Một số dung môi thường dùng chiết tách PBDEs và OPFRs**

Dung môi lựa chọn để chiết tách các chất phân tích cần có tính chọn lọc cao, hòa tan tốt chất phân tích và dễ dàng tách chất phân tích ra khỏi nền mẫu. Theo các tài liệu được công bố thì PBDEs trong bụi và không khí thường được chiết xuất bằng hexane (Hex), hỗn hợp của hexane:dichloromethane (Hex:DCM, thường là 1:1, v/v), hoặc DCM [63, 109]. Một vài phương pháp sử dụng hỗn hợp hexane:acetone (Hex:Ace, 1:1, v/v) hoặc toluene [110]. Việc chiết OPFRs trong bụi và không khí thường được thực hiện bằng hỗn hợp Hex:DCM (1:1, v/v) và DCM hay nhiều dung môi chiết phân cực hơn như Ace, hỗn hợp ethyl acetate/ cyclo hexane hoặc hỗn hợp có chứa Ace với các tỉ lệ thể tích khác nhau cũng đã được sử dụng [107, 111, 112].

#### 1.5.2.2. Làm sạch các dịch chiết và tinh chế mẫu

Trong nền mẫu thường có nhiều tạp chất được chiết xuất đồng thời với các chất cần phân tích trong quá trình chiết do sự phức tạp vốn có của nền mẫu. Những chất gây nhiễu như vậy có thể dẫn đến sự gia tăng nền trong phổ khối, làm giảm độ chọn lọc và độ nhạy của thiết bị, và ngoài ra còn làm ô nhiễm hệ thống GC. Để tránh những vấn đề như vậy, sau khi chiết tách, các dịch chiết từ mẫu cần được làm sạch trước khi phân tích để loại bỏ ảnh hưởng của các tạp chất này bằng cách sử dụng cột chiết pha rắn có chứa các chất hấp phụ như silicagel, alumin và florisil [111-113].

Muenhor và các cộng sự đã sử dụng cột chiết pha rắn có chứa florisil để làm sạch các chất cần phân tích được chiết suất từ mẫu bụi và không khí. PBDEs đã được rửa giải bằng dung môi hexane [114]. Van der Eede và các cộng sự hay Zeng và các cộng sự cũng đã sử dụng cột florisil để làm sạch các OPFRs được chiết xuất từ mẫu bụi với dung môi rửa giải ethyl acetate [48, 111]. Möller và cộng sự đã sử dụng silicagel để làm sạch dịch chiết từ bụi và sử dụng hỗn hợp dichloromethane:acetone (1:1, v/v) làm dung môi rửa giải OPFRs [115]. He và các cộng sự đã sử dụng cột chiết pha rắn có chứa silica gel và alumina để làm sạch và tách phân đoạn PBDEs và OPFRs trong dịch chiết mẫu bụi. Hỗn hợp hexane và DCM được sử dụng để rửa giải phân đoạn chứa PBDEs và dung môi ethyl acetate được sử dụng để rửa giải phân đoạn chứa OPFRs [116].

Các phương pháp chiết tách và tinh chế PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi và mẫu không khí trong một số tài liệu được trình bày trong bảng 1.5.

**Bảng 1.5.** Một số phương pháp xử lý mẫu bụi và khí trong phân tích PBDEs và OPFRs

Nền mẫu	Chất phân tích	Kỹ thuật chiết	Làm sạch	Phương pháp	Độ thu hồi (%)	Trích dẫn
Mẫu không khí trong nhà - Mỹ, Canada	PBDEs	Chiết Soxhlet với hỗn hợp acetone:hexane (1:1, v/v) Thời gian chiết: 24 tiếng	Làm sạch và phân đoạn trên cột chiết silica với dung môi rửa giải là hexane và hỗn hợp hexane: DCM (1:1, v/v).	GC-MS	-	Venier. và cs, 2016 [110]
Mẫu không khí trong nhà ở Anh	PBDEs	Chiết Soxhlet với dung môi hexane Thời gian chiết: 24 tiếng	Xử lý bằng H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> đặc và làm sạch trên cột Florisil với dung môi rửa giải là hexane.	GC-MS	-	Harrad. và cs, 2006 [72]
Mẫu bụi trong nhà ở Mỹ, Canada, Séc	PBDEs	Chiết siêu âm với hỗn hợp acetone:hexane (1:1, v/v), chiết 3 lần. Thời gian chiết: 30 phút/lần	Làm sạch và phân đoạn trên cột silicagel với dung môi rửa giải là hexane và hỗn hợp Hex:DCM (1:1, v/v).	GC-MS	-	Venier. và cs, 2016 [110]
Mẫu bụi trong nhà ở Anh	PBDEs	Chiết bằng phương pháp chiết tăng tốc dung môi (ASE) với dung môi hexane	Xử lý bằng H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> đặc và làm sạch trên cột Florisil với dung môi rửa giải là hexane.	GC-MS	45 - 67	Harrad. và cs, 2006 [72]
Mẫu bụi trong nhà ở Nigeria	PBDEs	Chiết Soxhlet với hỗn hợp hexane: acetone (2:1, v/v) Thời gian chiết: 24 tiếng	Làm sạch trên cột silicagel đa lớp với dung môi rửa giải là hỗn hợp hexane: DCM (5:1, v/v)	GC-MS	65 - 90	Olukunle. và cs, 2015 [117]
Mẫu bụi trong nhà ở Đức	PBDEs OPFRs	Chiết siêu âm với hỗn hợp hexane: acetone (3:1, v/v), chiết 3 lần. Thời gian chiết: 5 phút/lần	Làm sạch trên cột Florisil, dung môi rửa giải hexane (F1: PBDEs) và etyl axetat (F2: OPFRs). F1 tiếp tục được làm sạch trên cột silica gel 44% axit cùng hỗn hợp dung môi Hex : DCM (1:1, v/v)	GC-MS		Brommer. và cs, 2012 [118]

Nền mẫu	Chất phân tích	Kỹ thuật chiết	Làm sạch	Phương pháp	Hiệu suất thu hồi (%)	Trích dẫn
Mẫu không khí ở Địa Trung Hải	OPFRs	Chiết Soxhlet với dung môi dichloromethane. Thời gian chiết: 24 tiếng	Cột Alumina với hỗn hợp dung môi rửa giải là hexane/dichloromethane	GC-MS	42 - 68	Castro-Jiméne. và cs, 2014 [119]
Mẫu không khí ở Nepal	OPFRs	Chiết Soxhlet với hỗn hợp dung môi DCM: methanol (2:1, v/v). Thời gian chiết: 24 tiếng	Làm sạch trên cột Supelclean Envi Florisil. Phân đoạn chứa OPFRs đã được rửa giải bằng 20 ml ethyl acetate.	GC-MS	80 - 124	Yadav. và cs, 2017 [120]
Mẫu không khí ở Bizerte, Tunisia	OPFRs	Chiết tăng tốc dung môi (ASE) với dung môi DCM, chiết 3 vòng. Thời gian chiết: 5 phút/vòng	Làm sạch trên cột Silica-alumina với dung môi rửa giải ở phân đoạn chứa OPFRs là DCM/Ace (70:30, v/v).	GC-MS	77 - 125	Castro-Jiméne. và cs, 2018 [121]
Mẫu không khí ở Đức	OPFRs	Chiết siêu âm với hỗn hợp hexane:acetone (3:1, v/v) Thời gian chiết: 25 phút/lần	Làm sạch trên cột Florisil với dung môi rửa giải là hỗn hợp hexane:acetone (1:1, v/v).	GC-MS	77 - 122	Zhou. và cs, 2016 [103]
Mẫu không khí ở Úc	OPFRs PBDEs	Chiết tăng tốc dung môi (ASE) với hỗn hợp Hex: Ace (50:50, v/v), chiết 3 vòng. Thời gian chiết: 5 phút/vòng	Làm sạch và tách phân đoạn trên cột chứa silica gel và alumina. Phân đoạn 1 (chứa PBDEs) rửa giải bằng hỗn hợp hexan: DCM (50:50, v/v), phân đoạn 2 (chứa OPFRs) rửa giải bằng etyl axetat	GC-MS	78 - 130	He. và c.s, 2018 [68]
Mẫu bụi ở Trung Quốc	OPFRs	Chiết Soxhlet mẫu với dung môi dichloromethane. Thời gian chiết: 24 tiếng	Cột ENVI-Florisil với dung môi rửa giải là ethyl acetate	GC-MS	62 - 106	Zeng. và cs, 2017 [48]



Nền mẫu	Chất phân tích	Kỹ thuật chiết	Làm sạch	Phương pháp	Hiệu suất thu hồi (%)	Trích dẫn
Mẫu bụi	OPFRs PBDEs	Chiết siêu âm với hỗn hợp ethyl acetate/cyclohexane (5:2, v/v), chiết 3 lần × 10 mL (10 phút/lần)	Cột Florisil với hỗn hợp dung môi rửa giải EtAc/cyclohexane (5:2, v/v)	GC-MS	48 - 141	Cristale. và cs, 2018 [70]
Mẫu bụi ở Canada	OPFRs	Chiết siêu âm với hỗn hợp Hex/Ace (1:1, v/v), chiết 2 lần × 3 mL. Thời gian: 5 phút/lần	Cột hydrophilic-lipophilic-balanced polypropylene (HLB) với dung môi rửa giải Hex/DCM (1:1, v/v)	GC-MS	60 - 118	Fan. và cs, 2014 [122]
Mẫu bụi ở Bắc Kinh, Trung Quốc	OPFRs	Chiết lắc với dung môi acetonitrile. Thời gian chiết: 12 tiếng	Cột chiết pha rắn ENVI-18 với dung môi rửa giải là hỗn hợp DCM:acetonitril (1:3)	HPLC-MS/MS	78 - 113	Li. và cs, 2018 [113]
Mẫu bụi ở Mỹ	OPFRs	Chiết tăng tốc dung môi (ASE) với hỗn hợp dung môi DCM:Hex (50:50, v/v)	Cột chiết pha rắn Alumin khử hoạt tính 6% với dung môi rửa giải là hỗn hợp dichloromethane:hexan (1:1)	GC-MS	79 - 93	Meeker. và c.s, 2010 [91]
Mẫu bụi ở Canada, Thổ Nhĩ Kỳ, Ai Cập	OPFRs	Chiết siêu âm với 3 mL dung môi dichloromethane, chiết 3 lần. Thời gian chiết: 10 phút/lần	Cột Florisil với dung môi rửa giải là ethyl acetate.	GC-MS	88 - 113	Shoeib. và c.s, 2018 [123]
Mẫu bụi ở Úc	OPFRs PBDEs	Chiết tăng tốc dung môi (ASE) với hỗn hợp Hex/Ace (50:50, v/v), chiết 3 vòng. Thời gian chiết: 5 phút/vòng	Mẫu được làm sạch và tách thành hai phân đoạn trên cột chứa silica gel và alumina. Phân đoạn 1 (chứa PBDEs) rửa giải bằng hỗn hợp hexan: DCM (50:50, v/v), phân đoạn 2 (chứa OPFRs) rửa giải bằng etyl axetat	GC-MS	78 - 130	He. và c.s, 2018 [68]

### 1.5.3. Phương pháp phân tích các chất chống cháy cơ brom và cơ phot pho

Phương pháp sắc ký khí với detector bắt giữ điện tử (GC-ECD) hoặc sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS) thường được sử dụng để định lượng các PBDEs trong mẫu môi trường. Detector bắt giữ điện tử (ECD) rất nhạy với các hợp chất hữu cơ chứa các nguyên tử halogen nhưng nó lại có tính chọn lọc kém. Bất kỳ hợp chất nào chứa halogen đều tạo ra tín hiệu và do đó việc phân tích PBDEs có thể bị ảnh hưởng, đặc biệt sự hiện diện của các chất chứa halogen như PCBs ở nồng độ cao có thể ảnh hưởng đến việc định lượng chính xác PBDEs [124]. ECD không chọn lọc đồng vị. Do đó, việc sử dụng các chất chuẩn nội được dán nhãn  $^{13}\text{C}_{12}$  là không thực tế do đồng vị rửa giải với các hợp chất gốc. Việc xác định PBDEs khi sử dụng khối phổ đã mang lại những lợi thế nhất định trong việc xác định các hợp chất này do MS là một công cụ nhận dạng tốt hơn. Nó có độ chọn lọc cao hơn và khả năng sử dụng các hợp chất được đánh dấu đồng vị để định lượng. Việc xác định PBDEs bằng phương pháp khối phổ thường được thực hiện với chế độ ion hóa âm bắt điện tử (ECNI) hoặc ion hóa tác động điện tử (EI), ở chế độ quét toàn bộ (SCAN), theo dõi ion chọn lọc (SIM) hoặc chế độ theo dõi phản ứng chọn lọc trong các công cụ MS/MS.

Các OPFRs được xác định trong hầu hết các nghiên cứu chủ yếu là các alkyl phot phát, aryl phot phát và alkyl phot phát clo hóa. Các hợp chất này chủ yếu được phát hiện bằng phương pháp sắc ký khí (GC) hoặc sắc ký lỏng (LC) ghép nối với khối phổ hoặc các detector chọn lọc sau các bước chiết xuất và làm sạch trước đó. Một số phương pháp phân tích đã được sử dụng để xác định các OPFRs như: sắc ký khí với detector quang kế ngọn lửa (GC-FPD), sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS), sắc ký khí với detector nitơ phot pho (GC-NPD), sắc ký lỏng khối phổ hai lần (LC-MS/MS), sắc ký khí với detector trắc quang ngọn lửa xung (GC-PFPD) và sắc ký khí ghép nối khối phổ plasma cảm ứng (GC-ICP-MS) [26, 125-127].

Detector nitơ phot pho (NPD) cũng đã được sử dụng để xác định các OPFRs. Theo Björklund và các cộng sự (2004), lợi thế của việc sử dụng GC-NPD là LOD thấp và độ nhạy cao đối với các hợp chất chứa phot pho [25, 128]. Tuy nhiên, García-López và cộng sự (2009) đã đề cập đến nhược điểm của detector NPD là tính chọn lọc không đạt yêu cầu đối với OPFRs do các hợp chất chứa phot pho khác trong cùng nền mẫu có thể cùng rửa giải với các chất phân tích, dẫn đến phát hiện sai và/hoặc

đánh giá quá cao hàm lượng các OPFRs phân tích [129]. Sử dụng detector quang kế ngọn lửa (FPD) cũng cho độ nhạy và độ chọn lọc tương tự detector NPD [130]. Tuy nhiên, việc sử dụng khối phổ đã mang lại nhiều ưu điểm trong việc xác định các hợp chất này do MS là một công cụ nhận dạng tốt hơn. Nó có độ chọn lọc cao hơn và khả năng sử dụng các hợp chất được đánh dấu đồng vị để định lượng [26]. Do đó, GC-MS hoặc GC-MS/MS với chế độ chọn lọc ion (SIM) là các kỹ thuật được sử dụng chủ yếu.

Sắc ký lỏng ghép nối khối phổ (LC-MS) cũng thích hợp để xác định các OPFRs kém bay hơi. Tuy nhiên, khi sử dụng LC-MS để phân tích OPFRs, sự tạo thành các phức chất bền với các cation kim loại như  $\text{Na}^+$  (ví dụ:  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  và  $[2\text{M} + \text{Na}]^+$ ) có thể có trong mẫu sẽ gây bất lợi. Sự phong phú tương đối của các phức chất này được xác định bởi nồng độ của các cation kim loại và độ pH. Do đó, bằng cách điều chỉnh độ pH, các phức chất này sẽ được loại bỏ hiệu quả hơn [126].

So sánh các phương pháp đang được sử dụng để định lượng OPFRs như GC-NPD, GC-FPD, GC-ECD, GC-MS, GC-ICP-MS và LC-MS/MS. GC-ICP-MS là phương pháp GC-MS thể hiện nhiều ưu điểm nhất, vì nó cho sắc ký đồ ít nhiễu hơn nhiều trong khi cho độ thu hồi và LOD tương tự (LOD của thiết bị là 5 - 10 ng/mL) như với các phương pháp phân tích GC-NPD và GC-ECD [129]. Nhìn chung, các phương pháp sắc ký ghép nối khối phổ được đặc trưng bởi việc nhận dạng và định lượng chính xác. Tuy nhiên, ảnh hưởng của nền mẫu dẫn đến tăng cường hoặc triệt tiêu tín hiệu [131]. Để tránh điều này, các phương pháp định lượng sử dụng chất nội chuẩn và pha loãng đồng vị đã được thực hiện. Như vậy, ưu điểm của việc sử dụng MS thay vì NPD cho độ chọn lọc cao hơn và có khả năng tùy chọn sử dụng các hợp chất được đánh dấu đồng vị để định lượng.

Các điều kiện tách và phân tích PBDEs và OPFRs bằng phương pháp sắc ký khí kết nối khối phổ (GC-MS) trong một số nghiên cứu đã báo cáo trên thế giới được trình bày trong bảng 1.6.

**Bảng 1.6.** Các điều kiện tách và phân tích PBDEs và OPFRs trên thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS)

<b>Chất phân tích</b>	<b>Cột tách</b>	<b>Khí mang</b>	<b>Chương trình nhiệt độ</b>	<b>Chế độ ion – quan sát</b>	<b>Trích dẫn</b>
<b>PBDEs</b>	DB-5 (15 m × 0,25 mm i.d. × 0,1 μm)	He, tốc độ 1 mL/phút	Từ 92°C (giữ 1,5 phút), tăng lên 300°C (10°C/phút, giữ 3 phút), tăng tiếp 310°C (40°C/phút) và giữ 5 phút.	ECNI-SIM - Chế độ bơm: không chia dòng - Nhiệt độ nguồn ion: 250°C - Thẻ tích bơm mẫu: 1 μL	Brommer. và cs, 2012 [118]
<b>PBDEs</b>	DB-5HT (15 m × 0,25 mm i.d. × 0,1 μm)	He, tốc độ 1 mL/phút	Từ 140°C (giữ 1 phút), tăng lên 320°C (10°C/phút, giữ 0 phút).	EI-SIM - Chế độ bơm: không chia dòng - Nhiệt độ nguồn ion: 250°C - Thẻ tích bơm mẫu: 1 μL	Sjodin. và cs, 2008 [132]
<b>PBDEs</b>	DB-5MS (15 m × 0,25 mm i.d. × 0,1 μm)	He, tốc độ 1,2 mL/phút	Từ 110°C (giữ 2 phút), tăng lên 180°C (30°C/phút), tăng tiếp 260°C (20°C/phút), tăng tiếp 325°C (10°C/phút) và giữ 6 phút.	ECNI-SIM - Chế độ bơm: không chia dòng - Nhiệt độ nguồn ion: 230°C - Thẻ tích bơm mẫu: 1 μL	Fromme. và cs, 2014 [133]
<b>PBDEs</b>	DB-5MS (15 m × 0,25 mm i.d. × 0,1 μm)	He, tốc độ 1,4 mL/phút	Từ 80°C (giữ 2 phút), tăng lên 300°C (30°C/phút), tăng tiếp 310°C (2°C/phút) và giữ 5 phút.	CI-SIM - Chế độ bơm: không chia dòng - Nhiệt độ nguồn ion: 230°C - Thẻ tích bơm mẫu: 1 μL	Zhou. và cs, 2016 [61]
<b>PBDEs</b>	DB-5ht (15 m × 0,25 mm i.d. × 0,1 μm)	He, tốc độ 1,2 mL/phút	Từ 135°C (giữ 1 phút), tăng lên 215°C (10°C/phút), tăng lên 275°C (5°C/phút), tăng lên 295°C (20°C/phút, giữ 0,5 phút), tăng tiếp 310°C (20°C/phút) và giữ 5 phút.	ECNI-SIM - Chế độ bơm: không chia dòng - Nhiệt độ nguồn ion: 250°C - Thẻ tích bơm mẫu: 2 μL	Anh. và cs, 2018 [134]

<b>Chất phân tích</b>	<b>Cột tách</b>	<b>Khí mang</b>	<b>Chương trình nhiệt độ</b>	<b>Chế độ ion - quan sát</b>	<b>Trích dẫn</b>
<b>OPFRs</b>	HT-8 (25 m × 0,22 mm i.d. × 0,25 μm)	He, tốc độ 1 mL/phút	Từ 90°C (giữ 1,25 phút), tăng lên 240°C (10°C/phút), tăng tiếp 310°C (20°C/phút) và giữ 10 phút.	EI-SIM - Chế độ bơm: không chia dòng - Nhiệt độ nguồn ion: 230°C - Thể tích bơm mẫu: 1 μL	Brommer. và cs, 2012 [118]
<b>OPFRs</b>	DB-5 (15 m × 0,25 mm i.d. × 0,1 μm)	He, tốc độ 1 mL/phút	Từ 60°C (giữ 1 phút), tăng lên 220°C (30°C/phút), tăng tiếp 300°C (5°C/phút) và giữ 15 phút	EI-SIM - Chế độ bơm: không chia dòng - Nhiệt độ nguồn ion: 230°C - Thể tích bơm mẫu: 1 μL	Yadav. và cs, 2017 [120]
<b>OPFRs</b>	DB-5 (30 m × 0,25 mm i.d. × 0,25 μm)	He, tốc độ 1,5 mL/phút	Từ 70°C (giữ 1,5 phút), tăng lên 280°C (10°C/phút, giữ 5 phút), tăng tiếp 310°C (10°C/phút) và giữ 1 phút.	EI-SIM - Chế độ bơm: không chia dòng - Nhiệt độ nguồn ion: 250°C - Thể tích bơm mẫu: 2 μL	Hartmann. và cs, 2004 [135]
<b>OPFRs</b>	HP-5MS (30 m × 0,25 mm i.d. × 0,25 μm)	He, tốc độ 1 mL/phút	Từ 90°C tăng lên 132°C (3°C/phút), tăng tiếp 235°C (2°C/phút), tăng tiếp 300°C (25°C/phút) và giữ 5 phút.	EI-SIM - Chế độ bơm: không chia dòng - Nhiệt độ nguồn ion: 250°C - Thể tích bơm mẫu: 2 μL	Castro-Jiménez. và cs, 2018 [121]
<b>OPFRs</b>	TG-5MS (30 m × 0,25 mm i.d. × 0,25 μm)	He, tốc độ 1,1 mL/phút	Từ 45°C (giữ 2 phút), tăng lên 220°C (5°C/phút, giữ 3 phút), tăng tiếp 235°C (2°C/phút), tăng tiếp 300°C (10°C/phút) và giữ 15 phút.	EI-SIM - Chế độ bơm: không chia dòng - Nhiệt độ nguồn ion: 250°C - Thể tích bơm mẫu: 1 μL	Zhou. và cs, 2016 [103]
<b>OPFRs</b>	DB-1701 (30 m × 0,25 mm i.d. × 0,25 μm)	He, tốc độ 1 mL/phút	Từ 60°C (giữ 1,5 phút), tăng lên 275°C (10°C/phút) và giữ 10 phút.	PCI-SCAN - Chế độ bơm: không chia dòng - Nhiệt độ nguồn ion: 250°C - Thể tích bơm mẫu: 1 μL	Fan. và cs, 2014 [122]

## 1.6. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước

### 1.6.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới

Sự xuất hiện và phân bố các hợp chất PBDEs và OPFRs trong môi trường, đặc biệt là môi trường trong nhà đã và đang nhận được sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học trên thế giới. Hiện nay, thế giới đã có những công trình nghiên cứu về sự xuất hiện và phân bố của các chất chống cháy cơ brom và cơ phot pho trong không khí, bụi khí, nước, đất, trầm tích, trong nước thải và chất thải rắn cũng như sự tích lũy của các chất này trong một số sinh vật biển và khả năng phơi nhiễm của các chất này ở người. Tại các nước phát triển như Mỹ, Anh, Đức, Nhật, Hàn Quốc và Trung Quốc, hàm lượng PBDEs và OPFRs phát hiện được trong các mẫu môi trường với hàm lượng tương đối cao. Nghiên cứu của Moon và cộng sự đã cho thấy sự hiện diện và tích tụ của PBDEs trong trầm tích ven biển từ các khí công nghiệp ở Hàn Quốc với nồng độ  $\Sigma$ PBDEs dao động từ 2,03-2253 ng/g trọng lượng khô, trong khi Ohta xác định được hàm lượng  $\Sigma$ PBDEs trong trầm tích ở vịnh Osaka, Nhật dao động từ 8-353 ng/g trọng lượng khô [136]. Cao và cộng sự đã xác định được sự hiện diện của các OPFRs trong trầm tích ở hồ Thái Hồ, Trung Quốc với hàm lượng  $\Sigma$ OPFRs dao động từ 3,38-14,25  $\mu$ g/g, trong đó, tris (2-chloroiso-propyl) phosphate (TCIPP), tris (2-chloroethyl) photphat (TCEP) và tris (2-butoxyetyl) photphat (TBOEP) là những hợp chất chiếm ưu thế [56]. Nghiên cứu của Wolschke và cộng sự cũng cho thấy sự hiện diện của các OPFRs trong sông Elbe ở Đức với tổng hàm lượng  $\Sigma$ OPFRs trung bình là  $627 \pm 57$  ng/L [137]. Theo công bố của Shao và các cộng sự, hàm lượng  $\Sigma$ PBDEs trong nước mặt tại cửa sông Ngọc Trai, Bắc Kinh, Trung Quốc dao động từ 0,08-2,80 ng/L. Mahmood và cộng sự đã báo cáo nồng độ  $\Sigma$ PBDEs trong nước mặt ở sông Chenab, Pakistan dao động từ 0,48-73,4 ng/L [53].

Bên cạnh đó, các nghiên cứu về sự xuất hiện và phân bố của PBDEs và OPFRs trong môi trường trong nhà cũng như sự phơi nhiễm của chúng đến con người rất được quan tâm. Các nghiên cứu của Harrad và Sjodin cùng các cộng sự đã cho thấy sự hiện diện của PBDEs trong bụi nhà ở Anh, Canada, và Mỹ với hàm lượng tương đối cao, lần lượt dao động trong khoảng 360-520000 ng/g, 750-3500 ng/g và 950-54000 ng/g [109]. Li và cộng sự cũng đã xác định được sự hiện diện của OPFRs trong bụi nhà của 12 nước với tổng nồng độ các OPFRs dao động từ 49,4-249000 ng/g. Nồng độ  $\Sigma$ OPFRs trong bụi trong nhà ở các nước công nghiệp

phát triển (Hàn Quốc: trung bình, 31.300 ng/g; Nhật Bản: 29.800 ng/g; và Hoa Kỳ: 26.500 ng/g) cao hơn một hoặc hai bậc so với các nước công nghiệp kém phát triển hơn (Hy Lạp: 7140 ng/g, Ả Rập Xê Út: 5310 ng/g, Kuwait: 4420, Romania: 4110 ng/g, Colombia: 374 ng/g, Ấn Độ: 276 ng/g và Pakistan: 138 ng/g) [66]. Toms cùng các đồng sự đã có công trình nghiên cứu về sự xuất hiện của PBDEs trong môi trường trong nhà ở vùng Đông Nam Queensland, Úc. Đối với không khí trong nhà,  $\Sigma$ PBDEs dao động từ 0,5-179  $\text{pg}/\text{m}^3$  và 15-487  $\text{pg}/\text{m}^3$  cho không khí ở văn phòng. Trong bụi,  $\Sigma$ PBDEs dao động từ 87-733 ng/g đối với bụi trong nhà và 583-3070 ng/g đối với bụi văn phòng [138]. Một số nghiên cứu khác cũng đã cho thấy bụi và không khí trong nhà có nồng độ  $\Sigma$ PBDEs và  $\Sigma$ OPFRs cao hơn so với bụi và không khí ngoài trời, điều này có thể liên quan đến việc sử dụng và giải phóng các chất này từ các sản phẩm tiêu dùng và vật liệu xây dựng cũng như sự lưu giữ không khí trong nhà trong khi nồng độ ngoài trời có khả năng là do sự phát thải từ các nguồn bên ngoài cũng như từ môi trường trong nhà [2, 50]. Nghiên cứu của Zhou và các cộng sự về sự hiện của 9 OPFRs trong không khí trong nhà và ngoài trời ở Đức cho thấy, nồng độ  $\Sigma$ OPFRs trong không khí trong nhà tương đối cao, dao động từ 3,30-751,0  $\text{ng}/\text{m}^3$  với mức trung bình là 40,23  $\text{ng}/\text{m}^3$ , cao hơn xấp xỉ tám lần so với trong không khí ngoài trời (trung bình 5,38  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) với Tris(2-chloroisopropyl)phosphate (TCIPP) và tributyl phosphate là các hợp chất chiếm ưu thế trong cả không khí trong nhà và ngoài trời [103]. Nghiên cứu của Chen và cộng sự về bụi trong nhà và ngoài trời ở Thành Đô, Trung Quốc cũng cho thấy hàm lượng PBDEs và OPFRs trong bụi trong nhà cao hơn bụi ngoài trời. Tổng hàm lượng của 13 OPFRs trong bụi trong nhà dao động từ 34,0-32074 ng/g (trung bình 482 ng/g), cao hơn khoảng 2,5 lần so với bụi ngoài trời với hàm lượng dao động từ 62,7-809 ng/g (trung bình 186 ng/g). Tương tự, tổng hàm lượng của 11 PBDEs trong bụi trong nhà dao động từ 54,5-3485 ng/g (trung bình 165 ng/g), gấp hơn 2 lần so với bụi ngoài trời với hàm lượng dao động từ 30,4-157 ng/g (trung bình 79 ng/g).

### ***1.6.2. Tình hình nghiên cứu trong nước***

Tại Việt Nam, các nghiên cứu về các chất chống cháy như PBDEs và OPFRs mới được quan tâm trong những năm gần đây tuy nhiên mới chỉ có một số nghiên cứu về nhóm chất chống cháy PBDEs trong trầm tích, bụi tại một số đô thị ở Việt Nam. Nghiên cứu của Từ Bình Minh và các cộng sự cho thấy sự hiện diện của PBDEs

trong trầm tích tại một số khu vực phía Bắc với hàm lượng dao động trong khoảng 1,31-1715 ng/g trọng lượng khô (trung bình 324 ng/g) [139]. Nghiên cứu của Trịnh Thị Thắm và các cộng sự cũng đã đánh giá mức độ tích lũy của 7 đồng loại PBDEs trong trầm tích bùn và hai loại động vật nhuyễn thể tại làng nghề tái chế nhựa Minh Khai, tỉnh Hưng Yên. Kết quả cho thấy sự tích lũy PBDEs trong trầm tích bùn khá cao và có mối tương quan thuận với hàm lượng PBDEs trong mẫu sinh học với tổng nồng độ PBDEs trong mẫu bùn và động vật nhuyễn thể dao động lần lượt trong khoảng 6,03-183 ng/g trọng lượng khô và 10,2-129 ng/g trọng lượng ướt [140]. Tác giả Hoàng Quốc Anh và cộng sự cũng đã nghiên cứu đánh giá hàm lượng PBDEs trong bụi đường ở một số khu vực phía Bắc. Kết quả cho thấy, PBDEs được phát hiện trong tất cả các mẫu với tổng hàm lượng PBDEs trong khoảng 0,91-56 ng/g (trung bình 16 ng/g), trong đó BDE-209 là đồng loại chiếm ưu thế trong tất cả các mẫu [134]. Bên cạnh một số nghiên cứu về sự xuất hiện của PBDEs trong một số môi trường thì các nghiên cứu về OPFRs còn rất hạn chế, đặc biệt là trong môi trường không khí.

❖ *Từ các thông tin và dữ liệu trình bày ở phần tổng quan cho thấy:*

Nhu cầu sử dụng rộng rãi PBDEs và OPFRs trong các sản phẩm tiêu dùng và vật liệu xây dựng đã dẫn đến sự phát tán rộng rãi của chúng trong nhiều môi trường khác nhau, đặc biệt là môi trường trong nhà và tiềm ẩn nguy cơ phơi nhiễm trực tiếp cho con người. Do đó, việc quan trắc và đánh giá mức độ ô nhiễm PBDEs và OPFRs trong bụi và không khí trong nhà là hết sức cần thiết, từ đó đánh giá sự phơi nhiễm cũng như những rủi ro về sức khỏe con người khi tiếp xúc với các hợp chất này. Việc nghiên cứu phát triển quy trình phân tích các chất chống cháy nhóm PBDEs và OPFRs trong bụi và không khí trong nhà đã được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm và nghiên cứu trong thời gian gần đây. Tuy nhiên, ở Việt Nam đây vẫn là một trong những vấn đề còn ít được quan tâm. Phương pháp sắc ký khí ghép nối khối phổ với chế độ chọn lọc ion được xem là phương pháp phù hợp để phân tích các nhóm chất chống cháy này do nó có khả năng phân tách tốt và có độ nhạy, độ chọn lọc cao.

Do đó, những nội dung chính của luận án cần tập trung nghiên cứu bao gồm:

1 - Tối ưu hoá phương pháp chiết tách đồng thời các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong bụi và không khí trong nhà và phân tích trên thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS).



2 - Thẩm định quy trình phân tích các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong mẫu bụi và mẫu không khí trong nhà.

3 - Phân tích xác định hàm lượng các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong mẫu bụi và mẫu không khí được thu thập tại các hộ gia đình ở khu vực nội thành Hà Nội trên thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS).

4 - Ước tính mức độ phơi nhiễm và đánh giá rủi ro sức khỏe cho cả người lớn và trẻ em khi tiếp xúc với các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong môi trường trong nhà thông qua con đường hô hấp, tiêu hóa (do nuốt phải bụi) và hấp thụ qua da.

## CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Đối tượng nghiên cứu

Các chất chống cháy cơ brom truyền thống thuộc nhóm polybrominated diphenyl ether (PBDEs) các chất chống cháy cơ phốt pho thuộc nhóm phosphate ester trong bụi lắng và không khí trong nhà.

### 2.2. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

#### 2.2.1. Hóa chất

- Các dung dịch chuẩn gốc của 13 PBDEs (BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 196, 197, 203, 206, 207 và 209) nồng độ 50 µg/mL được mua từ AccuStandard Inc. (New Haven, CT, Mỹ). Đây là những PBDEs thường được sử dụng trong thương mại và chiếm tỉ lệ lớn.

- Các dung dịch chuẩn gốc của 14 OPFRs: tributyl phosphate (TnBP); tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP); tris(1-chloro-2-propyl) phosphate (TCIPP, hỗn hợp 3 đồng phân); tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCIPP); tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP); triphenyl phosphate (TPhP); tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP); dibutyl phenyl phosphate (DBPP); 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPP); tri-o-cresyl phosphate (TOCP); tri-m-cresyl phosphate (TMCP) và tri-p-cresyl phosphate (TPCP) nồng độ 100 µg/mL được mua từ Wellington Laboratories (Ontario, Canada).

- Các chuẩn đồng hành (surrogate standards) dùng cho phân tích PBDEs gồm: FBDE-99 (6'-Fluoro-2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether), FBDE-183 (3-Fluoro-2,2',4,4',5,5',6-heptabromodiphenyl ether), FBDE-208 (4'-Fluoro-2,2',3,3',4,5,5',6,6'-nonabromodiphenyl ether) là các đồng loại BDE-99, -183, -208 mà có một nguyên tử hydro được thay thế bằng một nguyên tử flo nồng độ 50 µg/mL được mua từ AccuStandard Inc và <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-BDE-209 (decabromodiphenyl [<sup>13</sup>C<sub>12</sub>] ether) nồng độ 50 µg/mL được mua từ Wellington Laboratories (Ontario, Canada). Các chất chuẩn đồng hành dùng cho phân tích OPFRs gồm: TnBP-d27, TPhP-d15, and TCEP-d12 được mua từ Sigma-Aldrich (Đức). Đây là chuẩn đánh dấu đồng vị của TnBP, TPhP và TCEP, trong đó các nguyên tử hydro được thay thế bằng các deuteri.

Các chất chuẩn đồng hành này được thêm một lượng xác định vào mẫu phân tích ngay trước khi bắt đầu quá trình xử lý mẫu. Việc định lượng các hợp chất này

sau khi xử lý mẫu sẽ giúp đánh giá chính xác độ thu hồi của các chất cần phân tích theo quy trình phân tích đối với từng cấu tử và từng mẫu môi trường.

- Chất nội chuẩn (internal standard - IS) FBDE-154 (3'-Fluoro-2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphenyl ether) nồng độ 50 µg/mL (dùng cho phân tích PBDEs) được mua từ AccuStandard Inc (Mỹ) và Phenanthrene-d10 (Phen-d10) nồng độ 100 µg/mL (dùng cho phân tích OPFRs) được mua từ Thermo Fisher Scientific (Mỹ).

Chất nội chuẩn được thêm một lượng xác định như nhau vào dung dịch mẫu sau khi xử lý và trước khi định lượng trên thiết bị sắc ký theo phương pháp nội chuẩn nhằm hạn chế các sai số trong quá trình phân tích như định mức không chính xác hay sự sai lệch thể tích giữa các lần bơm mẫu. Đồng thời, từ diện tích pic của nội chuẩn và chất đồng hành, tính được hệ số đáp ứng của chất đồng hành với nội chuẩn, từ đó tính được nồng độ của chất đồng hành trong mẫu môi trường để tính độ thu hồi của phương pháp phân tích.

- Các dung môi hexane (Hex), acetone (Ace), dichloromethane (DCM), ethyl acetate (EtAc) and iso-octane được mua từ hãng Merck và đều thuộc loại tinh khiết cho phân tích lượng vết chất hữu cơ.

- Natri sulfat khan ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), silica gel và axit sulfuric đậm đặc ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%) loại tinh khiết cho phân tích được mua từ hãng Merck.

- Cột chiết pha rắn Supelclean™ ENVI™ Florisil® (500mg, 3 mL) được mua từ Supelco (Bellefonte, PA, USA).

- Cột silica gel axit (44%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):

+ Điều chế silica gel ngâm tẩm axit: Cân 50 g silica gel đã được hoạt hóa qua đêm ở 130 °C. Nhỏ từng giọt axit sulfuric đặc (22 mL) vào và khuấy liên tục cho đến khi thu được hỗn hợp đồng nhất và bảo quản trong chai có nắp vặn.

+ Cột silica gel được chuẩn bị bằng cách: nhồi cột sắc ký thủy tinh từ dưới lên trên với bông thủy tinh, 0,5 g natri sulfat khan, 1 g silica gel ngâm tẩm axit và 0,5 g natri sulfat khan.

- Khí He với độ tinh khiết 99,9999% dùng làm khí mang cho GC-MS.

- Mẫu bụi chuẩn tham chiếu SRM 2585 được mua từ Sigma-Aldrich (Đức).

#### ❖ Chuẩn bị dung dịch chuẩn PBDEs

- Chuẩn bị dung dịch chuẩn hỗn hợp (B1000) có nồng độ các BDE là 1 µg/mL (riêng BDE-209 là 10 µg/mL) từ các dung dịch chuẩn gốc: Lấy 1 mL dung dịch chuẩn

gốc BDE-209 nồng độ 50 µg/mL và 100 µL các dung dịch BDE còn lại có nồng độ 50 µg/mL vào bình định mức 5 mL rồi định mức đến vạch mức bằng dung môi iso-octane.

- Dung dịch hỗn hợp chuẩn đồng hành (SS-B1000) gồm FBDE-99, -183, -208 nồng độ 1 µg/mL và <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-BDE-209 nồng độ 10 µg/mL được chuẩn bị bằng cách lấy 100 µL các dung dịch FBDE-99, -183, -208 nồng độ 50 µg/mL và 1 mL dung dịch <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-BDE-209 nồng độ 50 µg/mL vào bình định mức 5 mL rồi định mức đến vạch mức bằng dung môi iso-octane.

- Dung dịch nội chuẩn FBDE-154 nồng độ 1 µg/mL (IS-B1000) được chuẩn bị từ dung dịch FBDE-154 nồng độ 50 µg/mL pha trong dung môi iso-octane.

Các dung dịch chuẩn làm việc của PBDEs được pha loãng bằng dung môi iso-octane được trình bày trong bảng 2.1.

**Bảng 2.1.** Các dung dịch chuẩn làm việc của PBDEs

<b>A. Dung dịch chuẩn làm việc</b>									
TT	Kí hiệu	Thể tích dung dịch cần lấy (µL)				Mục đích sử dụng			
		B1000	B100	B10	Iso-octan				
1	B100	100	-	-	900	Pha các dung dịch làm việc khác và pha dãy chuẩn			
2	B10	-	100	-	900				
3	B1	-	-	100	900				
<b>B. Dung dịch chuẩn để dựng đường chuẩn</b>									
TT	Kí hiệu	Thể tích dung dịch cần lấy (µL)							Mục đích sử dụng
		B1000	B100	B10	B1	SS-B1000	IS-B1000	Iso-octan	
1	BC200	20	-	-	-	10	10	60	Đề dựng đường chuẩn
2	BC100	10	-	-	-	10	10	70	
3	BC50	5	-	-	-	10	10	75	
4	BC20	-	20	-	-	10	10	60	
5	BC10	-	10	-	-	10	10	70	
6	BC5	-	5	-	-	10	10	75	
7	BC2	-	-	20	-	10	10	60	
8	BC1	-	-	10	-	10	10	70	
9	BC0,5	-	-	5	-	10	10	75	
10	BC0,2	-	-	-	20	10	10	60	

❖ *Chuẩn bị dung dịch chuẩn OPFRs*

- Chuẩn bị dung dịch chuẩn hỗn hợp (P2000) có nồng độ mỗi OPFRs là 2 µg/mL (riêng TCIPP và TBOEP là 20 µg/mL) từ các dung dịch chuẩn gốc: Lấy 1 mL dung dịch chuẩn gốc TCIPP và TBOEP nồng độ 100 µg/mL và 100 µL các dung dịch chuẩn OPFRs còn lại có nồng độ 100 µg/mL vào bình định mức 5 mL rồi định mức đến vạch mức bằng dung môi iso-octane.

- Dung dịch hỗn hợp chuẩn đồng hành (SS-P2500) gồm TnBP-d27, TPhP-d15, and TCEP-d12 nồng độ 2500 ng/mL được chuẩn bị từ các dung dịch TnBP-d27, TPhP-d15, and TCEP-d12 nồng độ 100 µg/mL pha trong dung môi iso-octane.

- Dung dịch nội chuẩn Phenanthrene-d10 nồng độ 2 µg/mL (IS-P2000) được chuẩn bị từ dung dịch Phenanthrene-d10 nồng độ 100 µg/mL trong dung môi iso-octane.

Các dung dịch chuẩn làm việc của OPFRs được pha loãng bằng dung môi iso-octane được trình bày trong bảng 2.2.

**Bảng 2.2.** Các dung dịch chuẩn làm việc của OPFRs

<b>A. Dung dịch chuẩn làm việc</b>									
<b>T</b>	<b>Kí hiệu</b>	<b>Thể tích dung dịch cần lấy (µL)</b>				<b>Mục đích sử dụng</b>			
		<b>P2000</b>	<b>P1000</b>	<b>P100</b>	<b>Iso-octan</b>				
1	<b>P1000</b>	500	-	-	500	Pha các dung dịch làm việc khác và pha dãy chuẩn			
2	<b>P100</b>	-	100	-	900				
3	<b>P10</b>	-	-	100	900				
<b>B. Dung dịch chuẩn để dựng đường chuẩn</b>									
<b>T</b>	<b>Kí hiệu</b>	<b>Thể tích dung dịch cần lấy (µL)</b>							<b>Mục đích sử dụng</b>
		<b>P2000</b>	<b>P1000</b>	<b>P100</b>	<b>P10</b>	<b>SS-P2500</b>	<b>IS-P2000</b>	<b>Iso-octan</b>	
1	<b>PC1000</b>	50	-	-	-	10	10	30	Để dựng đường chuẩn
2	<b>PC500</b>	25	-	-	-	10	10	55	
3	<b>PC200</b>	-	20	-	-	10	10	60	
4	<b>PC100</b>	-	10	-	-	10	10	70	
5	<b>PC50</b>	-	5	-	-	10	10	75	
6	<b>PC20</b>	-	-	20	-	10	10	60	
7	<b>PC10</b>	-	-	10	-	10	10	70	
8	<b>PC5</b>	-	-	5	-	10	10	75	
9	<b>PC2</b>	-	-	-	20	10	10	60	
10	<b>PC1</b>	-	-	-	10	10	10	70	

### 2.2.2. Dụng cụ và thiết bị

- Các dụng cụ hút hoá chất tự động (micropipet) 50 - 1000 µl.
- Các dụng cụ thủy tinh.
- Ống polyurethane foam (PUF) có đường kính trong 2,2 cm, chiều dài 7,6 cm của hãng Supelco (Bellefonte, PA, Hoa kỳ).
- Màng lọc thạch anh (QFF) có kích thước lỗ 2.2 µm, đường kính ngoài 32 mm của Whatman - Anh (Code 1851-032).
- Bộ thổi khí N<sub>2</sub>.
- Lò nung, tủ sấy.
- Máy lắc Vortex 4 basic do IKA sản xuất.

- Máy siêu âm.
- Máy li tâm MIKRO 220R.
- Máy lấy mẫu khí tốc độ thấp (MP-W5P, Shibata, Nhật Bản).
- Cân phân tích 4 số lẻ (độ chính xác 0,0001 g) và 6 số lẻ (độ chính xác 0,001 mg).
- Hệ thống chiết tách tốc dung môi ASE 350 của hãng Thermo Scientific Dionex - Mỹ.
- Hệ thống sắc ký khí kết nối khối phổ GC-MS/QP2010 Plus của hãng Shimadzu, Nhật Bản.
- Cột sắc ký mao quản DB-5ht (15 m × 250 μm × 0.10 μm) của hãng Agilent.
- Cột sắc ký mao quản DB-5ms (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) của hãng Agilent.

### **2.3. Thu thập và bảo quản mẫu**

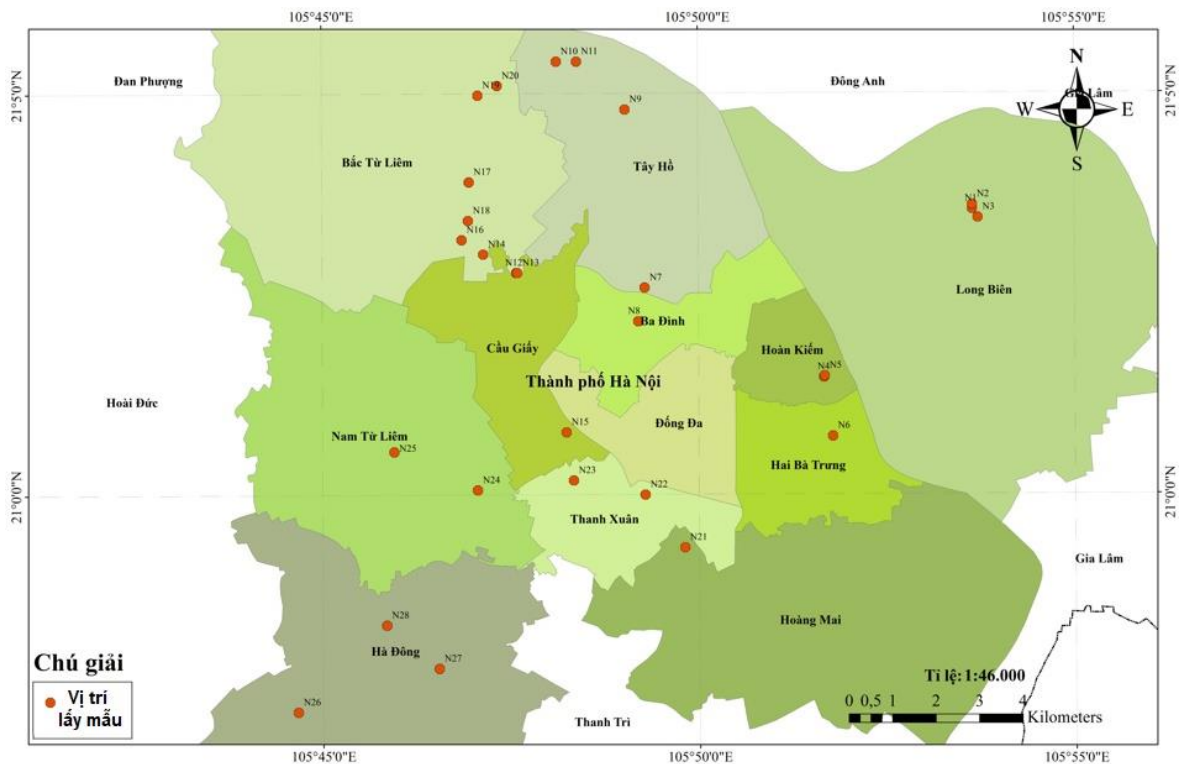
Trong nghiên cứu này, các mẫu bụi lắng (28 mẫu) và mẫu không khí trong nhà (28 mẫu) được thu thập tại các căn hộ chung cư và nhà riêng tại các quận trung tâm của Thành phố Hà Nội, bao gồm Hoàn Kiếm, Ba Đình, Tây Hồ, Cầu Giấy, Thanh Xuân, Long Biên, Bắc Từ Liêm, Nam Từ Liêm, Hà Đông và Hoàng Mai.

Mẫu bụi và mẫu không khí trong nhà được thu thập từ tháng 4 đến tháng 6 và từ tháng 9 đến tháng 11 năm 2021. Đây là các thời điểm mà thời tiết không quá nóng hoặc quá lạnh, độ ẩm không khí ở mức vừa phải, không quá ẩm hoặc quá khô. Trong quá trình lấy mẫu, các thông tin về nhiệt độ, độ ẩm, diện tích phòng cũng như sự hiện diện của các sản phẩm tiêu dùng, các thiết bị điện, điện tử, đồ nội thất, thảm, rèm cửa và vật liệu tường/sàn tại các địa điểm lấy mẫu đã được ghi lại. Thông tin chi tiết về các mẫu và địa điểm thu thập được mô tả cụ thể trong phụ lục 2. Các ngôi nhà lấy mẫu được yêu cầu không hút bụi nhà cửa hoặc bề mặt đồ đạc và thiết bị ít nhất 2 tuần trước khi lấy mẫu. Bản đồ mô tả các vị trí lấy mẫu được trình bày trên hình 2.1.

#### **2.3.1. Thu thập và bảo quản mẫu không khí trong nhà**

Các mẫu không khí trong nhà (gồm pha khí và pha hạt) được thu thập trong phòng khách bằng máy lấy mẫu không khí khối lượng thấp (MP-W5P, Shibata, Nhật Bản) với tốc độ lấy mẫu 5 L/phút trong khoảng 10-12 giờ mỗi mẫu (tổng thể tích mỗi mẫu không khí thu được nằm trong khoảng 3,0-3,6 m<sup>3</sup>). Chất phân tích trong pha khí được thu giữ trên các ống polyurethane (PUF), còn trong pha hạt được thu giữ trên màng lọc thạch anh (QFF). Trong quá trình lấy mẫu, tất cả các cửa ra vào và cửa sổ

đều được đóng lại. Tại mỗi vị trí lấy mẫu, các thiết bị lấy mẫu được đặt cách mặt sàn nhà khoảng 0,8 m. Ngay sau khi lấy mẫu, các ống polyurethane foam (PUF) được đặt ngay vào lọ thủy tinh màu nâu. Màng lọc thạch anh (QFF) được bọc trong lá nhôm và được giữ kín trong túi polyetylen. Tất cả các mẫu được bảo quản ở  $-20^{\circ}\text{C}$  cho đến khi phân tích và phân tích trong vòng 3 tuần. Dụng cụ và phương pháp thu mẫu không khí được trình bày trong phụ lục 17. Tất cả quá trình lấy mẫu, vận chuyển và bảo quản mẫu được thực hiện theo TCVN 12247-1: 2018 (ISO 16017-1:2000) và theo nghiên cứu của Kim và các cộng sự [41].



**Hình 2.1.** Bản đồ các vị trí lấy mẫu tại Hà Nội

### 2.3.2. Thu thập và bảo quản mẫu bụi trong nhà

Các mẫu bụi lắng trong nhà được lấy trong cùng một phòng sau khi hoàn thành việc lấy mẫu không khí. Các mẫu bụi lắng được thu thập từ bề mặt của bàn ghế, thảm; gầm bàn, ghế sofa; trên nóc tủ, tủ lạnh, điều hòa và cánh quạt bằng chổi quét và máy hút bụi gia đình (D-530, Panasonic). Sau khi lấy mẫu, các mẫu bụi được bọc trong giấy nhôm và đựng trong túi zip polyetylen để bảo quản khỏi độ ẩm, ánh sáng và các yếu tố bên ngoài khác có thể làm thay đổi thành phần của nó. Sau khi được chuyển về phòng thí nghiệm, các mẫu bụi được sàng qua rây có kích thước lỗ  $250\ \mu\text{m}$  và lưu giữ ở  $-20^{\circ}\text{C}$  cho đến khi phân tích. Quá trình lấy mẫu, vận chuyển và bảo quản mẫu được thực hiện theo các nghiên cứu của Cristale và Mizouchi [70, 106].

## 2.4. Phương pháp nghiên cứu

### 2.4.1. Khảo sát các điều kiện định lượng PBDEs trên GC-MS

#### 2.4.1.1. Điều kiện đo PBDEs trên GC-MS

Các hợp chất PBDEs được phân tách và định lượng trên thiết bị sắc ký khí khối phổ GC-MS/QP2010 Ultra của Shimadzu với cột sắc ký DB-5ht. Dựa trên tham khảo một số công bố quốc tế về phương pháp phân tích PBDEs trên thiết bị GC-MS [73, 134], tiến hành khảo sát điều kiện đo PBDEs trên thiết bị GC-MS hoạt động ở chế độ ion hóa âm bắt điện tử (GC-ECNI-MS).

- Với các điều kiện cố định: 2,0  $\mu$ L mẫu được bơm ở chế độ không chia dòng, nhiệt độ cổng bơm mẫu là 260°C. Khí Heli với độ tinh khiết 99,9999% được sử dụng làm khí mang ở chế độ tuyến tính. Nhiệt độ nguồn ion là 250°C.

- Điều kiện nghiên cứu khảo sát: Chương trình nhiệt độ lò cột, tốc độ khí mang.

- Các mẫu dùng để khảo sát: Hỗn hợp chuẩn PBDEs với nồng độ mỗi chất là 1000 ng/ml.

#### 2.4.1.2. Đánh giá độ ổn định của tín hiệu phân tích PBDEs trên GC-MS

Xác định độ ổn định của tín hiệu phân tích bằng cách tiến hành bơm lặp lại 6 lần liên tiếp dung dịch chuẩn PBDEs ở 2 mức nồng độ đại diện cho mức nồng độ thấp và mức nồng độ cao của đường chuẩn lên thiết bị GC-MS. Ghi lại thời gian lưu và diện tích pic của các lần bơm, từ đó tính toán độ lệch chuẩn tương đối RSD (%) để đánh giá độ ổn định của tín hiệu phân tích.

Thực hiện thí nghiệm: dung dịch chuẩn PBDEs ở nồng độ thấp 1 ng/mL (riêng BDE-209 là 10 ng/mL) và nồng độ cao 100 ng/mL (riêng BDE-209 là 1000 ng/mL) được bơm 6 lần liên tiếp lên GC-MS với các điều kiện phân tích đã xác định được. Ghi lại thời gian lưu và diện tích pic của các lần bơm.

#### 2.4.1.3. Xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của PBDEs trên GC-MS

##### ❖ Xác định giới hạn phát hiện (limit of detection: LOD)

LOD được xem là nồng độ nhỏ nhất của chất phân tích mà hệ thống phân tích còn cho tín hiệu phân tích có nghĩa khác với tín hiệu của mẫu trắng hay tín hiệu nền.

$$\text{LOD} = \frac{3 \times C_{\min}}{S/N} \quad (2.1)$$

S: chiều cao pic của chất phân tích.

N: tín hiệu nhiễu nền



Thực hiện thí nghiệm: để xác định giới hạn phát hiện, đo hỗn hợp chuẩn PBDEs nồng độ thấp 5 ng/mL (riêng BDE-209 nồng độ 50 ng/mL) trên GC-MS, rồi tiến hành pha loãng và đo mẫu cho tới khi chiều cao chất phân tích gấp 3 lần tín hiệu nền.

❖ Xác định giới hạn định lượng (limit of quantification - LOQ)

LOQ được xem là nồng độ nhỏ nhất mà hệ thống phân tích định lượng được với tín hiệu phân tích khác có ý nghĩa định lượng với tín hiệu của mẫu trắng hay tín hiệu nền. LOQ thường được xác định thông qua LOD với:

$$\text{LOQ} = 3,33 \times \text{LOD} \quad (2.2)$$

#### 2.4.1.4. Xây dựng đường chuẩn

Trong nghiên cứu này, các đường chuẩn PBDEs được xây dựng theo phương pháp nội chuẩn. Xây dựng đường chuẩn PBDEs theo dãy dung dịch chuẩn PBDEs đã chuẩn bị ở bảng 2.1 với nồng độ chất nội chuẩn cố định là 100 ng/mL và nồng độ các chất chuẩn đồng hành 100 ng/mL (riêng  $^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE-209 là 1000 ng/mL).

Phương trình đường chuẩn của các PBDEs là phương trình biểu diễn sự phụ thuộc giữa tỷ lệ diện tích pic của chất chuẩn/nội chuẩn ( $A_S/A_{IS}$ ) với tỷ lệ nồng độ của chất chuẩn/nội chuẩn ( $C_S/C_{IS}$ ). Phương trình đường chuẩn có dạng “ $y = ax + b$ ” được xác nhận thông qua hệ số tương quan ( $R^2$ ).

$$\text{Yêu cầu: } 0,99 \leq R^2 \leq 1$$

#### 2.4.2. Khảo sát các điều kiện định lượng OPFRs trên GC-MS

##### 2.4.2.1. Điều kiện đo OPFRs trên GC-MS

Các OPFRs được phân tách và định lượng trên thiết bị GC-MS/QP2010 Ultra của Shimadzu với cột sắc ký DB-5ms. Tham khảo các phương pháp phân tích OPFRs trên thiết bị GC-MS [120, 141], tiến hành khảo sát điều kiện đo OPFRs trên thiết bị GC-MS hoạt động ở chế độ ion hóa điện tử (GC-EI-MS).

- Với các điều kiện cố định: 1,0  $\mu\text{L}$  mẫu được bơm ở chế độ không chia dòng (Splitless mode), nhiệt độ cổng bơm mẫu là 250°C. Khí Heli với độ tinh khiết 99,9999% được sử dụng làm khí mang với chế độ tuyến tính. Nhiệt độ nguồn ion là 250°C.

- Điều kiện nghiên cứu khảo sát: Chương trình nhiệt độ lò cột, tốc độ khí mang.

- Các mẫu dùng để khảo sát: Dung dịch chuẩn hỗn hợp OPFRs với nồng độ mỗi chất là 1000 ng/ml.

#### 2.4.2.2. Đánh giá độ ổn định của tín hiệu phân tích OPFRs trên GC-MS

Thực hiện thí nghiệm: Xác định độ ổn định của tín hiệu phân tích bằng cách bơm lặp lại 6 lần liên tiếp các dung dịch chuẩn OPFRs ở nồng độ 5 ng/mL (riêng TCIPP, TBOEP là 10 ng/mL) và ở nồng độ 1000 ng/mL (riêng TCIPP, TBOEP là 10000 ng/mL), 2 mức nồng độ đại diện cho mức nồng độ thấp và mức nồng độ cao của đường chuẩn. Ghi lại thời gian lưu và diện tích pic của các lần bơm.

Từ diện tích pic của các chất khi bơm lặp lại, tính toán độ lệch chuẩn tương đối để đánh giá độ ổn định của tín hiệu phân tích.

#### 2.4.2.3. Xác định giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của OPFRs trên GC-MS

Thực hiện thí nghiệm: để xác định LOD, bơm hỗn hợp chuẩn OPFRs (thể tích 1,0  $\mu$ L) ở nồng độ 10 ng/mL đo trên GC-MS, rồi tiến hành pha loãng và đo mẫu cho tới khi thu được chiều cao chất phân tích gấp 3 lần tín hiệu đường nền. Giá trị LOD được tính theo công thức (2.1).

- Giới hạn định lượng (LOQ): được tính theo công thức (2.2).

#### 2.4.2.4. Xây dựng đường chuẩn

Trong nghiên cứu này, các đường chuẩn OPFRs được xây dựng theo phương pháp nội chuẩn. Xây dựng đường chuẩn OPFRs theo dãy dung dịch chuẩn OPFRs đã chuẩn bị ở bảng 2.2 với nồng độ chất nội chuẩn cố định là 200 ng/mL và nồng độ các chất chuẩn đồng hành 250 ng/mL.

Phương trình đường chuẩn của các OPFRs có dạng “ $y = ax + b$ ”, là phương trình biểu diễn sự phụ thuộc giữa tỷ lệ diện tích pic của chất chuẩn/nội chuẩn ( $A_S/A_{IS}$ ) với tỷ lệ nồng độ của chất chuẩn/nội chuẩn ( $C_S/C_{IS}$ ) và được xác nhận thông qua hệ số tương quan ( $R^2$ ).

Yêu cầu:  $0,99 \leq R^2 \leq 1$ .

### 2.4.3. Khảo sát phương pháp chiết tách đồng thời PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí

#### 2.4.3.1. Chuẩn bị mẫu thêm chuẩn

Sử dụng các ống polyurethane foam (PUF) và màng lọc thạch anh (QFF) sạch để tạo các mẫu thêm chuẩn bằng cách: thêm chính xác một lượng dung dịch chuẩn PBDEs và OPFRs xác định vào mẫu PUF và QFF sạch. Các mẫu thêm chuẩn được

sử dụng trong các thí nghiệm khảo sát điều kiện chiết tách và trong các thí nghiệm thẩm định phương pháp. Các mẫu thêm chuẩn với các mức nồng độ khác nhau của PBDEs và OPFRs được trình bày tóm tắt trong bảng 2.3.

**Bảng 2.3.** Các mẫu không khí thêm chuẩn tại các mức nồng độ khác nhau

<b>Kí hiệu</b>	<b>Hàm lượng các chất trong mẫu thêm chuẩn</b>	<b>Thể tích hỗn hợp chất chuẩn thêm vào mỗi cặp PUF và QFF sạch</b>
K-TC1	- PBDEs 0,2 ng (riêng BDE-209 là 2,0 ng) - OPFRs 2,0 ng (riêng TCIPP và TBOEP là 20 ng),	- 20 $\mu$ L hỗn hợp PBDEs 10 ng/mL (riêng BDE-209 là 100 ng/mL) - 20 $\mu$ L hỗn hợp OPFRs 100 ng/mL (riêng TCIPP và TBOEP là 1000 ng/mL)
K-TC2	- PBDEs 1,0 ng (riêng BDE-209 là 10 ng) - OPFRs 10 ng (riêng TCIPP và TBOEP là 100 ng).	- 10 $\mu$ L hỗn hợp PBDEs 100 ng/mL (riêng BDE-209 là 1000 ng/mL) - 10 $\mu$ L hỗn hợp OPFRs 1000 ng/mL (riêng TCIPP và TBOEP là 10000 ng/mL)
K-TC3	- PBDEs 5,0 ng (riêng BDE-209 là 50 ng) - OPFRs 50 ng (riêng TCIPP và TBOEP là 500 ng)	- 50 $\mu$ L hỗn hợp PBDEs 100 ng/mL (riêng BDE-209 là 1000 ng/mL) - 50 $\mu$ L hỗn hợp OPFRs 1000 ng/mL (riêng TCIPP và TBOEP là 10000 ng/mL)

#### 2.4.3.2. Quy trình dự kiến để chiết tách và làm sạch PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí

Tham khảo các phương pháp chiết tách từng nhóm chất PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí [110, 120, 121], lựa chọn phương pháp chiết tăng tốc dung môi (ASE) để chiết tách đồng thời các PBDEs và OPFRs ra khỏi nền mẫu với hiệu quả chiết cao, thời gian chiết ngắn và tốn ít dung môi. Quy trình chiết tách và làm sạch các PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí được dự kiến như sau:

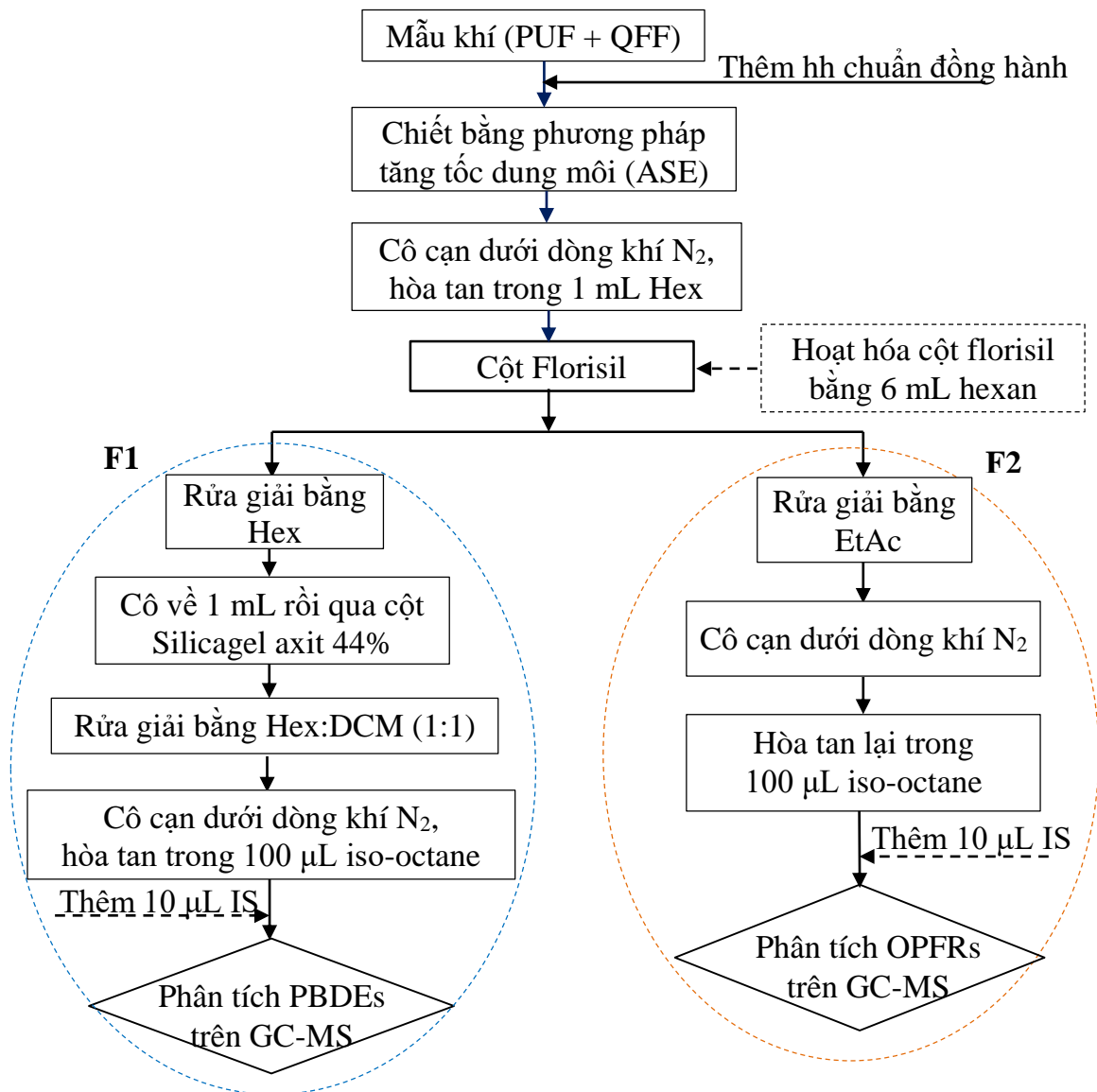
*Chiết tách mẫu:* Mẫu thêm chuẩn (K-TC2) đã chuẩn bị ở trên được đưa vào ống chiết 34 mL bằng thép không gỉ của hệ chiết ASE. Thêm 10  $\mu$ L các chất chuẩn đồng hành (FBDE-99, FBDE-183, FBDE-208 nồng độ 1000 ng/mL;  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209 nồng độ 10  $\mu$ g/mL; TnBP-d27, TPhP-d15, and TCEP-d12 nồng độ 2500 ng/mL) vào mẫu và thực hiện chiết mẫu với dung môi/ hỗn hợp dung môi cần khảo sát trên thiết bị ASE. Tất cả dịch chiết được thu vào ống thu mẫu dung tích 60mL.

*Tách phân đoạn và làm sạch mẫu:* Dịch chiết được làm bay hơi cho tới gần khô dưới dòng khí nitơ rồi hòa tan lại trong 1 mL hexan. Sau đó được làm sạch và tách phân đoạn bằng cột chiết pha rắn florisil (500 mg/ 3 mL).

Phân đoạn F1 được rửa giải bằng dung môi Hex chứa PBDEs. Phân đoạn F1 được cô cạn về 1 mL dưới dòng khí nitơ và tiếp tục được làm sạch trên cột silica gel axit 44%.

Các PBDEs được rửa giải bằng dung môi Hex: DCM (1:1, v/v) và được làm bay hơi dưới dòng khí nitơ đến gần khô rồi hòa tan lại trong 100  $\mu\text{L}$  iso-octane và thêm 10  $\mu\text{L}$  chất nội chuẩn FBDE-154 nồng độ 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  trước khi phân tích trên thiết bị GC-MS.

Phân đoạn F2 được rửa giải bằng dung môi EtAc chứa OPFRs, sau đó làm khô dưới dòng khí nitơ rồi hòa tan lại trong 100  $\mu\text{L}$  iso-octane và thêm 10  $\mu\text{L}$  chất nội chuẩn phenanthrene-d10 nồng độ 2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  trước khi phân tích trên GC-MS.



**Hình 2.2.** Quy trình dự kiến chiết tách và làm sạch PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí

### 2.4.3.3. Khảo sát lựa chọn thông số vận hành và dung môi chiết để chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trên hệ thiết bị ASE

Mẫu không khí trong nhà được tiến hành chiết theo phương pháp chiết tăng tốc dung môi. Để quá trình chiết hiệu quả, tiến hành khảo sát loại dung môi dùng để chiết và lựa chọn các thông số vận hành của thiết bị chiết sao cho quá trình chiết hiệu quả.

a) Lựa chọn các thông số vận hành hệ thiết bị ASE

Nhiệt độ: là thông số quan trọng nhất được sử dụng trong quá trình chiết tách tốc dung môi. Khi tăng nhiệt độ, độ nhớt của dung môi bị giảm, do đó làm tăng khả năng làm ướt chất nền và hòa tan các chất phân tích. Năng lượng nhiệt bổ sung cũng hỗ trợ phá vỡ liên kết giữa chất phân tích và nền mẫu, và khuyến khích sự khuếch tán chất phân tích lên bề mặt chất nền. Hầu hết các ứng dụng chiết xuất dung môi tăng tốc hoạt động trong khoảng 75-125 °C, và 100 °C là nhiệt độ tiêu chuẩn cho việc chiết các chất phân tích trong các mẫu môi trường. Do đó, trong nghiên cứu này, việc chiết tách được lựa chọn thực hiện ở 100 °C.

Áp suất: đóng vai trò duy trì các dung môi là chất lỏng trong khi ở trên điểm sôi trong khí quyển và chuyển dịch nhanh chóng chất lỏng trong hệ thống. Việc thay đổi áp suất sẽ có rất ít tác động đến việc thu hồi chất phân tích. Hầu hết các quá trình chiết dung môi tăng tốc được thực hiện trong khoảng 1000-2000 psi, và áp suất vận hành tiêu chuẩn là 1500 psi. Do đó, trong nghiên cứu này, việc chiết tách được lựa chọn thực hiện ở áp suất 1500 psi.

Các thông số chương trình được lựa chọn khi chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu khí trên hệ thiết bị ASE được trình bày ở bảng 2.4.

**Bảng 2.4.** Chương trình hệ ASE để chiết PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí

Thông số trên ASE	Thông số trên ASE	Giá trị
Áp suất cell/ (psi)	Cell pressure (psi)	1500
Nhiệt độ cell (°C)	Cell temperature (°C)	100
Thời gian gia nhiệt trước (phút)	Preheat time (mins)	1
Thời gian gia nhiệt (phút)	Heat time (mins)	5
Số vòng chiết	Cycles	2
Thời gian tĩnh (phút)	Static time (mins)	10
Thể tích bơm vào	Flush volume (%)	60

b) Khảo sát lựa chọn dung môi chiết mẫu khí cho hệ ASE

Độ phân cực của dung môi chiết có ảnh hưởng tới hiệu suất chiết của PBDEs và OPFRs trong mẫu khí. Để việc chiết tách hiệu quả, dung môi được lựa chọn phải có khả năng hòa tan tốt các chất cần phân tích nhưng hạn chế chiết theo nhiều tạp chất và vẫn giữ nguyên nền mẫu để quá trình làm sạch sau khi chiết đỡ phức tạp.

Độ phân cực của dung môi chiết phải phù hợp với các hợp chất cần chiết. Dựa trên tham khảo các tài liệu [68, 103, 110, 121, 142]. Trong nghiên cứu này, bốn hệ dung môi được lựa chọn khảo sát bao gồm: hỗn hợp dung môi Hex:DCM (1:1, v/v), dung môi DCM, hỗn hợp dung môi: Hex:Ace (1:1, v/v) và hỗn hợp dung môi: Hex:Ace (1:3, v/v).

Thực hiện thí nghiệm: Quá trình khảo sát dung môi/hỗn hợp dung môi chiết được thực hiện như sau: Sử dụng mẫu trắng thêm chuẩn K-TC2, lắp đặt mẫu vào hệ thiết bị ASE và tiến hành chiết tách mẫu với các dung môi/hỗn hợp dung môi chiết tách theo quy trình chiết tách dự kiến ở hình 2.2 với các thông số vận hành hệ chiết ASE như ở bảng 2.4.

#### 2.4.3.4. *Khảo sát điều kiện phân tách và làm sạch dịch chiết qua cột chiết pha rắn*

Trong phần này sẽ thực hiện khảo sát lựa chọn cột chiết pha rắn để phân tách, làm sạch dịch chiết và dung môi rửa giải cho quá trình này. Quá trình khảo sát này được thực hiện trước khi tiến hành khảo sát dung môi chiết cho quá trình chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi và mẫu khí.

##### ❖ *Lựa chọn cột chiết pha rắn (SPE) để phân tách và làm sạch dịch chiết*

Để tách phân đoạn PBDEs và OPFRs cũng như làm sạch dịch chiết, loại bỏ các chất gây nhiễu có trong nền mẫu, có thể sử dụng cột chiết pha rắn với các chất hấp phụ như alumin, silicagel và florisil [110, 119, 120, 141].

+ Chất hấp phụ alumin có khả năng loại bỏ nhiễu nền tốt hơn, nhưng chất chống cháy TPhP có thể bị hấp phụ vào nó [143].

+ Các chất hấp phụ silicagel và florisil: được sử dụng hiệu quả làm sạch dịch chiết trong phân tích PBDEs và OPFRs trong các mẫu môi trường như khí, bụi, đất, và nước. Tuy nhiên, khi xử lý dịch chiết bằng cột silica gel axit loại bỏ tạp chất tốt hơn và hiệu quả hơn cột silica gel thường đối với PBDEs trong bụi [49, 50, 95].

Do đó, nghiên cứu này sử dụng cột chiết pha rắn florisil và cột silica gel được axit hóa để phân tách và làm sạch mẫu trước khi phân tích trên GC-MS. Cột florisil đã được lựa chọn sử dụng để làm sạch và tách phân đoạn PBDEs (phân đoạn 1) và OPFRs (phân đoạn 2). Sau đó sử dụng cột silica gel được axit hóa để làm sạch phần dung dịch chiết tách phân đoạn 1 ở bước làm sạch tiếp theo để tránh sự phân hủy của các hợp chất OPFRs kém bền hơn về mặt hóa học mà vẫn loại bỏ được các chất gây nhiễu trước khi phân tích PBDEs trên GC-MS.

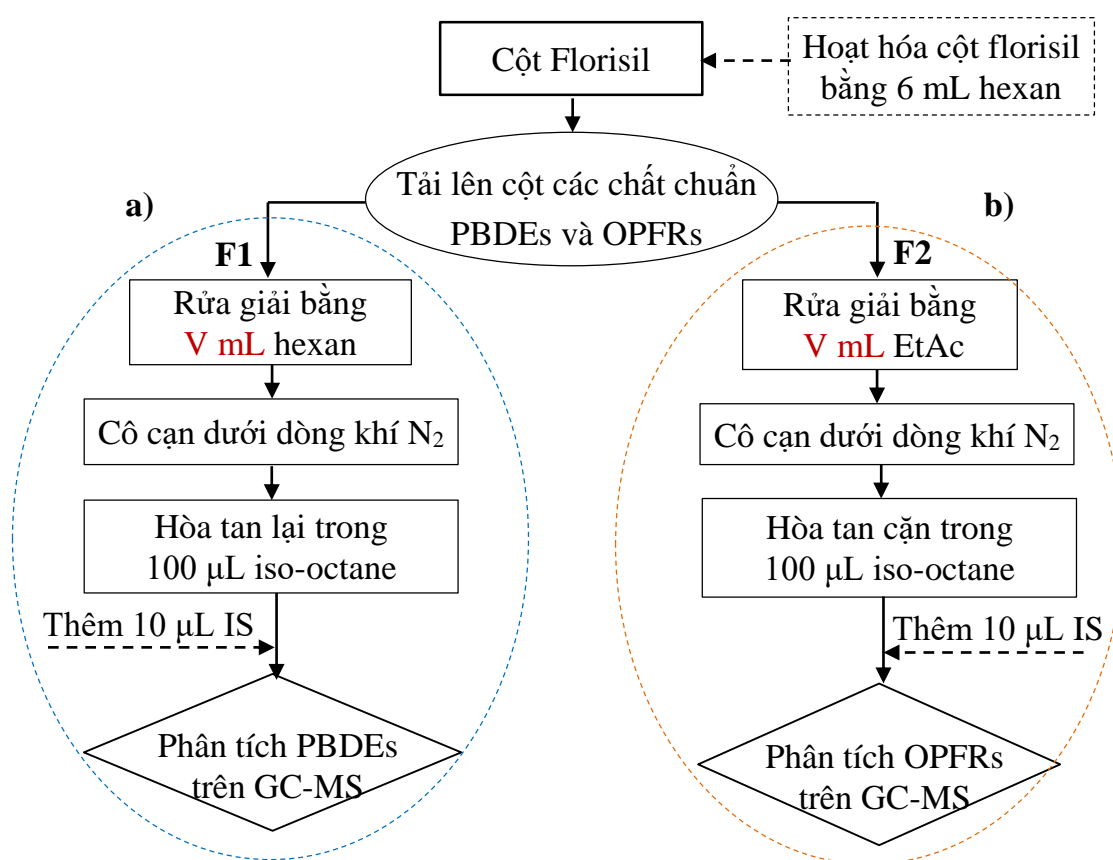
❖ *Lựa chọn dung môi rửa giải cho quá trình chiết pha rắn*

Hiệu quả của quá trình rửa giải dịch chiết cũng phụ thuộc rất nhiều vào loại dung môi và thể tích dung môi dùng để rửa giải các chất phân tích ra khỏi cột chiết pha rắn. Tham khảo từ các nghiên cứu [123, 141, 144] chọn ra:

+ Dung môi hexan để rửa giải PBDEs (phân đoạn F1), và dung môi EtAc để rửa giải OPFRs (phân đoạn F2) qua cột florisil.

+ Hỗn hợp Hex:DCM (1:1, v/v) được lựa chọn rửa giải PBDEs ở phần làm sạch phân đoạn F1 qua cột silica gel axit.

\*) Thí nghiệm khảo sát thể tích dung môi rửa giải hexan và EtAc trên cột florisil



**Hình 2.3.** Sơ đồ thí nghiệm khảo sát thể tích dung môi rửa giải trên cột florisil

(a) dung môi hexan rửa giải cho phân đoạn F1; (b) dung môi EtAc rửa giải cho phân đoạn F2

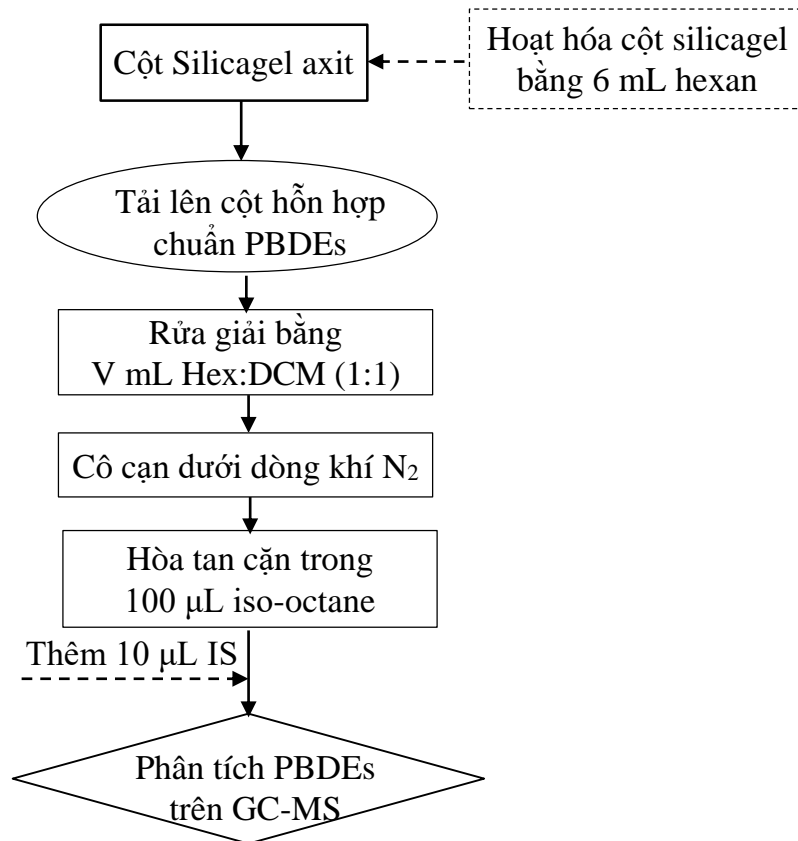
a) Để xác định thể tích tối ưu của dung môi rửa giải hexan, thêm trực tiếp một lượng chính xác các chất chuẩn PBDEs (5 ng cho các PBDEs và 50 ng cho BDE-209) OPFRs (50 ng cho các OPFRs, 500 ng cho TCPP và TBOEP) lên cột florisil đã được hoạt hóa và sau đó rửa giải bằng dung môi Hex với các thể tích khác nhau (6, 8 và 10 mL). Dung dịch rửa giải được làm bay hơi dưới dòng khí nitơ đến gần khô, hòa tan

lại trong 100  $\mu\text{L}$  iso-octane và thêm chất nội chuẩn trước khi phân tích trên GC-MS (hình 2.3a).

b) Sau khi xác định được thể tích tối ưu của dung môi hexan để rửa giải các hợp chất PBDEs, cố định thể tích hexan này ở phân đoạn F1 và tiếp tục rửa giải bằng dung môi EtAc với các thể tích dung môi 8, 10 và 12 mL. Dung dịch rửa giải được làm bay hơi dưới dòng khí nitơ đến gần khô, hòa tan lại trong 100  $\mu\text{L}$  iso-octane và thêm chất nội chuẩn trước khi phân tích trên thiết bị GC-MS (hình 2.3b).

\*) Thí nghiệm khảo sát thể tích hỗn hợp Hex:DCM (1:1) rửa giải trên cột silica gel axit.

Thêm trực tiếp một lượng chính xác hỗn hợp chất chuẩn PBDEs (5 ng cho các PBDEs và 50 ng cho BDE-209) lên cột silica gel axit đã được hoạt hóa (bằng 6 mL Hex), sau đó rửa giải bằng hỗn hợp Hex: DCM (1:1) với các thể tích khác nhau (8, 10 và 12 mL). Dịch rửa giải được làm khô dưới dòng khí nitơ rồi hòa tan lại trong 100  $\mu\text{L}$  iso-octane và thêm chất nội chuẩn trước khi phân tích trên thiết bị GC-MS (hình 2.4).



**Hình 2.4.** Sơ đồ thí nghiệm khảo sát thể tích hỗn hợp dung môi Hex:DCM (1:1) rửa giải trên cột silicagel axit



#### 2.4.4. Khảo sát phương pháp chiết tách đồng thời PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi

##### 2.4.4.1. Chuẩn bị mẫu thêm chuẩn

Để chuẩn bị mẫu thêm chuẩn,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  khan được sử dụng làm chất nền (thay thế mẫu bụi). Chất nền  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  khan này sẽ được bơm chất chuẩn PBDEs và OPFRs để tạo các mẫu thêm chuẩn dùng trong các thí nghiệm khảo sát điều kiện chiết tách và trong các thí nghiệm thẩm định phương pháp.

**Thực hiện thí nghiệm:** Cân chính xác 100 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  khan cho vào ống chứa mẫu. Sau đó, thêm một lượng chính xác định dung dịch chuẩn PBDEs và OPFRs, lắc đều, đậy kín và để qua đêm. Mẫu sẽ được tiến hành chiết và xử lý mẫu ngày hôm sau.

Các mẫu thêm chuẩn với các mức nồng độ PBDEs và OPFRs khác nhau được trình bày tóm tắt trong bảng 2.5.

**Bảng 2.5.** Các mẫu bụi thêm chuẩn tại các mức nồng độ khác nhau

Kí hiệu	Hàm lượng các chất trong mẫu thêm chuẩn (ng/g)	Thể tích hỗn hợp chất chuẩn thêm vào 100 mg $\text{Na}_2\text{SO}_4$
B-TC1	- PBDEs 2 ng/g (riêng BDE-209 là 20 ng/g) - OPFRs 20 ng/g (riêng TCIPP và TBOEP là 200 ng)	- 20 $\mu\text{L}$ hỗn hợp PBDEs 10 ng/mL (riêng BDE-209 là 100 ng/mL) - 20 $\mu\text{L}$ hỗn hợp OPFRs 100 ng/mL (riêng TCIPP và TBOEP là 1000 ng/mL)
B-TC2	- PBDEs 10 ng/g (riêng BDE-209 là 100 ng/g) - OPFRs 100 ng/g (riêng TCIPP và TBOEP là 1000 ng/g)	- 10 $\mu\text{L}$ hỗn hợp PBDEs 100 ng/mL (riêng BDE-209 là 1000 ng/mL) - 10 $\mu\text{L}$ hỗn hợp OPFRs 1000 ng/mL (riêng TCIPP và TBOEP là 10000 ng/mL)
B-TC3	- PBDEs 50 ng/g (riêng BDE-209 là 500 ng/g) - OPFRs 500 ng/g (riêng TCIPP và TBOEP là 5000 ng/g)	- 50 $\mu\text{L}$ hỗn hợp PBDEs 100 ng/mL (riêng BDE-209 là 1000 ng/mL) - 50 $\mu\text{L}$ hỗn hợp OPFRs 1000 ng/mL (riêng TCIPP và TBOEP là 10000 ng/mL)

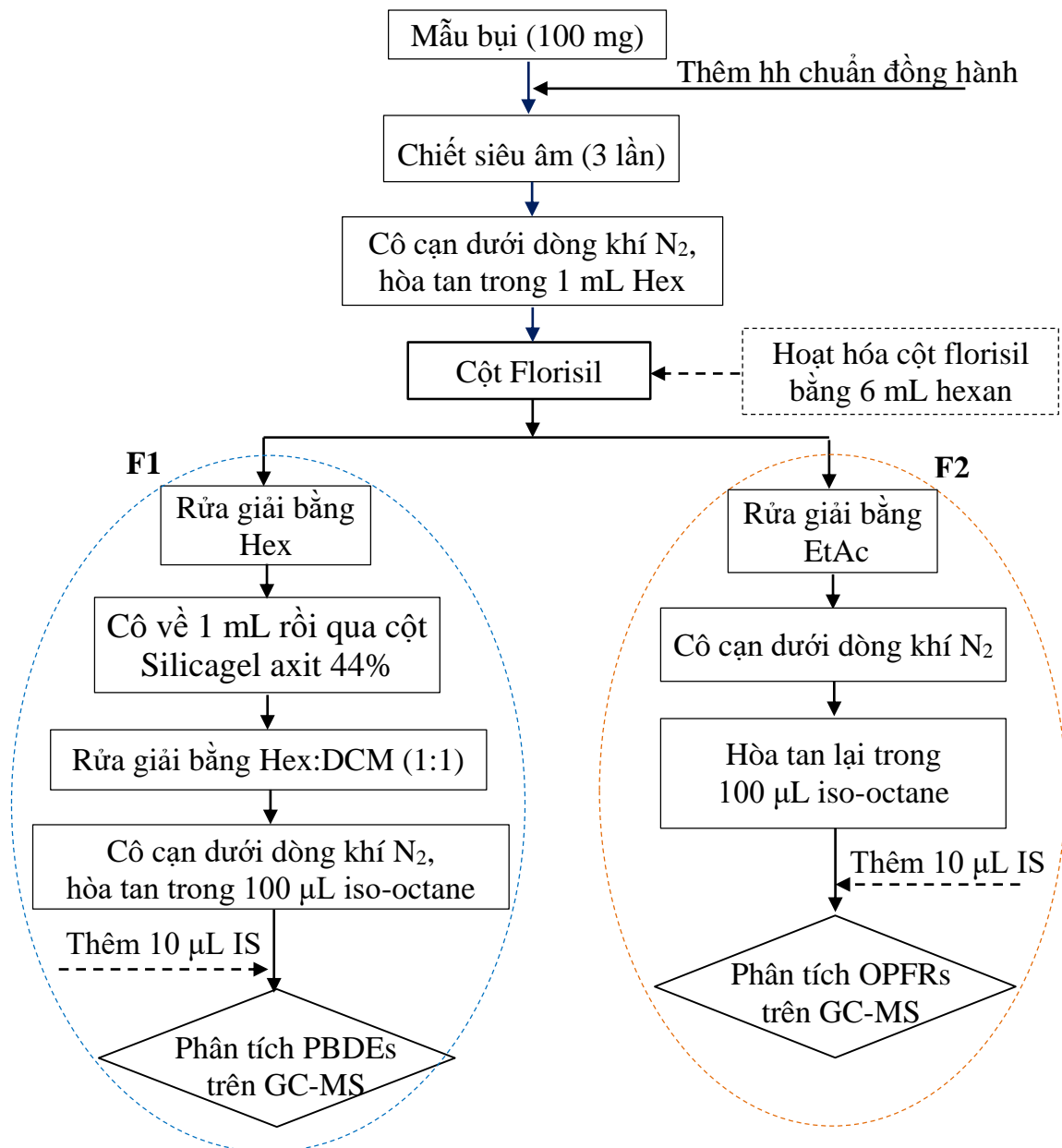
##### 2.4.4.2. Quy trình dự kiến để chiết tách và làm sạch các PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi

Tham khảo các phương pháp chiết tách từng nhóm chất PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi [48, 110, 123, 141], lựa chọn phương pháp chiết siêu âm để chiết tách đồng thời các PBDEs và OPFRs ra khỏi nền mẫu với hiệu quả chiết cao, thời gian chiết ngắn và tốn ít dung môi. Quy trình chiết tách và làm sạch các PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi dự kiến như hình 2.5.

**Chiết tách mẫu:** Các mẫu thêm chuẩn (B-TC2) đã chuẩn bị ở trên được đưa vào ống ly tâm màu nâu thể tích 25 mL. Thêm 10  $\mu\text{L}$  các chất chuẩn đồng hành (FBDE-

99, FBDE-183, FBDE-208 nồng độ 1000 ng/mL;  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209 nồng độ 10  $\mu\text{g/mL}$ ; TnBP-d27, TPhP-d15, and TCEP-d12 nồng độ 2500 ng/mL) vào mẫu, thêm 10 mL dung môi/hỗn hợp dung môi cần khảo sát vào ống ly tâm, lắc vortex 1 phút, chiết siêu âm 10 phút. Sau đó, mẫu được ly tâm 2 phút (3000 vòng/phút). Quá trình chiết này được lặp lại 3 lần. Tất cả dịch chiết được chuyển vào ống thủy tinh 50 mL.

*Tách phân đoạn và làm sạch dịch chiết:* Dịch chiết được làm bay hơi cho tới gần khô dưới dòng khí nitơ rồi hòa tan lại trong 1 mL hexan. Sau đó được làm sạch và tách phân đoạn bằng cột chiết pha rắn florisil.



**Hình 2.5.** Quy trình dự kiến chiết tách và làm sạch PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi

Phân đoạn F1 được rửa giải bằng dung môi Hex chứa PBDEs. Phân đoạn F1 được cô cạn về 1 mL dưới dòng khí nitơ và tiếp tục được làm sạch trên cột silica gel axit 44%. Các PBDEs được rửa giải bằng hỗn hợp Hex:DCM (1:1, v/v) và được làm bay hơi dưới dòng khí nitơ đến gần khô, hòa tan lại trong 100  $\mu$ L iso-octane và thêm 10  $\mu$ L chất nội chuẩn FBDE-154 nồng độ 1  $\mu$ g/mL trước khi phân tích trên thiết bị GC-MS.

Phân đoạn F2 được rửa giải bằng dung môi EtAc chứa OPFRs. Phân đoạn F2 cũng được làm khô dưới dòng khí nitơ rồi hòa tan lại trong 100  $\mu$ L iso-octane và thêm 10  $\mu$ L chất nội chuẩn phenanthrene-d10 nồng độ 2  $\mu$ g/mL trước khi phân tích trên thiết bị GC-MS.

#### *2.4.4.3. Khảo sát chọn lựa dung môi chiết để chiết PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà bằng phương pháp chiết siêu âm*

Trong nghiên cứu này, các hệ dung môi với độ phân cực khác nhau đã được sử dụng để khảo sát nhằm lựa chọn dung môi tối ưu sao cho việc chiết tách các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi bằng phương pháp chiết siêu âm đạt hiệu quả cao.

Dựa trên tham khảo các tài liệu [49, 110, 120, 123, 141], các hệ dung môi được lựa chọn để khảo sát hiệu quả chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi bằng phương pháp chiết siêu âm bao gồm:

- Hỗn hợp dung môi Hex:DCM (1:1, v/v)
- Dung môi DCM
- Hỗn hợp dung môi Hex:Ace (1:1, v/v)
- Hỗn hợp dung môi Hex:Ace (1:3, v/v)

Thực hiện thí nghiệm: Sử dụng mẫu trắng thêm chuẩn B-TC2 và tiến hành chiết tách mẫu bằng dung môi/hỗn hợp dung môi chiết tách theo quy trình chiết tách dự kiến ở hình 2.5. Các thông số của quá trình chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi bằng phương pháp chiết siêu âm được trình bày ở bảng 2.6.

Sau khi chiết tách đồng thời PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi, dịch chiết mẫu bụi được tách phân đoạn và làm sạch giống như đối với dịch chiết mẫu không khí đã khảo sát ở mục 2.4.3.4.

**Bảng 2.6.** Các thông số của quá trình chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi bằng phương pháp chiết siêu âm

Thông số	Giá trị
Thể tích dung môi chiết (mL)	10
Nhiệt độ buồng siêu âm (°C)	25 – 28
Thời gian siêu âm (phút)	10
Thời gian ly tâm (phút)	2
Tốc độ ly tâm (vòng/phút)	3000
Số lần chiết lặp lại (lần)	3

#### 2.4.5. Thẩm định phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà

Sau khi đã khảo sát tối ưu hóa các điều kiện chiết tách mẫu và điều kiện phân tích trên thiết bị GC-MS, xây dựng được quy trình phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà. Quy trình này được tiến hành thẩm định để đánh giá chất lượng, độ tin cậy của kết quả phân tích. Tiêu chí thẩm định gồm các thông số sau: khoảng tuyến tính, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp, độ đúng, độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp, độ không đảm bảo đo [145-147].

##### 2.4.5.1. Xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu khí trong nhà

Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp (MDL và MQL) được xác định bằng cách phân tích 10 mẫu thêm chuẩn PBDEs và OPFRs ở mức nồng độ thấp theo quy trình phân tích đã xác định.

Thực hiện thí nghiệm: thêm 20  $\mu\text{L}$  hỗn hợp PBDEs 10 ng/mL (riêng BDE-209 là 100 ng/mL) và 20  $\mu\text{L}$  hỗn hợp OPFRs 50 ng/mL (riêng TCIPP (3) là 100 ng/mL) vào các mẫu (PUF + QFF) sạch. Các mẫu thêm chuẩn này được tiến hành chiết tách và phân tích trên GC-MS theo quy trình phân tích đã xác định.

Từ kết quả phân tích các mẫu thêm chuẩn (với thể tích mẫu không khí được ước tính 3,5 m<sup>3</sup>), MDL được xác định theo công thức sau:

$$\text{MDL} = 3 \times \text{SD} \quad (2.3)$$

Trong đó: SD là độ lệch chuẩn được tính theo công thức sau:

$$\text{SD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (2.4)$$

Với,  $X_i$ : giá trị thu được của mẫu thêm chuẩn thứ  $i$

$$\bar{X} : \text{ giá trị trung bình của các mẫu thêm chuẩn, } \bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (2.5)$$

Để đảm bảo độ tin cậy của giá trị MDL chúng tôi đánh giá kết quả thu được thông qua hệ số  $R$  theo khuyến cáo của AOAC:  $R = \bar{X}/MDL$

- Nếu  $4 < R < 10$  thì nồng độ dung dịch là phù hợp và MDL tính được là đáng tin cậy.
- Nếu  $R < 4$  thì phải dùng dung dịch thử đậm đặc hơn.
- Nếu  $R > 10$  thì phải dùng dung dịch thử loãng hơn.

$$\text{Giá trị MQL được tính theo công thức sau: } MQL = 10 \times SD \quad (2.6)$$

#### 2.4.5.2. Khảo sát độ thu hồi của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà

Độ đúng của phương pháp được đánh giá bằng độ thu hồi của mẫu thêm chuẩn PBDEs và OPFRs tại 3 mức nồng độ (thấp, trung bình, cao) đối với mỗi chất phân tích. Đối với cả PBDEs và OPFRs, độ thu hồi còn được đánh giá trên độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành thêm vào mẫu thêm chuẩn trước khi chiết mẫu. Trong nghiên cứu này, độ thu hồi được tính toán từ việc tiến hành phân tích lặp lại 8 lần các mẫu thêm chuẩn ở mỗi mức nồng độ khảo sát.

Thực hiện thí nghiệm: Sử dụng các mẫu thêm chuẩn K-TC1, K-TC2, K-TC3 đã chuẩn bị ở mục 2.4.3.1, tương ứng với ba mức nồng độ PBDEs và OPFRs (thấp, trung bình, cao). Tiến hành phân tích các mẫu này theo quy trình phân tích đã xác định, với mỗi mức nồng độ được tiến hành lặp lại 8 lần. Mẫu trắng (PUF và QFF sạch) cũng được tiến hành phân tích song song với các mẫu thêm chuẩn để loại bỏ tất cả các yếu tố ảnh hưởng đến việc phân tích mẫu thu hồi. Từ kết quả phân tích, độ thu hồi được xác định theo công thức:

$$R\% = \frac{C_{tt}}{C_c} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

Trong đó,  $C_{tt}$ : Nồng độ chất phân tích trong mẫu thêm chuẩn phân tích được

$C_c$ : Nồng độ thêm chuẩn

Sau đó tính độ thu hồi chung của mỗi chất phân tích là trung bình của độ thu hồi các lần thí nghiệm lặp lại.

#### 2.4.5.3. Khảo sát độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà

Độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp được đánh giá bằng độ lệch chuẩn tương đối (RSD%). Đối với độ lặp lại, các mẫu thêm chuẩn PBDEs và OPFRs ở các mức nồng độ (thấp, trung bình, cao) được phân tích lặp lại 8 lần trong cùng một ngày. Đối với độ tái lặp từ ngày này sang ngày khác được thí nghiệm với cùng một mẫu thêm chuẩn giống nhau vào 8 ngày khác nhau.

a) *Thí nghiệm xác định độ lặp lại:* Sử dụng các mẫu thêm chuẩn K-TC1, K-TC2, K-TC3 đã chuẩn bị ở mục 2.4.3.1, tương ứng với ba mức nồng độ PBDEs và OPFRs (thấp, trung bình, cao). Tiến hành phân tích các mẫu này theo quy trình phân tích đã xác định, với cùng 1 loại mẫu làm lặp lại 8 lần trong cùng một ngày (tiến hành cùng với thí nghiệm xác định độ thu hồi).

b) *Thí nghiệm xác định độ tái lặp:* Phân tích các mẫu thêm chuẩn K-TC1, K-TC2, K-TC3 theo quy trình phân tích đã xác định trong 8 ngày khác nhau (trong vòng 1 tháng). Từ kết quả phân tích, độ lệch chuẩn tương đối được tính theo công thức:

$$RSD\% = \frac{SD}{\bar{X}} \cdot 100\%$$

(2.8)

#### 2.4.5.4. Xác định độ không đảm bảo đo của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu khí trong nhà

Độ không đảm bảo đo KĐBĐ (U) trong phòng thí nghiệm của các chất được ước tính dựa trên kết quả phân tích các mẫu thêm chuẩn và được tính toán từ độ KĐBĐ từ độ thu hồi (hay độ KĐBĐ từ sai số của phòng thí nghiệm  $U_{Rec}$ ), độ KĐBĐ từ khả năng tái lặp ( $U_R$ ) và độ KĐBĐ từ độ lặp lại của phòng thí nghiệm ( $U_r$ ) [148].

Kết quả được xác định theo các thí nghiệm khảo sát độ thu hồi, độ lặp lại và độ tái lặp với các công thức tính như sau:

+ Độ KĐBĐ được ước tính từ độ thu hồi của các mẫu thêm chuẩn:

$$U_{Rec} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + U_{add}^2} \quad (2.9)$$

$$\text{Với: } RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}} \quad (2.10)$$

Trong đó,  $RMS_{bias}$ : được tính toán từ sai số trong phòng thí nghiệm thông qua giá trị độ thu hồi của mẫu thêm chuẩn.

$U_{add}$ : sai số từ hóa chất, dụng cụ thủy tinh. Sai số này rất nhỏ so với giá trị của  $U_{Rec}$  nên coi  $U_{add} = 0$

+ Độ KĐBĐ được ước tính từ độ tái lập của các mẫu thêm chuẩn:

$$U_R = RSD_R = \frac{SD_R}{\bar{X}} \cdot 100\% \quad (2.11)$$

+ Độ KĐBĐ được ước tính từ độ lặp lại của các mẫu thêm chuẩn:

$$U_r = RSD_r = \frac{SD_r}{\bar{X}} \cdot 100\% \quad (2.12)$$

+ Độ KĐBĐ chuẩn tổng hợp:

$$U_C(\%) = \sqrt{U_R^2 + U_r^2 + U_{Rec}^2} \quad (2.13)$$

+ Độ KĐBĐ mở rộng cho phép thử nghiệm:

$$U(\%) = 2 \times U_C \quad (\text{ở độ tin cậy 95\%}) \quad (2.14)$$

Độ KĐBĐ có thể biểu diễn dưới dạng tuyệt đối:

$$U = U(\%) \times \bar{X} \quad (2.15)$$

#### ***2.4.6. Thẩm định phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà***

##### ***2.4.6.1. Xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà***

Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp (MDL và MQL) được xác định bằng cách phân tích 10 mẫu thêm chuẩn PBDEs và OPFRs ở mức nồng độ thấp theo quy trình phân tích đã xác định.

Thực hiện thí nghiệm: cân chính xác 100 mg  $Na_2SO_4$ , thêm 20  $\mu L$  hỗn hợp PBDEs 10 ng/mL (riêng BDE-209 là 100 ng/mL) và 20  $\mu L$  hỗn hợp OPFRs 50 ng/mL (riêng TCIPP (3) là 100 ng/mL). Các mẫu thêm chuẩn này được tiến hành chiết tách và phân tích trên GC-MS theo quy trình phân tích đã xác định.

Từ kết quả phân tích các mẫu thêm chuẩn, MDL và MQL được tính theo lệch chuẩn (SD) dựa trên các công thức (2.3) và (2.6).

##### ***2.4.6.2. Khảo sát độ thu hồi của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà***

Độ thu hồi là giá trị dùng để đánh giá độ đúng của phương pháp phân tích.

Trong nghiên cứu này, độ thu hồi được tính toán từ việc phân tích lặp lại 8 lần các mẫu thêm chuẩn tại 3 mức nồng độ (thấp, trung bình, cao). Bên cạnh đó, độ thu hồi của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi còn được đánh giá dựa trên độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành thêm vào mẫu thêm chuẩn trước khi tiến hành chiết mẫu.

Thực hiện thí nghiệm: Sử dụng các mẫu thêm chuẩn B-TC1, B-TC2, B-TC3 đã chuẩn bị ở mục 2.4.4.1, tương ứng với ba mức nồng độ PBDEs và OPFRs (thấp, trung bình, cao). Các mẫu này được tiến hành chiết tách và phân tích trên GC-MS theo quy trình phân tích đã xác định, với mỗi mức nồng độ được tiến hành lặp lại 8 lần. Mẫu trắng ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  khan) cũng được tiến hành phân tích song song với các mẫu thêm chuẩn để loại bỏ tất cả các yếu tố ảnh hưởng đến việc phân tích mẫu thu hồi. Từ kết quả phân tích, độ thu hồi được tính theo công thức (2.7).

#### 2.4.6.3. Khảo sát độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà

Độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp được đánh giá bằng độ lệch chuẩn tương đối (RSD%). Đối với độ lặp lại, các mẫu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  thêm chuẩn PBDEs và OPFRs ở ba mức nồng độ (thấp, trung bình, cao) được phân tích lặp lại 8 lần trong cùng một ngày. Đối với độ tái lặp, các mẫu thêm chuẩn ở ba mức nồng độ (thấp, trung bình, cao) được chiết tách và phân tích theo phương pháp đã xác định vào 8 ngày khác nhau.

a) *Thí nghiệm xác định độ lặp lại*: Sử dụng các mẫu thêm chuẩn B-TC1, B-TC2, B-TC3 đã chuẩn bị ở mục 2.4.4.1, tương ứng với ba mức nồng độ PBDEs và OPFRs (thấp, trung bình, cao). Các mẫu này được tiến hành chiết tách và phân tích trên GC-MS theo quy trình phân tích đã xác định, với cùng 1 loại mẫu làm lặp lại 8 lần trong cùng một ngày (tiến hành cùng với thí nghiệm xác định độ thu hồi).

b) *Thí nghiệm xác định độ tái lặp*: các mẫu thêm chuẩn B-TC1, B-TC2, B-TC3 được tiến hành chiết tách và phân tích trên GC-MS theo quy trình phân tích đã xác định, trong 8 ngày khác nhau (trong vòng 1 tháng).

Từ kết quả phân tích, độ lệch chuẩn tương đối được tính theo công thức (2.8).

#### 2.4.6.4. Khảo sát độ không đảm bảo đo của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà

Độ không đảm bảo đo (KĐBĐ) của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi được tính toán từ độ KĐBĐ thu hồi ( $U_{\text{Rec}}$ ), độ KĐBĐ lặp lại ( $U_r$ ) và



độ KĐBĐ tái lập ( $U_R$ ) dựa trên kết quả phân tích lặp lại các mẫu thêm chuẩn B-TC1, B-TC2 và B-TC2 trong các thí nghiệm khảo sát độ thu hồi, độ lặp lại và độ tái lập với các công thức tính (2.9) - (2.14).

**2.4.6.5. Đánh giá độ đúng của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi sử dụng mẫu chuẩn tham chiếu SRM 2585**

**Thực hiện thí nghiệm:** cân chính xác 100 mg mẫu chuẩn tham chiếu SRM 2585 rồi tiến hành chiết tách và phân tích trên GC-MS theo quy trình phân tích đã xác định. Mẫu chuẩn tham chiếu được tiến hành phân tích lặp lại 5 lần.

**2.4.7. Phân tích hàm lượng PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí và mẫu bụi trong nhà**

Sau khi xác định được quy trình phân tích PBDEs và OPFRs trong bụi và không khí trong nhà, áp dụng để phân tích xác định hàm lượng PBDEs và OPFRs trong các mẫu bụi và không khí trong nhà được thu thập từ 10 quận nội thành của Hà Nội.

Song song với việc phân tích các mẫu bụi và mẫu không khí trong nhà, các mẫu trắng cũng được tiến hành phân tích để loại bỏ sự nhiễm bẩn trong quá trình phân tích.

- Nồng độ các hợp chất phân tích trong không khí trong nhà (bao gồm cả pha hạt và pha hơi) được xác định theo công thức:

$$C_{\text{khí}} (\text{ng} / \text{m}^3) = \frac{C_C (\text{ng} / \text{mL}) \times V_C (\text{mL})}{V_m (\text{m}^3) \times R(\%)} \cdot 100\% \quad (2.16)$$

Trong đó,  $C_C$ : hàm lượng chất phân tích đo được từ đường chuẩn (ng/mL).

$V_C$ : thể tích của dịch cô mẫu cuối cùng (mL)

$V_m$ : thể tích mẫu không khí được phân tích ( $\text{m}^3$ )

$R(\%)$ : độ thu hồi của chất đồng hành trong mẫu (%)

- Nồng độ các chất phân tích trong bụi trong nhà được xác định theo công thức:

$$C_{\text{bụi}} (\text{ng} / \text{g}) = \frac{C_C (\text{ng} / \text{mL}) \times V_C (\text{mL})}{m_m (\text{g}) \times R(\%)} \cdot 100\% \quad (2.17)$$

Trong đó,  $C_C$ : hàm lượng chất phân tích được (ng/mL).

$V_C$ : thể tích của dịch cô mẫu cuối cùng (mL)

$m_m$ : khối lượng mẫu bụi được phân tích (g)

$R(\%)$ : độ thu hồi của chất đồng hành trong mẫu bụi (%)

Với độ thu hồi của chất đồng hành được xác định theo công thức sau:

$$R\% = \frac{C_{Sx}}{C_{So}} \cdot 100\% \quad (2.18)$$

Trong đó,  $C_{So}$ : hàm lượng chất đồng hành thêm vào mẫu (ng/mL)

$C_{Sx}$ : hàm lượng chất đồng hành phân tích được (ng/mL) và được tính thông qua hệ số đáp ứng được xác định như sau:  $RF = (A_S \times C_{IS}) / (A_{IS} \times C_S)$

Với:  $A_S, A_{IS}$  là diện tích pic của chất đồng hành và chất nội chuẩn.

$C_S, C_{IS}$  là nồng độ chất đồng hành và chất nội chuẩn bơm trên máy.

#### **2.4.8. Đánh giá rủi ro phơi nhiễm PBDEs và OPFRs trong không khí và bụi trong nhà qua các con đường phơi nhiễm**

##### **2.4.8.1. Ước tính lượng phơi nhiễm hàng ngày thông qua các con đường phơi nhiễm**

Để đánh giá rủi ro phơi nhiễm PBDEs và OPFRs đối với sức khỏe con người trong môi trường trong nhà, dựa theo hướng dẫn của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA, 2011), lượng phơi nhiễm ước tính hàng ngày (the estimated daily intakes - EDI, ng/kg/ngày) của PBDEs và OPFRs thông qua con đường hô hấp ( $EDI_{\text{hô hấp}}$ ), tiêu hóa ( $EDI_{\text{nuốt bụi}}$ ) và hấp thụ qua da ( $EDI_{\text{qua da}}$ ) được tính toán theo các công thức sau [149-151]:

$$EDI_{\text{hô hấp}} = \frac{C_{\text{khí}} \times IR_{\text{khí}} \times AF_{\text{hô hấp}} \times FT}{BW} \quad (2.19)$$

$$EDI_{\text{nuốt bụi}} = \frac{C_{\text{bụi}} \times IR_{\text{bụi}} \times AF_{\text{nuốt bụi}} \times FT}{BW} \quad (2.20)$$

$$EDI_{\text{qua da (từ khí)}} = \frac{C_{\text{khí}} \times K_{p-g/p} \times SA \times f_{SA} \times FT}{BW} \quad (2.21)$$

$$EDI_{\text{qua da (từ bụi)}} = \frac{C_{\text{bụi}} \times DAS \times SAD \times AF_{\text{qua da}} \times FT}{BW} \quad (2.22)$$

$$EDI_{\text{qua da}} = EDI_{\text{qua da (từ khí)}} + EDI_{\text{qua da (từ bụi)}} \quad (2.23)$$

$$EDI_{\text{tổng}} = EDI_{\text{hô hấp}} + EDI_{\text{nuốt bụi}} + EDI_{\text{qua da}} \quad (2.24)$$

Trong đó:

- $C_{\text{khí}}$  là nồng độ PBDEs và OPFRs đo được trong không khí trong nhà ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
- $C_{\text{bụi}}$  là nồng độ PBDEs và OPFRs đo được trong bụi lắng trong nhà ( $\text{ng}/\text{g}$ )
- $IR_{\text{khí}}$  là tốc độ hô hấp ( $\text{m}^3/\text{ngày}$ ).
- $IR_{\text{bụi}}$  là tốc độ nuốt phải bụi ( $\text{g}/\text{ngày}$ )

- BW là trọng lượng trung bình cơ thể (kg). Theo Việt Nam bách khoa tri thức (2014) và báo cáo của Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh lao động (2019), trọng lượng trung bình cơ thể của người Việt Nam là 60 kg đối với người trưởng thành và 15 kg đối với trẻ em trong độ tuổi mẫu giáo (2 -5 tuổi).

- FT là phần thời gian ở trong nhà. Theo Pawar và cộng sự (2017), FT được đánh giá là 64% đối với người lớn và 86% đối với trẻ nhỏ [152].

- SA là diện tích bề mặt da ( $m^2$ );  $f_{SA}$  là tỉ lệ da tiếp xúc

-  $K_{p-g/p}$  là hệ số thấm qua da của PBFRs và OPFRs trong không khí trong nhà

- DAS là tỷ lệ bụi bám vào da ( $g/cm^2$ ).

- SAD là diện tích bề mặt da tiếp xúc với bụi ( $cm^2/ngày$ ).

-  $AF_{hô\ hấp}$  và  $AF_{miệng}$  lần lượt là phần hấp thụ qua đường hô hấp và đường tiêu hóa của chất gây ô nhiễm, đều được coi là 100% đối với tất cả các PBDEs và OPFRs

-  $AF_{qua\ da}$  là phần hấp thụ qua da của chất gây ô nhiễm, được xác định là 3% cho PBDEs, 28% cho TCEP, 25% cho TCIPP, 13% cho TDCIPP và 22% cho các OPFRs khác [153, 154].

Trong nghiên cứu này, sự phơi nhiễm PBDEs và OPFRs được đánh giá cho 2 nhóm tuổi (người lớn và trẻ mẫu giáo) trong hai tình huống phơi nhiễm (trung bình và cao). Đối với kịch bản phơi nhiễm trung bình, EDIs được tính toán bằng cách sử dụng nồng độ trung bình của PBDEs và OPFRs trong không khí và bụi trong nhà với các yếu tố phơi nhiễm trung bình. Đối với tình huống phơi nhiễm cao (phơi nhiễm trong trường hợp xấu nhất), EDIs ở phân vị thứ 95 được tính toán bằng cách sử dụng nồng độ phân vị thứ 95 của PBDEs và OPFRs và các yếu tố tiếp xúc ở phân vị thứ 95. Các giá trị  $IR_{khí}$ ,  $IR_{bụi}$ , SA,  $f_{SA}$ ,  $K_{p-g/p}$ , DAS và SAD cho các tình huống phơi nhiễm được thể hiện ở mục 3.8.1.

#### 2.4.8.2. Đánh giá rủi ro không gây ung thư

- Thương số nguy hiểm (HQ) được sử dụng để mô tả các rủi ro không gây ung thư của PBDEs và OPFRs thông qua con đường hô hấp, tiêu hóa, và hấp thụ qua da. HQ của từng chất cụ thể được tính toán dựa trên EDI của từng chất chia cho liều tham chiếu tương ứng (RfD, ng/kg/ngày). Chỉ số nguy hiểm (HI) được tính toán để biểu thị tổng rủi ro không gây ung thư do các PBDEs và OPFRs gây ra.

$$HQ = \frac{EDI_{tổng}}{RfD} \quad (2.25)$$

$$HI = \sum HQ_i \quad (2.26)$$

Trong đó, RfD là liều tham chiếu đường miệng. Do không có liều tham chiếu cho PBDEs và OPFRs qua đường hô hấp và tiếp xúc qua da, nên liều tham chiếu qua đường miệng (RfD) cũng được sử dụng làm liều tham chiếu cho việc tiếp xúc qua đường hô hấp và hấp thụ qua da [155].

Nếu giá trị  $HI > 1$ , sự phơi nhiễm PBDEs và OPFRs từ bụi và không khí trong nhà có khả năng gây ảnh hưởng xấu đến sức khỏe. Ngược lại, nếu giá trị  $HI < 1$ , các tác động bất lợi tiềm ẩn đối với sức khỏe con người do sự phơi nhiễm PBDEs và OPFRs bụi và không khí trong nhà là không đáng kể.

#### 2.4.8.3. Đánh giá rủi ro gây ung thư

Rủi ro gây ung thư được đánh giá dựa trên ước tính nguy cơ ung thư suốt đời (LCR) được xác định theo phương trình sau:

$$LCR = CDI_{\text{hô hấp}} \times CPF + CDI_{\text{nuốt bụi}} \times CPF + CDI_{\text{qua da}} \times CPF \quad (2.27)$$

$$CDI_i = (EDI_i \times EF \times ED) / AT \quad (2.28)$$

Trong đó, CPF là hệ số tiềm ẩn ung thư  $(\text{ng/kg/ngày})^{-1}$

$CDI_i$  là lượng phơi nhiễm hàng ngày mãn tính  $(\text{ng/kg/ngày})$ , được xác định thông qua lượng phơi nhiễm ước tính hàng ngày ( $EDI_i$ ) của ba con đường phơi nhiễm tương ứng.

ED là thời gian phơi nhiễm (năm)

EF là tần suất phơi nhiễm (ngày/năm)

AT là tuổi thọ trung bình (ngày)

Dựa trên các hướng dẫn của EPA, sự phơi nhiễm PBDEs và OPFRs trong bụi và không khí trong nhà được coi là nguy cơ gây ung thư khi LCR ước tính  $\geq 10^{-6}$ . Ngược lại, nguy cơ gây ung thư được coi là không đáng kể nếu giá trị LCR  $< 10^{-6}$ .

#### 2.4.9. Phương pháp xử lý số liệu

Xử lý số liệu và phân tích thống kê được thực hiện trên phần mềm Microsoft Excel 2016 và phần mềm thống kê IBM SPSS 22.0. Nồng độ PBDEs và OPFRs không phát hiện được (thấp hơn LOD) được coi là bằng không. Phân tích tương quan Pearson được thực hiện để tìm ra mối quan hệ giữa PBDEs riêng lẻ với nhau và với  $\Sigma$ PBDEs trong các mẫu bụi và mẫu không khí trong nhà. Giá trị  $p < 0,05$  được coi là có ý nghĩa thống kê.

## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Kết quả khảo sát điều kiện phân tích PBDEs trên GC-MS

#### 3.1.1. Điều kiện đo PBDEs trên GC-MS

Đối với phương pháp sắc ký khí, chương trình nhiệt độ đóng một vai trò quan trọng trong sự phân tách các hợp chất phân tích trong mẫu. Cần phải lựa chọn chương trình nhiệt độ để sao cho có thể phân tách được hoàn toàn các chất phân tích nhưng thời gian phân tích không kéo dài. Cùng với chương trình nhiệt độ, tốc độ khí mang cũng ảnh hưởng đến sự tách các hợp chất phân tích trong mẫu. Tốc độ khí mang cao sẽ làm giảm thời gian lưu nhưng các chất phân tích cũng sẽ phân tách kém do tốc độ khí mang cao làm cho chất phân tích di chuyển qua cột nhanh, không đủ thời gian tương tác với pha tĩnh, làm cho quá trình tách kém. Ngược lại, tốc độ khí mang thấp sẽ dẫn tới thời gian phân tích lâu, pic không được sắc nhọn. Dựa trên tham khảo một số công bố quốc tế về phương pháp phân tích PBDEs trên thiết bị GC-MS [73, 134], trong nghiên cứu này lựa chọn cố định nhiệt độ công bơm mẫu là 260°C, khảo sát các chương trình nhiệt độ lò cột và tốc độ khí mang như sau:

+ Lần khảo sát thứ 1:

- Chương trình nhiệt độ cột: Nhiệt độ ban đầu 140°C, giữ trong 2 phút. Tăng lên 300°C với tốc độ 10°C/phút, giữ trong 4 phút. Tiếp tục tăng lên 320°C với tốc độ 40°C/phút và giữ trong 4 phút.

- Tốc độ khí mang là 1,5 mL/phút.

+ Lần khảo sát thứ 2:

- Chương trình nhiệt độ cột: Nhiệt độ ban đầu 135°C, giữ trong 2 phút. Tăng lên 215°C với tốc độ 10°C/phút. Tiếp tục tăng lên 275°C với tốc độ 5°C/phút. Cuối cùng tăng lên 310°C với tốc độ 20°C/phút và giữ trong 4 phút.

- Tốc độ khí mang là 1,2 mL/phút.

+ Lần khảo sát thứ 3:

- Chương trình nhiệt độ cột: Nhiệt độ ban đầu 135°C, giữ trong 2 phút. Tăng lên 215°C với tốc độ 10°C/phút. Tiếp tục tăng lên 275°C với tốc độ 5°C/phút. Tiếp tục tăng lên 295°C với tốc độ 20°C/phút và giữ trong 0,5 phút. Cuối cùng, tăng lên 310°C với tốc độ 20°C/phút và giữ trong 4 phút.

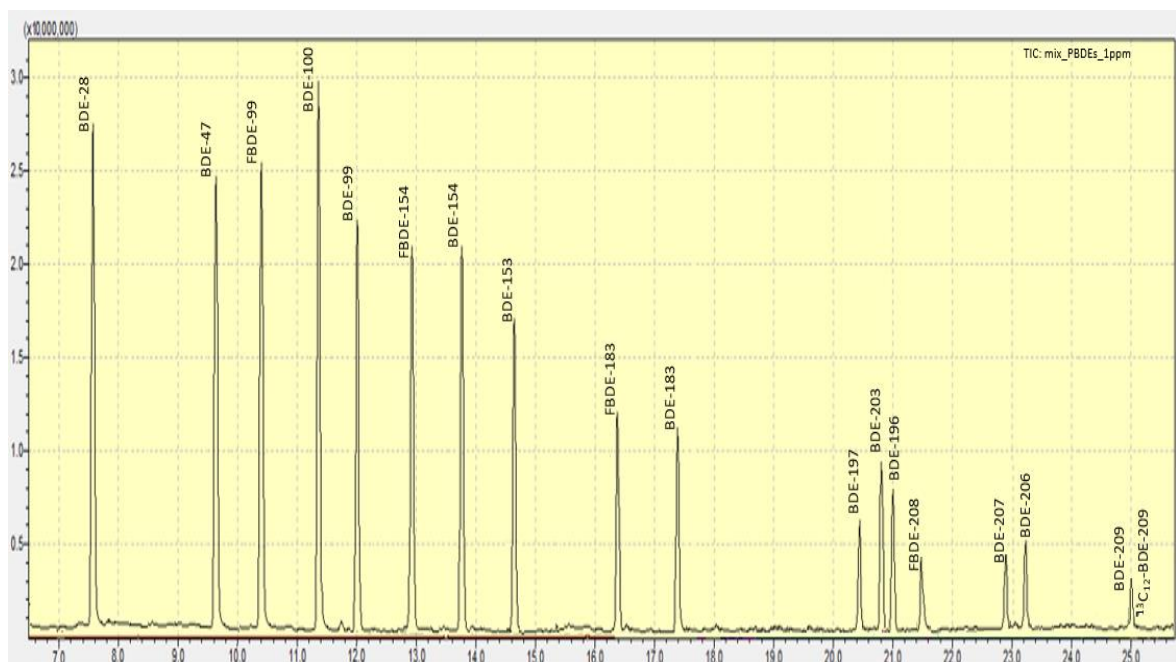
- Tốc độ khí mang là 1,2 mL/phút.

Kết quả khảo sát cho thấy, ở lần khảo sát thứ 1, một số pic tách nhau không rõ và chân pic không đối xứng. Đường nền cuối chương trình nhiệt độ hơi dâng cao. Điều này có thể do ở lần khảo sát thứ 1, tốc độ gia nhiệt và tốc độ khí mang cao làm cho các cấu tử bị rửa giải ra khỏi cột nhanh, dẫn tới một số pic không tách hoàn toàn. Như vậy, chương trình nhiệt độ cột và tốc độ khí mang này không phù hợp để tách các PBDEs trong hỗn hợp.

Ở lần khảo sát thứ 2, giảm tốc độ khí mang xuống 1,2 mL/phút và giảm tốc độ gia nhiệt ở khoảng nhiệt độ 215°C đến 275°C đồng thời giảm nhiệt độ cuối chương trình xuống 310°C thì các hợp chất PBDEs trong mẫu được tách tốt so với chương trình 1, đường nền không bị dâng cao nhưng pic BDE-207 và BDE-206 vẫn bị sát nhau nên chương trình này cũng chưa tối ưu để phân tích đồng thời PBDEs.

Ở lần khảo sát thứ 3, giữ nguyên tốc độ dòng khí mang như lần 2 nhưng thay đổi chương trình nhiệt độ so với lần 2 bằng cách giữ đẳng nhiệt ở 295°C trong 0,5 phút. Kết quả khảo sát lần 3 được thể hiện ở sắc đồ hình 3.1 cho thấy các cấu tử tách nhau rõ ràng, đồng đều hơn, các pic sắc ký cân và đều. Do đó, chương trình 3 đã được lựa chọn để phân tích các hợp chất PBDEs trên GC-MS.

Các điều kiện tách và phân tích PBDEs trên thiết bị GC-MS được trình bày trong bảng 3.1.



**Hình 3.1.** Sắc ký đồ của dung dịch chuẩn PBDEs và các đồng vị đánh dấu

**Bảng 3.1.** Điều kiện phân tích PBDEs trên thiết bị GC-MS

Thông số	Điều kiện/Thông số cài đặt
Cột sắc ký mao quản	DB-5ht (pha tĩnh 5% phenyl, 95% methylpolysiloxane) Kích thước 15 m × 0,25 mm × 0,10 μm
Chế độ bơm	Không chia dòng
Thể tích bơm mẫu	2,0 μL
Nhiệt độ cổng bơm mẫu	260°C
Khí mang	Heli, tốc độ dòng 1,2 mL/phút
Khí phản ứng	Metan (CH <sub>4</sub> )
Chương trình nhiệt độ của lò cột	135°C (2 phút) → 215°C [10°C/phút] → 275°C [5°C/phút] → 295°C [20°C/phút, 0,5 phút] → 310°C [20°C/phút, 4 phút]
Nhiệt độ nguồn ion	250°C
Nhiệt độ interface	310°C
Kỹ thuật tạo ion	Ion hóa âm bắt điện tử (ECNI)
Chế độ quan sát	Quan sát chọn lọc ion – SIM
Thông số	Điều kiện/Thông số cài đặt

Dựa trên phổ khối ion hóa âm bắt điện tử (ECNI-MS) của 13 đồng loại PBDEs và các đồng vị đánh dấu ở phụ lục 3, các mảnh ion được lựa chọn cho việc phân tích PBDEs được liệt kê ở bảng 3.2.

**Bảng 3.2.** Các mảnh ion khảo sát của PBDEs và các đồng vị đánh dấu

Nhóm chất	Hợp chất	m/z
Tri-BDEs	BDE-28	<b>79/81/159/161</b>
Tetra-BDEs	BDE-47	<b>79/81/159/161</b>
Penta-BDEs	BDE-99, BDE-100	<b>79/81/159/161</b>
Hexa-BDEs	BDE-153, BDE-154	<b>79/81/159/161</b>
Hepta-BDEs	BDE-183	<b>79/81/159/161</b>
Octa-BDEs	BDE-196, BDE-197, BDE-203	79/81/407/ <b>409</b>
Nona-BDEs	BDE-206, BDE-207	79/81/407/ <b>409</b>
Deca-BDEs	BDE-209	79/81/ <b>487/489</b>
Chất chuẩn đồng hành	FBDE-99, FBDE-183	<b>79/81</b>
	FBDE-208	79/81/ <b>427/429</b>
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-209	79/81/ <b>497/499</b>
Chất nội chuẩn	FBDE-154	<b>79/81</b>

\* Các giá trị **m/z** in đậm biểu thị các mảnh ion định lượng

### 3.1.2. Độ ổn định của tín hiệu phân tích PBDEs trên GC-MS

Từ diện tích pic thu được của 6 lần bơm lặp lại các dung dịch chuẩn PBDEs ở nồng độ thấp 1 ng/mL (riêng BDE-209 là 10 ng/mL) và ở nồng độ cao 100 ng/mL (riêng BDE-209 là 1000 ng/mL) trên thiết bị phân tích GC-MS với các điều kiện phân tích mẫu đã lựa chọn, tính độ lệch chuẩn tương đối của các tín hiệu pic sắc ký. Kết quả đánh giá độ lệch chuẩn tương đối RSD (%) của tín hiệu phân tích PBDEs nghiên cứu được thể hiện trong bảng 3.3.

**Bảng 3.3.** Độ lệch chuẩn tương đối của diện tích pic PBDEs

STT	Hợp chất	RSD (%) của diện tích pic	
		PBDEs nồng độ thấp	PBDEs nồng độ cao
1	BDE-28	6,2	3,2
2	BDE-47	5,9	2,8
3	BDE-99	6,3	5,7
4	BDE-100	4,9	2,6
5	BDE-153	5,6	6,2
6	BDE-154	6,1	4,8
7	BDE-183	7,2	5,7
8	BDE-196	6,3	4,2
9	BDE-197	5,8	2,7
10	BDE-203	5,4	3,2
11	BDE-206	6,5	5,6
12	BDE-207	7,3	2,3
13	BDE-209	6,9	5,2

Kết quả phân tích cho thấy độ ổn định và độ chụm của tín hiệu pic rất tốt với độ lệch chuẩn tương đối của diện tích pic sắc ký của 13 đồng loại PBDEs sau 6 lần bơm lặp lại ở nồng độ thấp nằm trong khoảng 4,9% đến 7,3% và ở nồng độ cao nằm trong khoảng 2,3% đến 6,2%. So sánh với giới hạn tối đa cho phép của RSD(%) theo AOAC ở các mức nồng độ khảo sát lần lượt là 30% và 15% tương ứng với nồng độ 1 ng/mL và 100 ng/mL [145]. Như vậy, các giá trị RSD% thu được đều thấp hơn giá trị tối đa cho phép theo AOAC, cho thấy thiết bị GC-MS sử dụng để nghiên cứu cho tín hiệu phân tích tốt, có tính ổn định cao.



### 3.1.3. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của PBDEs trên GC-MS

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của thiết bị đối với các hợp chất PBDEs được xác định là lượng chất nhỏ nhất của các chất phân tích khi bơm vào máy để thu được tín hiệu pic trên tín hiệu nền (S/N) bằng 3.

Nồng độ PBDEs được pha giảm dần từ 5 ng/mL (riêng BDE-209 từ 50 ng/mL). Bơm các dung dịch đó lên máy GC-MS với thể tích bơm 2  $\mu$ L ở chế độ bơm không chia dòng cùng các điều kiện chạy máy đã được tối ưu hóa cho phân tích PBDEs đến khi nồng độ thấp nhất của mỗi PBDEs mà tại đó cho giá trị S/N khoảng bằng 3 thì xác định được giá trị LOD. Giá trị LOQ được xác định theo công thức (2.2). Các giá trị LOD và LOQ của PBDEs đo được trên thiết bị GC-MS được trình bày trong bảng 3.4.

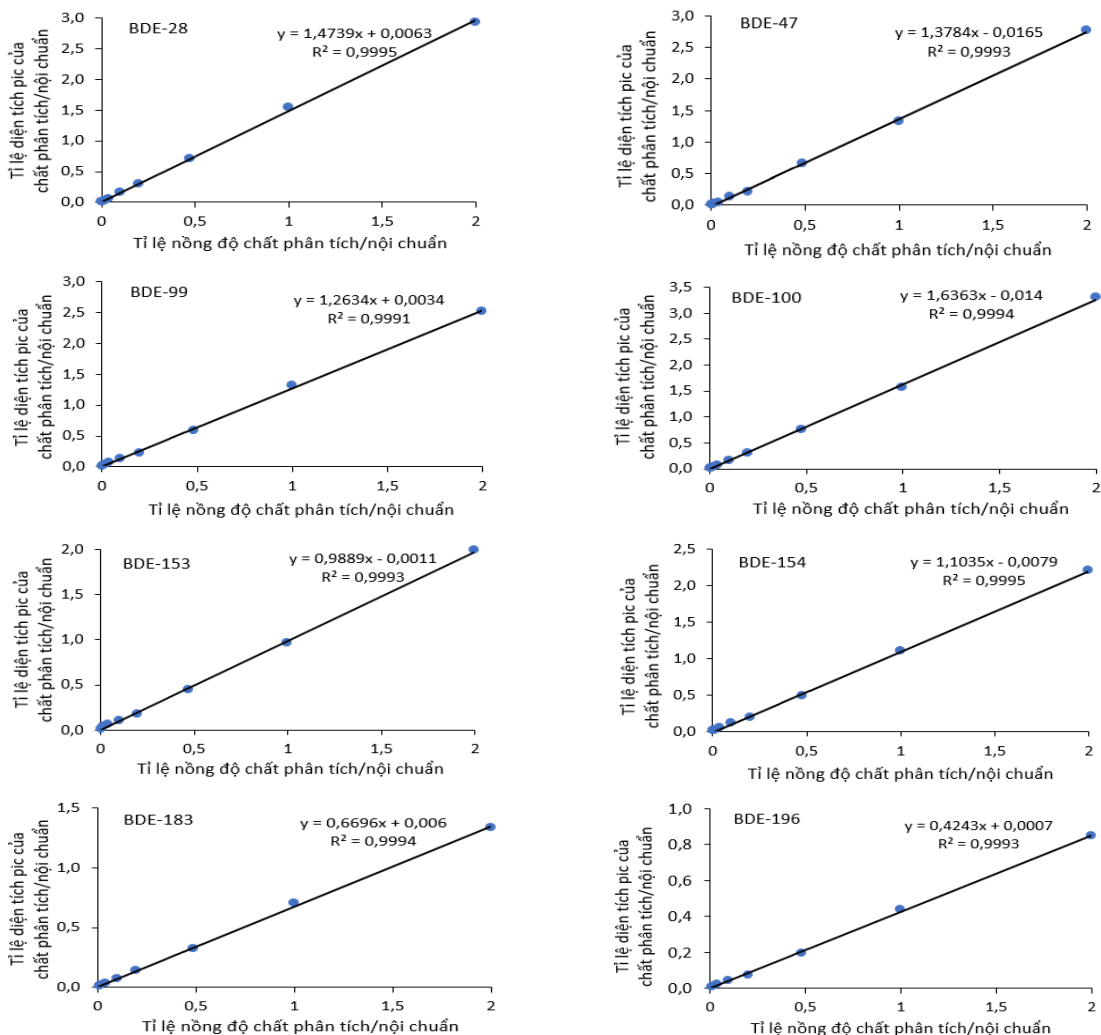
**Bảng 3.4.** Giá trị LOD và LOQ của thiết bị đối với PBDEs

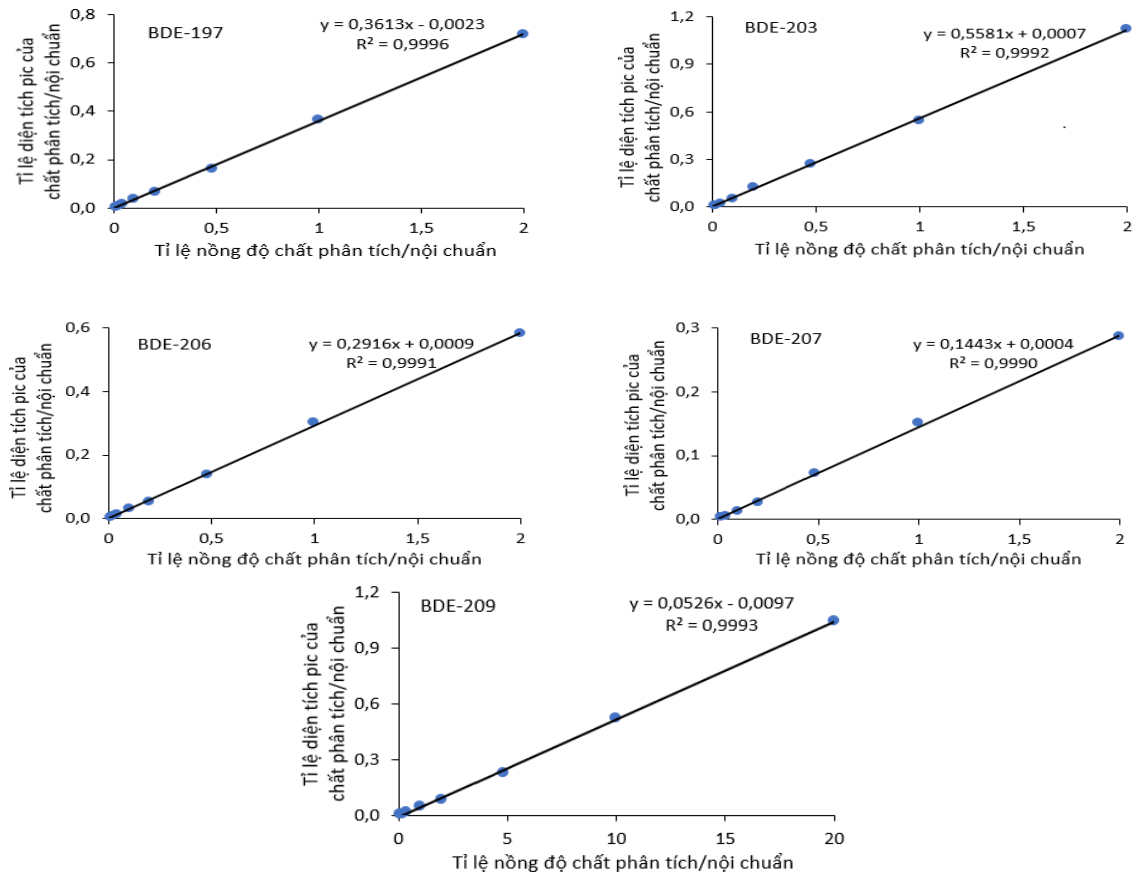
TT	Hợp chất	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)
1	BDE-28	0,10	0,32
2	BDE-47	0,11	0,37
3	BDE-99	0,11	0,35
4	BDE-100	0,08	0,25
5	BDE-153	0,13	0,42
6	BDE-154	0,10	0,33
7	BDE-183	0,18	0,58
8	BDE-196	0,24	0,80
9	BDE-197	0,26	0,85
10	BDE-203	0,21	0,70
11	BDE-206	0,40	1,3
12	BDE-207	0,51	1,7
13	BDE 209	3,6	12

Giới hạn phát hiện (LOD) của thiết bị sắc ký GC-MS đối với các hợp chất PBDEs phân tích trong khoảng từ 0,08 đến 0,51 ng/mL (riêng BDE-209 là 3,6 ng/mL). Giới hạn định lượng (LOQ) của thiết bị GC-MS đối với các hợp chất PBDEs phân tích trong khoảng từ 0,25 đến 1,7 ng/mL (riêng BDE-209 là 12 ng/mL). Nhìn chung, các giá trị LOD và LOQ khá nhỏ, thấp hơn một số nghiên cứu của He và cộng sự [116], Sun và cộng sự [63] và tương đương với các nghiên cứu của Zheng và cộng sự [71], Anh và cộng sự [134], do đó đáp ứng yêu cầu định lượng các hợp chất PBDEs trong các mẫu môi trường.

### 3.1.4. Đường chuẩn của các PBDEs trên GC-MS

Các dung dịch chuẩn của PBDEs được pha từ nồng độ 0,2 ng/mL đến 200 ng/mL (riêng BDE-209 2 ng/mL đến 2000 ng/mL) với nồng độ chất nội chuẩn (IS) là 100 ng/mL và nồng độ các chất chuẩn đồng hành là 100 ng/mL (riêng  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209 là 1000 ng/mL). Từ kết quả xác định giới hạn định lượng của thiết bị cho các hợp chất PBDEs nghiên cứu, tiến hành lập đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc giữa tỉ lệ diện tích pic của chất chuẩn/nội chuẩn với tỉ lệ nồng độ các dung dịch chuẩn PBDEs có nồng độ từ 0,2 ng/mL đến 200 ng/mL (riêng BDE-196, -197, -203 có nồng độ từ 0,5 ng/mL đến 200 ng/mL; BDE-206 và BDE-207 có nồng độ từ 1 ng/mL đến 200 ng/mL; và BDE-209 có nồng độ từ 5 ng/mL đến 2000 ng/mL) và nồng độ chất nội chuẩn. Các đường chuẩn được lập trên phần mềm của thiết bị GC-MS cũng như sử dụng phần mềm Microsoft Excel 2016 được trình bày trong hình 3.2 và bảng 3.5. Kết quả cho thấy, các đường chuẩn của PBDEs nghiên cứu đều có độ tuyến tính tốt với hệ số tương quan ( $R^2$ ) lớn hơn 0,999.





**Hình 3.2.** Đường chuẩn của PBDEs nghiên cứu

**Bảng 3.5.** Phương trình đường chuẩn của PBDEs nghiên cứu

STT	Hợp chất	Phương trình đường chuẩn	R <sup>2</sup>
1	BDE-28	$y = 1,4739x + 0,0063$	0,9995
2	BDE-47	$y = 1,3784x - 0,0165$	0,9993
3	BDE-99	$y = 1,2634x + 0,0034$	0,9991
4	BDE-100	$y = 1,6363x - 0,014$	0,9994
5	BDE-153	$y = 0,9889x - 0,0011$	0,9993
6	BDE-154	$y = 1,1035x - 0,0079$	0,9995
7	BDE-183	$y = 0,6696x + 0,006$	0,9994
8	BDE-196	$y = 0,4243x + 0,0007$	0,9993
9	BDE-197	$y = 0,3613x - 0,0023$	0,9996
10	BDE-203	$y = 0,5581x + 0,0007$	0,9992
11	BDE-206	$y = 0,2916x + 0,0009$	0,9991
12	BDE-207	$y = 0,1443x + 0,0004$	0,9990
13	BDE 209	$y = 0,0526x - 0,0097$	0,9993

### 3.2. Kết quả khảo sát điều kiện phân tích OPFRs trên GC-MS

#### 3.2.1. Điều kiện đo OPFRs trên GC-MS

Để lựa chọn chương trình nhiệt độ cột và tốc độ khí mang cho việc phân tách các hợp chất OPFRs trên thiết bị GC-MS, dựa theo công bố của Persson (2018) và các cộng

sự [141], tiến hành khảo sát với các chương trình nhiệt độ cột và tốc độ khí mang trong điều kiện cố định nhiệt độ công bơm mẫu và nhiệt độ nguồn ion ở 250°C như sau:

+ *Lần khảo sát thứ 1:*

- Chương trình nhiệt độ cột: Nhiệt độ ban đầu 90°C, giữ trong 2 phút. Sau đó, tăng lên 310°C với tốc độ 10°C/phút và giữ trong 4 phút.

- Tốc độ khí mang là 1,2 mL/phút.

+ *Lần khảo sát thứ 2:*

- Chương trình nhiệt độ cột: Nhiệt độ ban đầu 70°C, giữ trong 2 phút. Tăng lên 310°C với tốc độ 8°C/phút và giữ trong 4 phút.

- Tốc độ khí mang là 1,0 mL/phút.

+ *Lần khảo sát thứ 3:*

- Chương trình nhiệt độ cột: Nhiệt độ ban đầu 40°C, giữ trong 2 phút. Tăng lên 310°C với tốc độ 8°C/phút và giữ trong 4 phút.

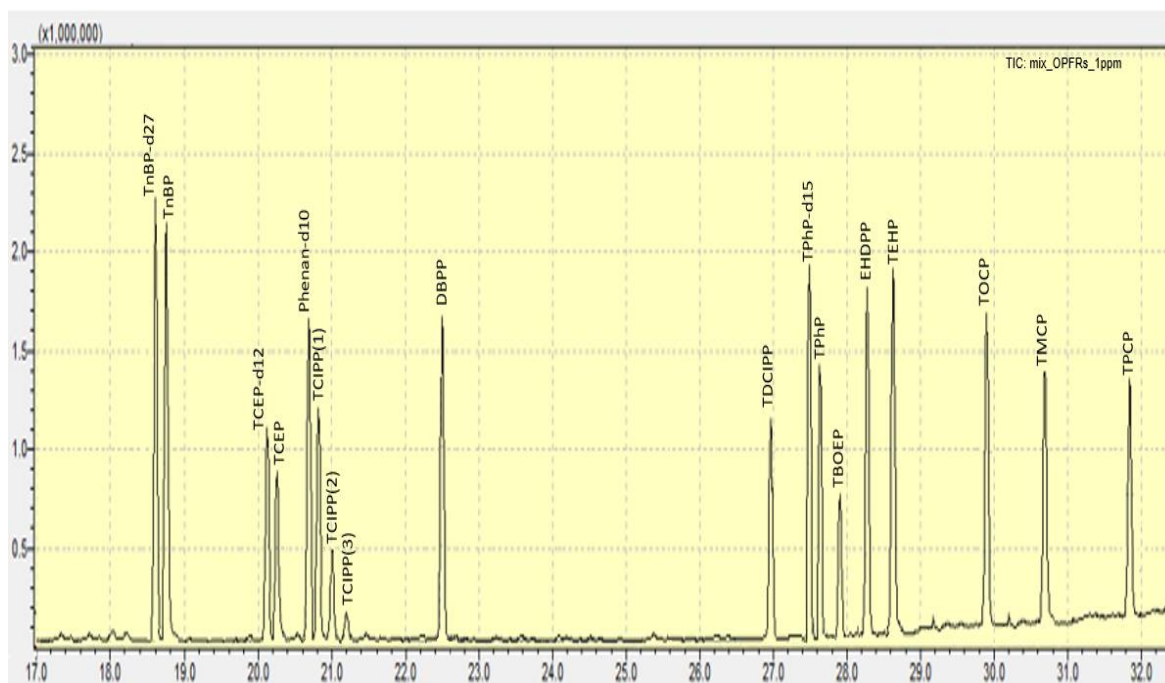
- Tốc độ khí mang là 1,0 mL/phút.

Kết quả khảo sát cho thấy, ở lần khảo sát thứ 1, một số pic tách nhau không rõ và chân pic không đối xứng. Điều này có thể do nhiệt độ ban đầu cũng như tốc độ gia nhiệt và tốc độ khí mang cao làm cho các cấu tử bị rửa giải ra khỏi cột nhanh, không đủ thời gian để các cấu tử tách hoàn toàn khỏi nhau, dẫn tới các pic không tách hoàn toàn. Như vậy, chương trình nhiệt độ cột và tốc độ khí mang này không phù hợp để tách các OPFRs trong hỗn hợp.

Ở lần khảo sát thứ 2, giảm tốc độ khí mang xuống 1,0 mL/phút và giảm tốc độ gia nhiệt xuống 8°C/phút cũng như giảm nhiệt độ ban đầu xuống 70°C thì các pic tách tốt so với chương trình 1, pic cao và nhọn hơn, tuy nhiên các đồng phân của TCIPP vẫn chưa có sự tách tốt.

Ở lần khảo sát thứ 3, giữ nguyên tốc độ dòng khí mang như lần 2 nhưng giảm nhiệt độ ban đầu xuống 40°C. Kết quả khảo sát lần 3 được thể hiện ở sắc đồ hình 3.3 cho thấy các các đồng phân TCIPP tách nhau rõ ràng hơn. Nguyên nhân có thể do khi hạ nhiệt độ, các cấu tử sẽ được rửa giải ra khỏi với tốc độ chậm hơn nên đủ thời gian để các OPFRs được tách hoàn toàn và ra khỏi cột ở các thời gian lưu khác nhau. Do đó, chương trình này được lựa chọn để phân tách các hợp chất OPFRs trên GC-MS.

Các điều kiện tách và phân tích OPFRs trên thiết bị GC-MS được trình bày trong bảng 3.6.



**Hình 3.3.** Sắc ký đồ của dung dịch chuẩn OPFRs và các đồng vị đánh dấu

**Bảng 3.6.** Điều kiện phân tích OPFRs trên thiết bị GC-MS

Thông số	Điều kiện/Thông số cài đặt
Cột sắc ký mao quản	DB-5ms (pha tĩnh 5% phenyl, 95% methylpolysiloxane) Kích thước 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm
Chế độ bơm	Không chia dòng
Thể tích bơm	1,0 μL
Nhiệt độ cổng bơm mẫu	250 <sup>0</sup> C
Khí mang	Heli, tốc độ dòng 1,0 mL/phút
Chương trình nhiệt độ của lò cột	40 <sup>0</sup> C (giữ 2 phút), tăng đến 310 <sup>0</sup> C (tốc độ 8 <sup>0</sup> C/phút) và giữ trong 4 phút
Nhiệt độ nguồn ion	250 <sup>0</sup> C
Nhiệt độ interface	310 <sup>0</sup> C
Kỹ thuật tạo ion	Ion hóa điện tử (EI)
Chế độ quan sát	Quan sát chọn lọc ion – SIM

Dựa trên phổ khối ion hóa điện tử (EI-MS) của các OPFRs và các đồng vị đánh dấu ở phụ lục 4, các mảnh ion được lựa chọn cho việc phân tích OPFRs được liệt kê ở bảng 3.7.

**Bảng 3.7.** Các mảnh ion khảo sát của các OPFRs và các đồng vị đánh dấu

<b>Hợp chất</b>	<b>Mảnh định tính (m/z)</b>	<b>Mảnh định lượng (m/z)</b>
TnBP	99 / 155 / 211	99
TCEP	249 / 251 / 205	249
TCIPP(1)	125 / 99 / 201	125
TCIPP(2)	99 / 157 / 201	99
TCIPP(3)	99 / 157 / 175	99
DBPP	175 / 94 / 174	175
TDCIPP	99 / 191 / 209	99
TPhP	326 / 325 / 215	326
TBOEP	85 / 101 / 125	85
EHDPP	251 / 94 / 170	251
TEHP	99 / 113 / 71	99
TOCP	165 / 179 / 368	165
TMCP	368 / 165 / 243	368
TPCP	368 / 165 / 261	368
<i>Chất chuẩn đồng hành</i>		
TnBP-d27	103 / 167 / 231	103
TCEP-d12	261 / 131 / 196	261
TPhP-d15	341 / 243 / 180	341
<i>Chất nội chuẩn</i>		
Phenanthrene-d10	188 / 184 / 160	188

### 3.2.2. Độ ổn định của tín hiệu phân tích OPFRs trên GC-MS

Từ diện tích pic thu được của 6 lần bơm lặp lại các dung dịch chuẩn OPFRs ở nồng độ thấp 5 ng/mL (riêng TCIPP và TBOEP là 10 ng/mL) và ở nồng độ cao 1000 ng/mL (riêng TCIPP và TBOEP là 10000 ng/mL) trên thiết bị phân tích GC-MS, tính độ lệch chuẩn tương đối của các tín hiệu pic sắc ký. Kết quả đánh giá độ lệch chuẩn tương đối RSD (%) của tín hiệu phân tích của OPFRs nghiên cứu được thể hiện trong bảng 3.8. Kết quả tính toán độ lệch chuẩn tương đối của diện tích pic sắc ký của OPFRs sau 6 lần bơm lặp lại ở nồng độ thấp nằm trong khoảng 5,1% đến 7,4% và ở nồng độ cao nằm trong khoảng 2,5% đến 5,6%. So sánh với giới hạn tối đa cho phép của RSD(%) theo AOAC ở các mức nồng độ khảo sát lần lượt là 21%, 11% và 7,3% tương ứng với nồng độ 10 ng/mL, 1000 ng/mL và 10000 ng/mL [145]. Các giá trị RSD% thu được đều thấp hơn giá trị tối đa cho phép theo AOAC, cho thấy thiết bị GC-MS sử dụng để nghiên cứu cho tín hiệu phân tích tốt, có tính ổn định cao.

**Bảng 3.8.** Độ lệch chuẩn tương đối của diện tích pic OPFRs

STT	Hợp chất	RSD (%) của diện tích pic	
		OPFRs nồng độ thấp	OPFRs nồng độ cao
1	TnBP	6,0	2,5
2	TCEP	5,4	3,3
3	TCIPP (1)	5,2	2,8
4	TCIPP (2)	6,5	3,6
5	TCIPP (3)	7,1	5,6
6	DBPP	6,8	4,9
7	TDCIPP	6,3	5,0
8	TPhP	5,8	3,8
9	TBOEP	5,1	4,3
10	EHDPP	5,5	4,6
11	TEHP	6,2	4,0
12	TOCP	7,4	4,7
13	TMCP	7,0	5,2
14	TPCP	7,2	3,9

### 3.2.3. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của OPFRs trên GC-MS

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của thiết bị đối với từng hợp chất OPFRs được xác định bằng cách bơm các dung dịch chuẩn OPFRs có nồng độ được pha giảm dần từ 10 ng/mL lên thiết bị GC-MS với thể tích bơm 1  $\mu$ L ở chế độ bơm không chia dòng và các điều kiện chạy máy đã xác định được đến khi nồng độ thấp nhất mà tại đó cho giá trị S/N khoảng bằng 3. Các giá trị LOD và LOQ của OPFRs đo được trên thiết bị GC-MS được trình bày trong bảng 3.9.

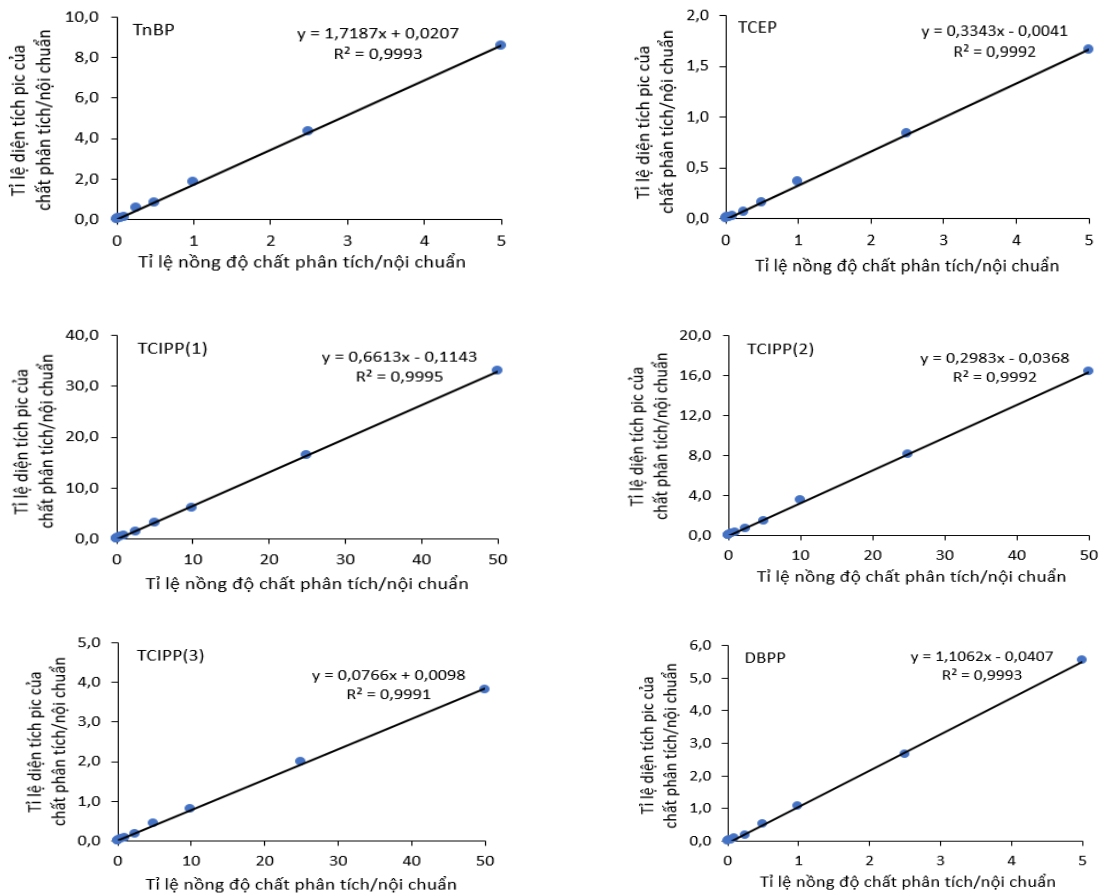
**Bảng 3.9.** Giá trị LOD và LOQ của thiết bị đối với các OPFRs

TT	Hợp chất	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)
1	TnBP	0,8	2,6
2	TCEP	1,6	5,1
3	TCIPP (1)	1,5	4,8
4	TCIPP (2)	2,2	7,3
5	TCIPP (3)	3,3	11
6	DBPP	1,1	3,6
7	TDCIPP	1,6	5,1
8	TPhP	1,3	4,3
9	TBOEP	1,7	5,4
10	EHDPP	1,0	3,3
11	TEHP	0,9	3,0
12	TOCP	1,4	4,5
13	TMCP	1,6	5,1
14	TPCP	1,5	4,8

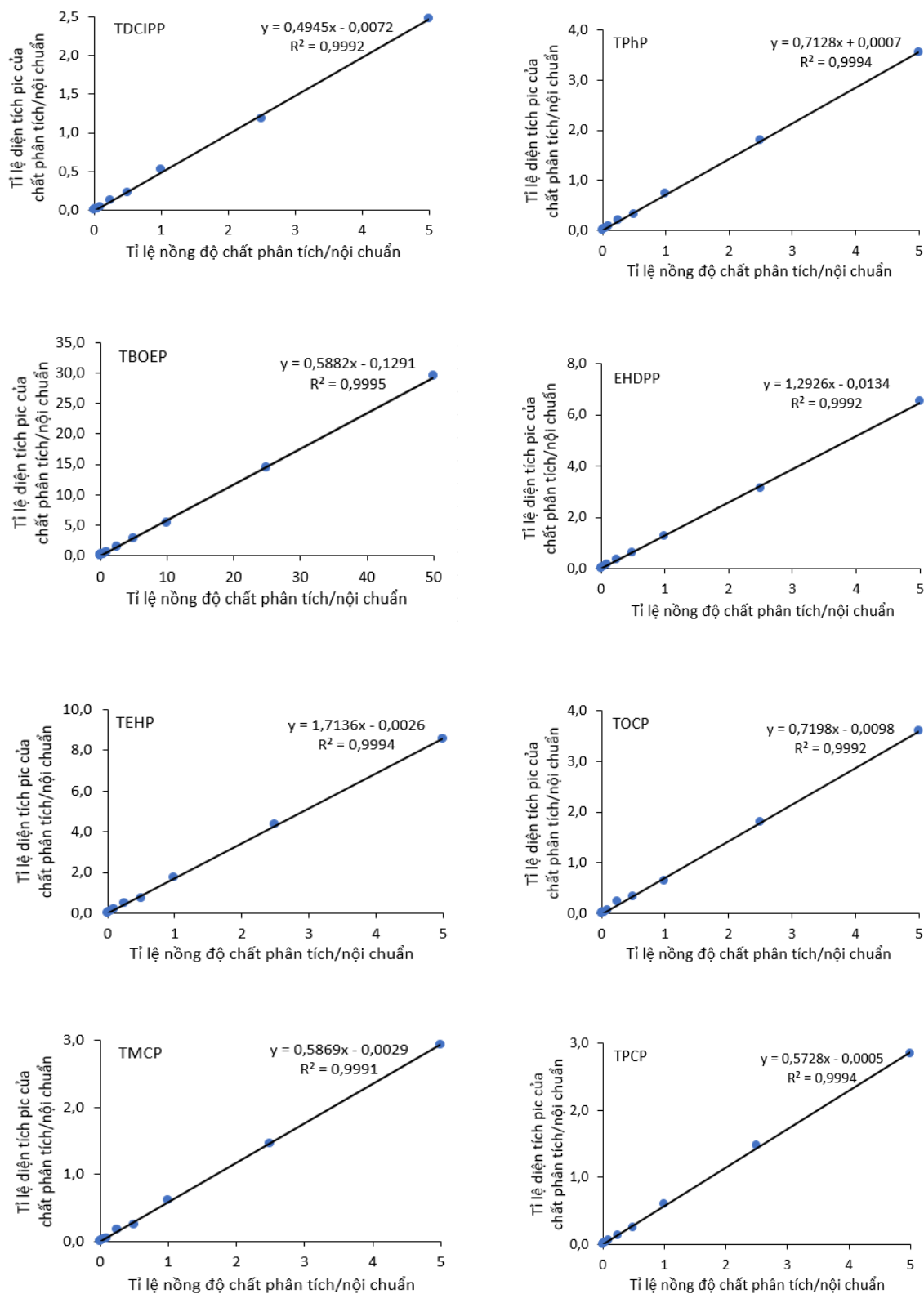
Giá trị LOD của thiết bị GC-MS đối với các hợp chất OPFRs nằm trong khoảng từ 0,8 đến 3,3 ng/mL. Giá trị LOQ của thiết bị GC-MS đối với các hợp chất OPFRs nằm trong khoảng từ 2,6 đến 11 ng/mL. Nhìn chung, các giá trị LOD và LOQ này khá nhỏ, thấp hơn một số nghiên cứu của Zhou và cộng sự [49], Shoeib và cộng sự [123], và tương đương với các nghiên cứu của Yadav và cộng sự [120], Perrson và cộng sự [141], do đó đáp ứng yêu cầu định lượng các hợp chất OPFRs trong các mẫu môi trường.

### 3.2.4. Đường chuẩn của OPFRs trên GC-MS

Từ kết quả xác định giới hạn định lượng của thiết bị cho các hợp chất OPFRs nghiên cứu, tiến hành lập đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc tỉ lệ diện tích pic của chất chuẩn/nội chuẩn với tỉ lệ nồng độ chất chuẩn/nội chuẩn. Các dung dịch chuẩn OPFRs sử dụng lập đường chuẩn có nồng độ từ 2 ng/mL đến 1000 ng/mL (riêng TCIPP và TBOEP có nồng độ từ 5 ng/mL đến 10000 ng/mL). Các đường chuẩn được lập trên phần mềm của thiết bị GC-MS cũng như sử dụng phần mềm Microsoft Excel 2016 được trình bày ở hình 3.4 và bảng 3.10. Kết quả cho thấy, các đường chuẩn của các OPFRs đều có độ tuyến tính tốt với hệ số tương quan ( $R^2$ ) lớn hơn 0,999.







**Hình 3.4.** Đường chuẩn của các OPFRs nghiên cứu

**Bảng 3.10.** Phương trình đường chuẩn của các OPFRs nghiên cứu

STT	Hợp chất	Phương trình đường chuẩn	R <sup>2</sup>
1	TnBP	$y = 1,7187x + 0,0207$	0,9993
2	TCEP	$y = 0,3343x - 0,0041$	0,9992
3	TCIPP (1)	$y = 0,6613x - 0,1143$	0,9995
4	TCIPP (2)	$y = 0,2983x - 0,0368$	0,9992
5	TCIPP (3)	$y = 0,0766x + 0,0098$	0,9991
6	DBPP	$y = 1,1062x - 0,0407$	0,9993
7	TDCIPP	$y = 0,4945x - 0,0072$	0,9992
8	TPhP	$y = 0,7128x + 0,0007$	0,9994
9	TBOEP	$y = 0,5882x - 0,1291$	0,9995
10	EHDPP	$y = 1,2926x - 0,0134$	0,9992
11	TEHP	$y = 1,7136x - 0,0026$	0,9994
12	TOCP	$y = 0,7198x - 0,0098$	0,9992
13	TMCP	$y = 0,5869x - 0,0029$	0,9991
14	TPCP	$y = 0,5728x - 0,0005$	0,9994

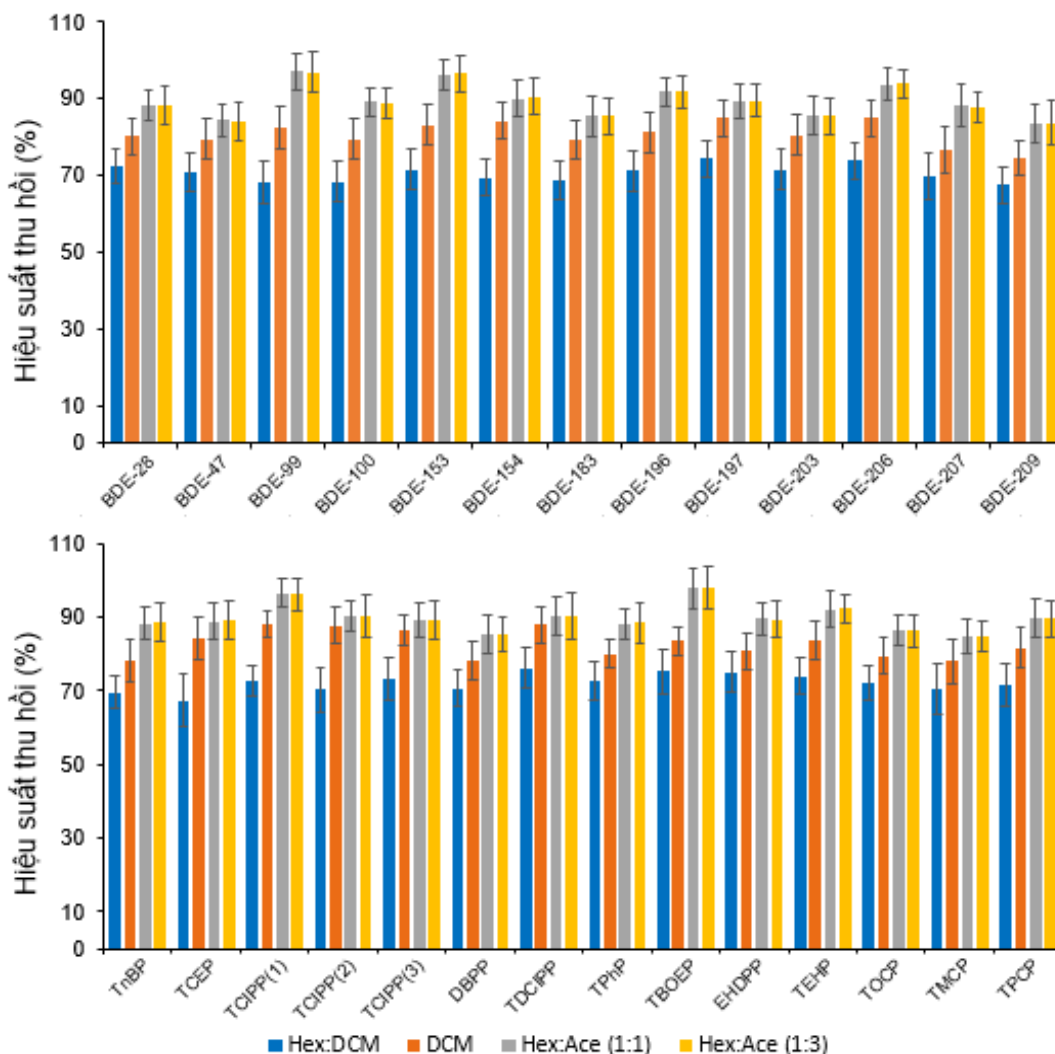
### 3.3. Kết quả khảo sát phương pháp chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí

#### 3.3.1. Kết quả khảo sát dung môi dùng để chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà

Việc chiết tách đồng thời các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu khí trong nhà được tiến hành theo phương pháp chiết tăng tốc dung môi. Bốn hệ dung môi gồm Hex:DCM (1:1, v/v), DCM, Hex: Ace (1:1, v/v) và Hex: Ace (1:3, v/v) đã được lựa chọn để tiến hành khảo sát hiệu quả chiết tách các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu khí. Quá trình khảo sát được tiến hành theo quy trình phân tích mẫu không khí dự kiến mô tả ở mục 2.4.3.2 với các thông số vận hành hệ chiết tăng tốc dung môi (ASE) đã được lựa chọn ở bảng 2.4. Với mỗi hệ dung môi được tiến hành khảo sát lặp lại 5 lần. Kết quả khảo sát được thể hiện ở hình 3.5.

Kết quả khảo sát cho thấy, hỗn hợp dung môi Hex:DCM (1:1, v/v) có hiệu quả chiết kém nhất so với các hỗn hợp dung môi khác với độ thu hồi trung bình dao động trong khoảng từ 68,1% đến 74,4% cho các hợp chất PBDEs và từ 67,5% đến 75,3% cho các hợp chất OPFRs. Khi sử dụng dung môi DCM thì hiệu suất chiết PBDEs và OPFRs tăng lên đáng kể, đặc biệt đối với các hợp chất OPFRs có chứa clo như các

đồng phân TCIPP và TDCIPP với độ thu hồi trung bình dao động trong khoảng từ 78,6% đến 86,5% đối với các hợp chất PBDEs và từ 78,1% đến 88,2% đối với các hợp chất OPFRs. Hiệu quả chiết tăng lên đáng kể của các đồng phân TCIPP và TDCIPP có thể được giải thích do cấu trúc tương tự giữa chúng.



**Hình 3.5.** Hiệu suất của quá trình chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu khí khi sử dụng các hệ dung môi khác nhau

Khi sử dụng hỗn hợp dung môi Hex: Ace (1:1, v/v) thì hiệu suất chiết tách các hợp chất TCIPP và TDCIPP tăng không đáng kể nhưng hiệu suất chiết của các hợp chất khác tăng đáng kể với độ thu hồi trung bình của các chất phân tích khá cao và tương đối đồng đều giữa các chất, dao động trong khoảng 84,3% - 97,1% đối với các hợp chất PBDEs và từ 83,6% - 97,8% đối với OPFRs. Khi sử dụng hỗn hợp dung môi Hex: Ace (1:3, v/v) thì độ thu hồi của các chất hầu như thay đổi không đáng kể so với khi sử dụng hỗn hợp dung môi Hex: Ace (1:1, v/v). Mặt khác, hỗn hợp dung

môi Hex:Ace (1:3, v/v) có độ phân cực cao hơn hỗn hợp dung môi Hex:Ace (1:1, v/v) nên nhiều tạp chất gây ảnh hưởng có trong nền mẫu cũng sẽ dễ dàng được cùng chiết ra khỏi mẫu làm cho quá trình làm sạch dịch chiết sau khi chiết sẽ phức tạp hơn.

Do đó, hỗn hợp dung môi Hex:Ace (1:1, v/v) đã được lựa chọn để chiết tách đồng thời các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu khí khi sử dụng phương pháp chiết tăng tốc dung môi (ASE).

### ***3.3.2. Kết quả khảo sát điều kiện phân tách và làm sạch dịch chiết trên cột chiết pha rắn***

Trong nghiên cứu này, các hợp chất PBDEs và OPFRs trong dịch chiết đã được phân tách và làm sạch lần lượt trên các cột chiết pha rắn chứa florisisil và silica gel được axit hóa. Các dung môi Hex và EtAc đã được lựa chọn để rửa giải các phân đoạn PBDEs và OPFRs ra khỏi cột Florisisil. Hỗn hợp dung môi Hex:DCM (1:1, v/v) đã được lựa chọn để rửa giải PBDEs ra khỏi cột silica gel axit 44%.

Quá trình khảo sát với các thể tích dung môi rửa giải khác nhau được tiến hành theo như trình bày ở mục 2.4.3.4. Kết quả khảo sát được trình bày ở các bảng 3.11, bảng 3.12 và bảng 3.13.

**Bảng 3.11.** Độ thu hồi của PBDEs trên cột florisisil với các thể tích dung môi hexane rửa giải khác nhau

STT	Tên chất	Độ thu hồi (%)		
		6 mL	8 mL	10 mL
1	BDE-28	78,7	96,7	96,8
2	BDE-47	79,8	98,3	98,2
3	BDE-99	80,4	95,4	95,6
4	BDE-100	83,9	101	101
5	BDE-153	81,2	98,5	98,7
6	BDE-154	86,5	94,8	94,6
7	BDE-183	82,7	96,2	96,3
8	BDE-196	86,3	102	102
9	BDE-197	78,7	98,6	98,5
10	BDE-203	78,1	93,7	93,7
11	BDE-206	78,9	95,9	96,1
12	BDE-207	80,2	98,7	98,7
13	BDE-209	77,3	92,8	92,6

**Bảng 3.12.** Độ thu hồi của OPFRs trên cột florisil với các thể tích dung môi ethyl acetate rửa giải khác nhau

STT	Tên chất	Độ thu hồi (%)		
		8 mL	10 mL	12 mL
1	TnBP	85,3	96,8	96,5
2	TCEP	81,2	94,2	94,4
3	TCIPP(1)	83,6	97,4	97,3
4	TCIPP(2)	80,4	92,9	92,1
5	TCIPP(3)	81,8	91,8	91,7
6	DBPP	83,2	95,4	95,3
7	TDCIPP	79,7	101	101
8	TPhP	77,8	96,4	96,5
9	TBOEP	82,2	103	103
10	EHDPP	80,3	93,9	93,2
11	TEHP	79,5	98,3	97,9
12	TOCP	84,2	95,5	95,3
13	TMCP	81,6	92,7	92,4
14	TPCP	82,5	94,5	94,6

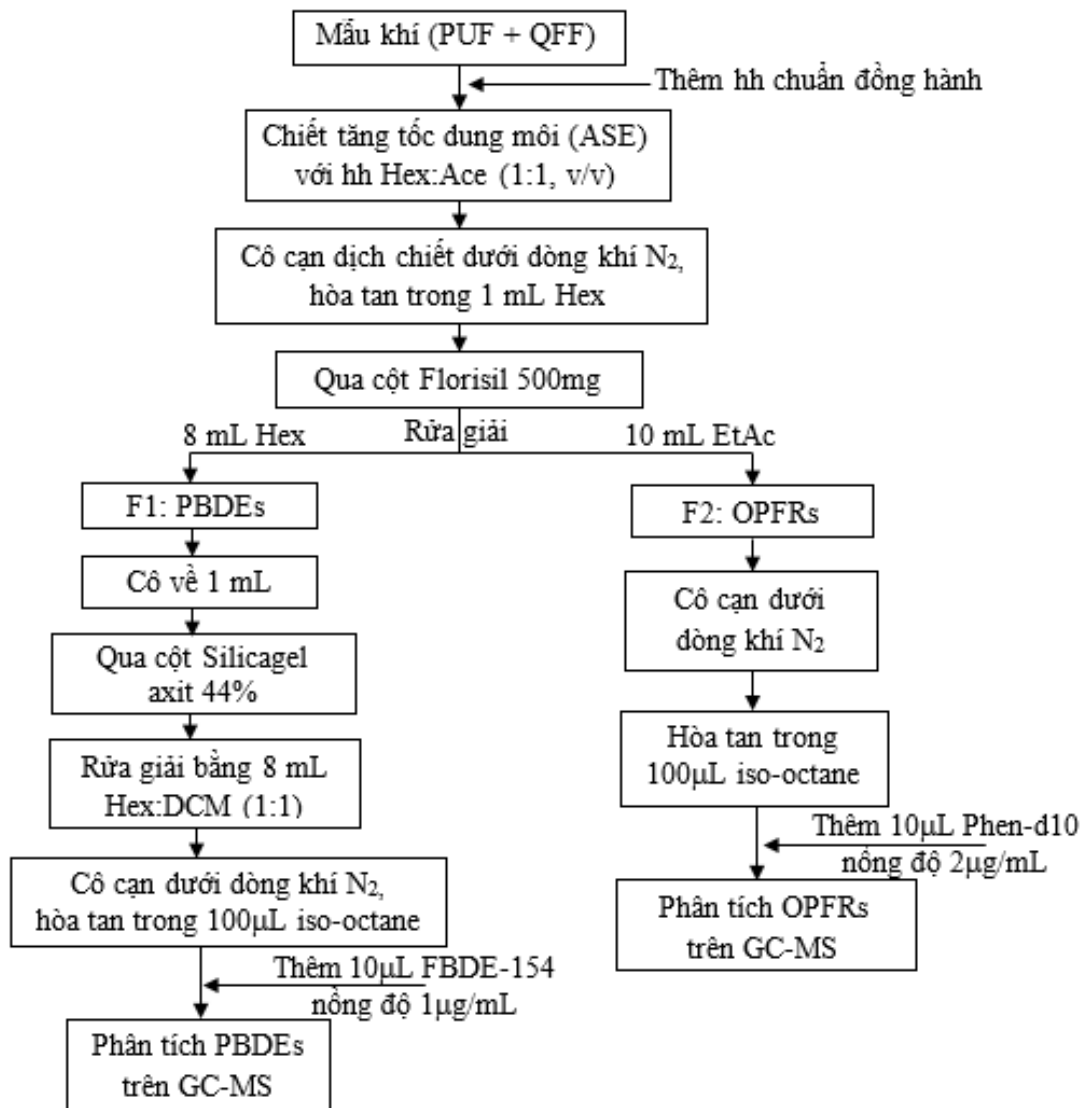
**Bảng 3.13.** Độ thu hồi của PBDEs trên cột silica gel axit 44% với các thể tích hỗn hợp Hex:DCM (1:1, v/v) rửa giải khác nhau

STT	Tên chất	Độ thu hồi (%)		
		8 mL	10 mL	12 mL
1	BDE-28	81,3	98,4	98,7
2	BDE-47	79,6	94,6	94,5
3	BDE-99	84,5	97,5	97,4
4	BDE-100	79,8	101	101
5	BDE-153	84,7	96,5	96,6
6	BDE-154	85,2	94,6	94,3
7	BDE-183	78,9	101	101
8	BDE-196	81,2	93,4	93,3
9	BDE-197	84,8	97,9	98,1
10	BDE-203	80,6	93,7	93,8
11	BDE-206	83,6	95,2	95,5
12	BDE-207	80,8	92,3	92,1
13	BDE-209	79,4	91,8	91,6

Kết quả cho thấy, để làm sạch và tách phân đoạn các hợp chất PBDEs và OPFRs từ dịch chiết chỉ cần dùng 8 mL Hex là đủ để rửa giải hoàn toàn PBDEs ra khỏi cột florisil, tiếp theo chỉ cần dùng 10 mL EtAc để rửa giải hoàn toàn các OPFRs ra khỏi cột florisil. Đối với bước làm sạch tiếp theo trên cột silica gel đã axit hóa 44%, để rửa giải hoàn toàn PBDEs ra khỏi cột cần dùng 10 mL hỗn hợp dung môi Hex:DCM (1:1, v/v).

### 3.3.3. Quy trình phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà

Sau khi khảo sát, tối ưu hóa các điều kiện chiết tách và phân tích các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà trên thiết bị GC-MS, xây dựng được quy trình phân tích các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu khí trong nhà như hình 3.6.



**Hình 3.6.** Quy trình phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà

Mẫu không khí trong nhà (PUF + QFF) được đưa vào ống chiết có thể tích 34 mL bằng thép không gỉ của hệ chiết ASE. Thêm 10  $\mu\text{L}$  hỗn hợp chuẩn đồng hành FBDE-99, FBDE-183, FBDE-208 nồng độ 1000 ng/mL;  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209 nồng độ 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; TnBP-d27, TPhP-d15, and TCEP-d12 nồng độ 2500 ng/mL và thực hiện chiết mẫu với hỗn hợp dung môi Hex: Ace (1:1, v/v) trên thiết bị ASE với các điều kiện vận hành thiết bị được trình bày ở bảng 2.4.

Tất cả dịch chiết được thu vào ống thu mẫu dung tích 60 mL và được làm bay hơi cho tới gần khô dưới dòng khí nitơ tới rồi hòa tan lại trong 1 mL hexan. Sau đó được làm sạch và tách phân đoạn bằng cột chiết pha rắn florisil (500 mg/ 3 mL) đã được hoạt hóa bằng 6 mL dung môi Hex.

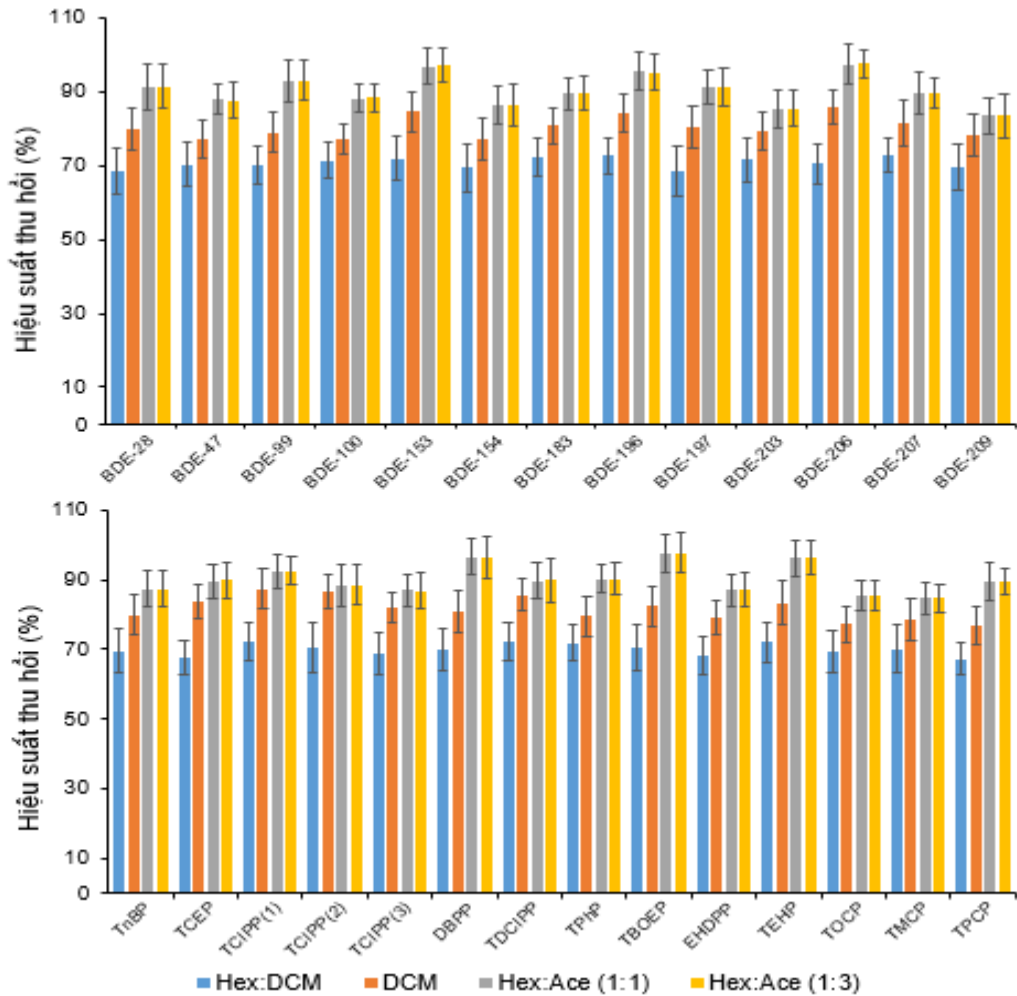
Phân đoạn F1 được rửa giải bằng 8 mL dung môi Hex chứa các PBDEs. Phân đoạn F1 được cô cạn về 1 mL dưới dòng khí nitơ và tiếp tục được làm sạch trên cột silica gel axit 44%. Các PBDEs được rửa giải bằng 8 mL dung môi Hex: DCM (1:1, v/v) và được làm bay hơi dưới dòng khí nitơ đến gần khô, hòa tan lại trong 100  $\mu\text{L}$  iso-octane và thêm 10  $\mu\text{L}$  chất nội chuẩn FBDE-154 nồng độ 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  trước khi phân tích trên thiết bị GC-MS. Các điều kiện phân tích PBDEs trên thiết bị GC-MS được trình bày ở bảng 3.1 và bảng 3.2.

Phân đoạn F2 được rửa giải bằng 10 mL dung môi EtAc chứa các OPFRs. Phân đoạn F2 cũng được cô cạn dưới dòng khí nitơ rồi hòa tan lại trong 100  $\mu\text{L}$  iso-octane và thêm 10  $\mu\text{L}$  chất nội chuẩn Phenanthrene-d10 nồng độ 2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  trước khi phân tích trên thiết bị GC/MS. Các điều kiện phân tích OPFRs trên thiết bị GC-MS được trình bày ở bảng 3.6 và bảng 3.7.

### **3.4. Kết quả khảo sát phương pháp chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi**

#### ***3.4.1. Kết quả khảo sát dung môi dùng để chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà***

Các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà được tiến hành chiết theo phương pháp chiết siêu âm. Các hệ dung môi được lựa chọn sử dụng để khảo sát hiệu quả chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi bao gồm: Hex:DCM (1:1, v/v), DCM, Hex: Ace (1:1, v/v) và Hex: Ace (1:3, v/v). Với mỗi hệ dung môi khảo sát được tiến hành thí nghiệm lặp lại 5 lần. Quá trình khảo sát được tiến hành theo quy trình phân tích mẫu bụi dự kiến ở mục 2.4.4.2 với các thông số của quá trình chiết siêu âm được trình bày ở bảng 2.6. Kết quả khảo sát được trình bày ở hình 3.7.



**Hình 3.7.** Hiệu suất của quá trình chiết tách PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi khi sử dụng các hệ dung môi chiết khác nhau

Kết quả khảo sát mẫu bụi cũng cho thấy hỗn hợp dung môi Hex: Ace (1:1, v/v) và Hex: Ace (1:3, v/v) có hiệu suất chiết tốt hơn nhiều so với hỗn hợp Hex: DCM (1:1, v/v) và dung môi DCM. Điều này có thể giải thích do các hợp chất phân tích có tương tác mạnh với nền mẫu bụi nên khi sử dụng dung môi phân cực hơn sẽ cho hiệu quả chiết tách tốt hơn.

Hai hệ dung môi Hex: Ace (1:1, v/v) và Hex: Ace (1:3, v/v) đều cho hiệu quả chiết tốt với tất cả các hợp chất nghiên cứu và tương đối đồng đều giữa các chất. Hiệu suất thu hồi trung bình của các hợp chất PBDEs và OPFRs khi sử dụng hỗn hợp dung môi Hex: Ace (1:1, v/v) và hỗn hợp dung môi Hex: Ace (1:3, v/v) để chiết tách mẫu bụi là tương đương nhau với hiệu suất thu hồi dao động trong khoảng 83,2% - 97,4% cho các hợp chất PBDEs và 84,6% - 96,5% cho các hợp chất OPFRs. Mặt khác, hỗn hợp Hex: Ace (1:1, v/v) và Hex: Ace (1:3, v/v) khi sử dụng làm dung môi chiết còn có

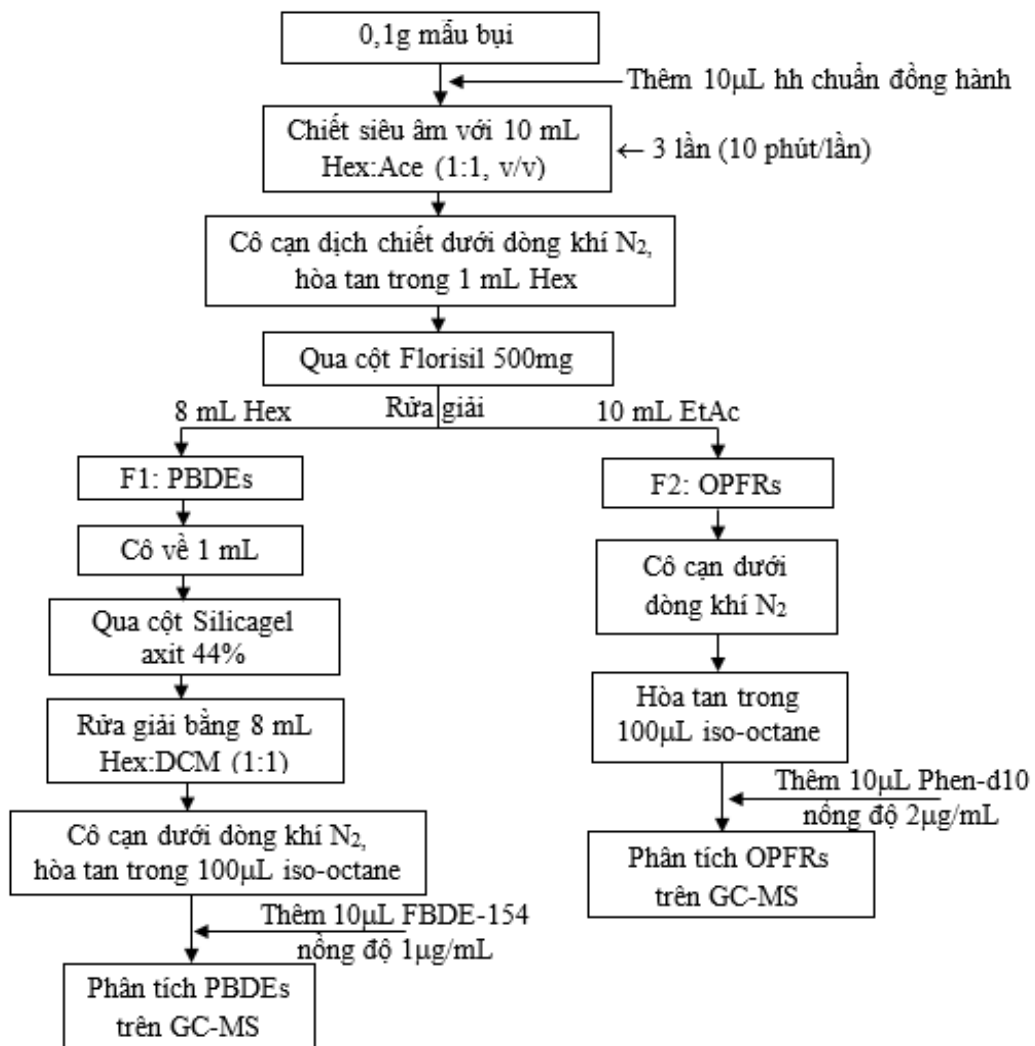


ưu điểm là nó có sự phân tách tốt giữa bụi và dịch chiết sau khi ly tâm, giúp cho quá trình xử lý mẫu dễ dàng hơn và do đó giúp giảm thất thoát các hợp chất so với sử dụng dung môi DCM. Tuy nhiên, sử dụng hỗn hợp Hex: Ace (1:3, v/v) làm dung môi chiết thì sẽ kéo theo nhiều tạp chất có trong nền mẫu so với khi sử dụng hỗn hợp dung môi Hex: Ace (1:1, v/v). Do đó, nó sẽ làm tăng sự phức tạp của quá trình làm sạch dịch chiết và ảnh hưởng đến độ chính xác của kết quả phân tích.

Do đó, hỗn hợp dung môi Hex: Ace (1:1, v/v) đã được lựa chọn để chiết tách đồng thời các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi khi sử dụng phương pháp chiết siêu âm.

### 3.4.2. Quy trình phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà

Sau khi khảo sát, tối ưu hóa các điều kiện chiết tách và phân tích các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà trên thiết bị GC-MS, xây dựng được quy trình phân tích các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu khí trong nhà như hình 3.8.



**Hình 3.8.** Quy trình phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà

Cân chính xác khoảng 0,1 g mẫu đưa vào ống ly tâm màu nâu thể tích 25 mL. Thêm 10  $\mu\text{L}$  hỗn hợp chuẩn đồng hành FBDE-99, FBDE-183, FBDE-208 nồng độ 1000 ng/mL;  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209 nồng độ 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; TnBP-d27, TPhP-d15, and TCEP-d12 nồng độ 2500 ng/mL vào mẫu, thêm 10 mL hỗn hợp dung môi Hex: Ace (1:1, v/v) vào ống ly tâm, lắc vortex 1 phút, chiết siêu âm 10 phút. Sau đó, mẫu được ly tâm 2 phút (3000 vòng/phút). Quy trình chiết này được lặp lại 3 lần.

Tất cả dịch chiết được chuyển vào ống thủy tinh 50 mL và được làm bay hơi cho tới gần khô dưới dòng khí nitơ, rồi hòa tan lại trong 1 mL hexane. Sau đó được làm sạch và tách phân đoạn bằng cột chiết pha rắn florisil (500 mg/ 3 mL) đã được hoạt hóa bằng 6 mL dung môi Hex.

Phân đoạn F1 được rửa giải bằng 8 mL dung môi Hex chứa các PBDEs. Phân đoạn F1 được cô cạn về 1 mL dưới dòng khí nitơ và tiếp tục được làm sạch trên cột silica gel axit 44%. Các PBDEs được rửa giải bằng 8 mL dung môi Hex: DCM (1:1, v/v) và được làm bay hơi dưới dòng khí nitơ đến gần khô, hòa tan lại trong 100  $\mu\text{L}$  iso-octane và thêm 10  $\mu\text{L}$  chất nội chuẩn FBDE-154 nồng độ 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  trước khi phân tích trên thiết bị GC-MS. Các điều kiện phân tích PBDEs trên thiết bị GC-MS được trình bày ở bảng 3.1 và bảng 3.2.

Phân đoạn F2 được rửa giải bằng 10 mL dung môi EtAc chứa các OPFRs. Phân đoạn F2 cũng được cô cạn dưới dòng khí nitơ rồi hòa tan lại trong 100  $\mu\text{L}$  iso-octane và thêm 10  $\mu\text{L}$  chất nội chuẩn Phenanthrene-d10 nồng độ 2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  trước khi phân tích trên thiết bị GC/MS. Các điều kiện phân tích OPFRs trên thiết bị GC-MS được trình bày ở bảng 3.6 và bảng 3.7.

### **3.5. Kết quả thẩm định phương pháp phân tích**

#### ***3.5.1. Kết quả thẩm định phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu khí***

##### ***3.5.1.1. Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí***

Để xác định các giá trị MDL và MQL của các hợp chất PBDEs và OPFRs nghiên cứu trong mẫu không khí trong nhà, tiến hành phân tích lặp lại 10 lần mẫu trắng thêm chuẩn ở nồng độ thấp được chuẩn bị bằng cách bơm 20  $\mu\text{L}$  hỗn hợp PBDEs 10 ng/mL (riêng BDE-209 là 100 ng/mL) và 20  $\mu\text{L}$  hỗn hợp OPFRs 50 ng/mL (riêng TCIPP (3) là 100 ng/mL) vào các cặp PUF và QFF sạch. Sau đó, tiến hành phân tích theo quy trình phân tích mẫu khí đã khảo sát được. Các giá trị MDL và

MQL được xác định dựa theo công thức 2.3 và 2.6. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.14 và bảng 3.15.

**Bảng 3.14.** Giá trị MDL và MQL của các PBDEs nghiên cứu trong phương pháp phân tích không khí trong nhà

STT	Chất	SD	MDL (ng/m <sup>3</sup> )	R = GTTB/MDL	MQL (ng/m <sup>3</sup> )
1	BDE 28	0,0011	0,003	7,96	0,011
2	BDE-47	0,0013	0,004	8,41	0,013
3	BDE-99	0,0016	0,005	4,68	0,016
4	BDE-100	0,0009	0,003	5,32	0,009
5	BDE-153	0,0018	0,005	5,85	0,018
6	BDE-154	0,0015	0,005	6,43	0,015
7	BDE-183	0,0023	0,006	5,36	0,021
8	BDE-196	0,0031	0,009	6,02	0,029
9	BDE-197	0,0033	0,010	4,75	0,032
10	BDE-203	0,0029	0,008	5,63	0,027
11	BDE-206	0,0050	0,011	4,87	0,038
12	BDE-207	0,0062	0,013	5,24	0,043
13	BDE 209	0,0453	0,136	4,92	0,453

**Bảng 3.15.** Giá trị MDL và MQL của các OPFRs nghiên cứu trong phương pháp phân tích không khí trong nhà

STT	Chất	SD	MDL (ng/m <sup>3</sup> )	R = GTTB/MDL	MQL (ng/m <sup>3</sup> )
1	TnBP	0,0082	0,025	8,34	0,082
2	TCEP	0,0173	0,052	6,88	0,173
3	TCIPP (1)	0,0155	0,046	6,45	0,155
4	TCIPP (2)	0,0245	0,074	5,63	0,245
5	TCIPP (3)	0,0469	0,141	4,37	0,469
6	DBPP	0,0118	0,035	6,86	0,118
7	TDCIPP	0,0182	0,055	5,02	0,182
8	TPhP	0,0136	0,041	6,22	0,136
9	TBOEP	0,0191	0,057	5,25	0,191
10	EHDPP	0,0118	0,035	8,05	0,118
11	TEHP	0,0109	0,033	6,88	0,109
12	TOCP	0,0145	0,044	7,34	0,145
13	TMCP	0,0164	0,049	6,38	0,164
14	TCPP	0,0155	0,046	5,82	0,155

Giá trị MDL và MQL của các PBDEs nghiên cứu nằm trong khoảng từ 0,003 ng/m<sup>3</sup> đến 0,013 ng/m<sup>3</sup> (riêng BDE-209 là 0,136 ng/m<sup>3</sup>) và từ 0,009 ng/m<sup>3</sup> đến 0,043 ng/m<sup>3</sup> (riêng BDE-209 là 0,453 ng/m<sup>3</sup>). Giá trị MDL và MQL của các OPFRs nghiên cứu nằm trong khoảng từ 0,025 ng/m<sup>3</sup> đến 0,141 ng/m<sup>3</sup> và từ 0,082 ng/m<sup>3</sup> đến 0,469 ng/m<sup>3</sup> cùng với tất cả các giá trị R đều nằm trong khoảng từ 4 đến 10 theo yêu cầu của AOAC. Các giá trị MDL và MQL tính toán được ở trên cho thấy phương pháp phân tích hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu phân tích lượng vết PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà.

### *3.5.1.2. Độ đúng/ độ thu hồi của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà*

Để đánh giá độ đúng của phương pháp phân tích các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí, tiến hành phân tích lặp lại 8 lần các mẫu thêm chuẩn K-TC1, K-TC2 và K-TC3 tương ứng với ba mức nồng độ thấp, trung bình và cao như đã chuẩn bị ở mục 2.4.3.1 và bảng 2.3 theo quy trình phân tích đã khảo sát được ở hình 3.6. Hàm lượng PBDEs trong các mẫu thêm chuẩn tại ba mức nồng độ thấp, trung bình và cao tương ứng là 0,2 ng, 1,0 ng và 5,0 ng (riêng BDE-209 là 2,0 ng, 10 ng và 50 ng). Hàm lượng OPFRs trong các mẫu thêm chuẩn tại ba mức nồng độ thấp, trung bình và cao tương ứng là 2,0 ng, 10 ng và 50 ng (riêng TCIPP và TBOEP là 20 ng, 100 ng và 500 ng). Các mẫu trắng được tiến hành làm song song với các mẫu thực nghiệm để loại bỏ tất cả những yếu tố ảnh hưởng đến việc phân tích mẫu thu hồi. Đồng thời, trong quá trình phân tích mẫu, các chất chuẩn đồng hành cũng được thêm vào để đánh giá độ thu hồi của quy trình phân tích. Kết quả khảo sát độ thu hồi của các hợp chất PBDEs và OPFRs nghiên cứu cũng như của các chất chuẩn đồng hành được trình bày trong bảng 3.16 và bảng 3.17.

Kết quả phân tích cho thấy, độ thu hồi trung bình của các PBDEs nghiên cứu tại 3 mức nồng độ khảo sát lần lượt dao động trong khoảng từ 80,2% - 97,5%, 82,3% - 98,4% và 81,5% - 97,8% tương ứng với các mức nồng độ thấp, trung bình và cao. Độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành cho phân tích PBDEs dao động trong khoảng từ 80,6% - 102%. Độ thu hồi trung bình của các OPFRs nghiên cứu tại 3 mức nồng độ khảo sát lần lượt dao động trong khoảng từ 81,4% - 101%, 82,7% - 102% và 83,6% - 101% tương ứng với các mức nồng độ thấp, trung bình và cao. Độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành cho phân tích OPFRs dao động trong khoảng từ 80,2% - 101%.

Các giá trị độ thu hồi đều nằm trong giới hạn cho phép được khuyến nghị bởi AOAC và tương đồng với các kết quả nghiên cứu trên thế giới khi xác định riêng hàm lượng từng nhóm chất này. Nghiên cứu của Sun và các cộng sự cũng đã khảo sát sự xuất hiện của 8 hợp chất PBDEs trong không khí trong nhà. Kết quả chiết tách và phân tích trên thiết bị sắc ký khí khối phổ cho độ thu hồi đạt từ 77-96% [63]. Trong một nghiên cứu khác, Zhou và cộng sự phân tích 9 OPFRs trong không khí trong nhà trên thiết bị GC-EI-MS cho thấy độ thu hồi đạt 77-122% [103]. Như vậy, phương pháp phân tích xác định các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí ở nghiên cứu này bằng phương pháp chiết tăng tốc dung môi (ASE) kết hợp với GC-MS có độ đúng cao, phù hợp để phân tích xác định hàm lượng PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà.

**Bảng 3.16.** Độ thu hồi của PBDEs trong mẫu không khí tại các mức nồng độ khác nhau

Hợp chất	Mức nồng độ thấp (n = 8)		Mức nồng độ trung bình (n = 8)		Mức nồng độ cao (n = 8)	
	Khoảng thu hồi	H <sub>TB</sub> (%)	Khoảng thu hồi	H <sub>TB</sub> (%)	Khoảng thu hồi	H <sub>TB</sub> (%)
BDE 28	82,7 - 95,4	88,3	85,4 - 98,3	92,2	82,7 - 95,4	93,6
BDE-47	89,2 - 105	97,5	90,8 - 106	98,4	89,2 - 105	95,7
BDE-99	81,3 - 92,7	86,6	84,3 - 97,5	89,5	81,3 - 92,7	88,5
BDE-100	87,4 - 96,1	90,1	87,4 - 96,1	91,4	87,4 - 96,1	92,3
BDE-153	80,6 - 91,2	84,5	80,5 - 94,7	85,6	80,6 - 91,2	84,1
BDE-154	83,1 - 98,5	89,6	87,2 - 101	94,7	83,1 - 103	97,8
BDE-183	89,5 - 96,2	91,4	83,5 - 96,5	89,9	84,3 - 95,4	89,6
BDE-196	83,4 - 97,3	89,5	81,2 - 96,3	88,4	82,2 - 94,6	87,4
BDE-197	78,9 - 89,5	83,2	80,6 - 89,7	84,5	79,8 - 90,5	85,6
BDE-203	89,1 - 103	94,4	89,9 - 102	95,6	89,1 - 102	94,9
BDE-206	82,6 - 93,9	87,3	83,5 - 94,6	89,1	82,6 - 96,4	89,7
BDE-207	79,3 - 87,9	82,4	80,4 - 87,9	85,3	79,3 - 89,5	83,4
BDE-209	78,6 - 87,9	80,2	79,1 - 86,5	82,3	78,2 - 87,9	81,5
FBDE-99	86,2 - 101	92,7	89,5 - 101	91,5	86,5 - 98,6	90,8
FBDE-183	81,5 - 93,7	85,6	81,3 - 92,8	85,1	81,8 - 95,4	86,4
FBDE-208	86,4 - 97,6	91,4	85,4 - 95,3	89,2	88,4 - 102	95,6
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-209	80,6 - 89,5	83,8	81,5 - 90,4	84,9	81,2 - 91,3	84,7

H<sub>TB</sub> (%): Độ thu hồi trung bình;

**Bảng 3.17.** Độ thu hồi của OPFRs trong mẫu không khí tại các mức nồng độ khác nhau

Hợp chất	Mức nồng độ thấp (n = 8)		Mức nồng độ trung bình (n = 8)		Mức nồng độ cao (n = 8)	
	Khoảng thu hồi	H <sub>TB</sub> (%)	Khoảng thu hồi	H <sub>TB</sub> (%)	Khoảng thu hồi	H <sub>TB</sub> (%)
TnBP	86,2 - 97,8	91,7	85,5 - 97,1	92,1	89,4 - 101	94,5
TCEP	82,7 - 98,5	89,2	87,4 - 96,1	90,3	86,2 - 97,8	91,8
TCIPP(1)	89,5 - 103	94,8	89,6 - 101	95,7	88,7 - 101	94,2
TCIPP(2)	85,3 - 95,8	90,7	86,2 - 97,1	92,3	87,6 - 98,2	91,6
TCIPP(3)	82,4 - 96,1	86,3	83,5 - 94,8	87,2	83,2 - 96,5	87,8
DBPP	79,5 - 91,4	83,6	80,1 - 93,4	85,4	82,5 - 97,8	90,4
TDCIPP	84,6 - 97,8	91,8	85,3 - 96,2	90,5	86,2 - 98,3	93,3
TPhP	80,2 - 96,3	86,3	82,5 - 96,5	87,6	84,5 - 97,8	89,2
TBOEP	89,5 - 106	101	95,3 - 108	102	94,3 - 105	99,2
EHDPP	87,2 - 97,3	91,2	89,5 - 102	95,3	95,8 - 106	101
TEHP	78,7 - 92,5	81,4	78,9 - 91,6	82,7	80,2 - 97,8	83,6
TOCP	84,6 - 98,2	90,5	87,5 - 97,4	93,1	89,7 - 101	93,5
TMCP	79,8 - 96,3	85,7	79,6 - 95,2	86,5	80,4 - 96,3	87,5
TPCP	80,5 - 98,2	87,3	89,4 - 97,5	92,2	87,2 - 97,8	92,6
TnBP-d27	87,2 - 96,3	93,5	85,7 - 96,3	90,6	88,4 - 101	96,3
TPhP-d15	83,6 - 95,2	88,2	82,5 - 95,7	89,3	80,2 - 93,4	85,2
TCEP-d12	87,4 - 96,3	92,4	89,5 - 101	95,7	91,5 - 103	97,8

### 3.5.1.3. Độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà

Để đánh giá độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp phân tích các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí, các mẫu thêm chuẩn K-TC1, K-TC2 và K-TC3 tương ứng với ba mức nồng độ thấp, trung bình và cao như đã chuẩn bị ở mục 2.4.3.1 và bảng 2.3 được tiến hành thí nghiệm phân tích lặp lại 8 lần trong cùng một ngày (để đánh giá độ lặp lại) và phân tích lặp lại vào 8 ngày khác nhau (để đánh giá độ tái lặp) theo quy trình đã khảo sát được ở hình 3.6. Độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp được đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối của các kết quả phân tích. Kết quả đánh giá độ lặp lại và độ tái lặp được trình bày trong bảng 3.18 và bảng 3.19.

Kết quả cho thấy, ở cả 3 mức nồng độ, độ lệch chuẩn tương đối của 13 PBDEs nghiên cứu và 4 chất chuẩn đồng hành cho các thí nghiệm về độ lặp lại và độ tái lập nằm trong khoảng 3,54% - 6,52%, độ lệch chuẩn tương đối của 14 OPFRs nghiên cứu và 3 chất chuẩn đồng hành cho các thí nghiệm về độ lặp lại và độ tái lập nằm trong khoảng 3,62% - 6,34%. Như vậy, độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp xác định PBDEs và OPFRs trong không khí trong nhà được xác định ở cả ba mức nồng độ đều đáp ứng các yêu cầu cho phép về độ lặp lại và độ tái lập [146].

**Bảng 3.18.** Độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp phân tích PBDEs trong mẫu khí

Hợp chất	Mức nồng độ thấp (n = 8)		Mức nồng độ trung bình (n = 8)		Mức nồng độ cao (n = 8)	
	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)
BDE 28	4,35	4,62	4,15	5,01	4,24	4,58
BDE-47	4,47	5,18	4,06	4,93	5,12	4,74
BDE-99	3,83	4,21	3,54	4,08	3,69	4,22
BDE-100	4,19	3,96	3,98	4,62	4,15	5,38
BDE-153	5,38	4,18	4,57	5,24	5,06	4,84
BDE-154	4,59	6,52	5,14	5,86	4,54	5,03
BDE-183	4,37	5,23	4,38	4,84	4,23	4,62
BDE-196	5,21	5,31	4,63	6,03	5,11	5,36
BDE-197	6,04	5,82	4,75	5,12	5,92	4,18
BDE-203	4,57	4,85	4,64	5,35	4,28	5,29
BDE-206	4,63	5,84	5,19	5,42	4,87	5,34
BDE-207	3,78	4,56	4,21	4,34	3,96	4,87
BDE-209	4,43	4,38	4,35	4,53	4,48	4,35
FBDE-99	4,51	3,76	3,23	3,85	4,49	3,96
FBDE-183	4,62	4,92	4,36	4,27	4,25	4,73
FBDE-208	4,18	4,42	4,01	5,14	3,83	4,64
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-209	5,54	5,48	4,78	5,32	4,99	5,21

RSD (%): Độ lệch chuẩn tương đối

**Bảng 3.19.** Độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp phân tích OPFRs trong mẫu khí

Hợp chất	Mức nồng độ thấp (n = 8)		Mức nồng độ trung bình (n = 8)		Mức nồng độ cao (n = 8)	
	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)
TnBP	4,54	5,15	4,31	4,46	4,26	4,82
TCEP	4,47	5,23	4,18	4,64	4,39	4,76
TCIPP(1)	3,86	4,82	3,62	4,45	3,81	4,39
TCIPP(2)	5,34	4,78	5,01	5,62	4,83	5,41
TCIPP(3)	4,42	5,65	4,75	5,11	5,06	4,65
DBPP	3,85	4,07	4,17	4,86	4,45	5,17
TDCIPP	5,18	4,46	4,23	4,54	4,42	4,85
TPhP	4,27	5,18	4,97	5,16	4,39	4,53
TBOEP	6,12	6,34	5,32	5,83	5,47	6,02
EHDPP	4,33	4,52	4,61	4,81	3,78	4,37
TEHP	4,18	5,47	4,54	4,35	4,05	4,53
TOCP	4,75	6,02	4,45	6,15	4,36	5,64
TMCP	4,14	4,89	3,84	4,46	3,74	5,28
TPCP	3,93	5,23	4,23	4,65	4,83	4,53
TnBP-d27	5,02	4,88	4,62	4,79	4,46	4,34
TPhP-d15	4,36	4,34	3,94	4,25	3,65	3,87
TCEP-d12	5,49	5,29	4,39	4,19	4,24	4,62

#### 3.5.1.4. Độ không đảm bảo đo của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà

Độ KĐBĐ của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu khí được đánh giá dựa trên các kết quả phân tích lặp lại các mẫu thêm chuẩn K-TC1, K-TC2 và K-TC3 ương ứng với ba mức nồng độ thấp, trung bình và cao như đã chuẩn bị ở bảng 2.1. Kết quả tính độ KĐBĐ của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí được tóm tắt trong bảng 3.20 và bảng 3.21.

Độ không đảm bảo đo mở rộng của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí được xác định bởi mẫu thêm chuẩn ở cả ba mức nồng độ thấp, trung bình và cao, dao động lần lượt trong khoảng 13,2-21,5%, 11,7-20,3% và 10,4-21,2% đối với các hợp chất PBDEs, và dao động lần lượt trong khoảng 12,5-22,8%, 11,4-21,6% và 9,82-19,1% đối với các hợp chất OPFRs. Kết quả phù hợp với việc phân tích hàm lượng vết các hợp chất nghiên cứu trong không khí trong nhà [148].



**Bảng 3.20.** Độ KĐBĐ của phương pháp phân tích PBDEs trong mẫu không khí

Hợp chất	Mức nồng độ thấp		Mức nồng độ trung bình		Mức nồng độ cao	
	U <sub>C</sub> (%)	U (%)	U <sub>C</sub> (%)	U (%)	U <sub>C</sub> (%)	U (%)
BDE 28	8,27	16,5	8,43	16,9	7,56	15,1
BDE-47	6,62	13,2	5,85	11,7	7,18	14,4
BDE-99	10,4	20,8	9,62	19,2	9,75	19,5
BDE-100	7,32	14,6	7,84	15,7	7,21	14,4
BDE-153	9,85	19,7	8,81	17,6	8,34	16,7
BDE-154	8,71	17,4	7,53	15,1	5,22	10,4
BDE-183	10,8	21,5	10,1	20,3	8,15	16,3
BDE-196	9,59	19,2	9,17	18,3	9,74	19,5
BDE-197	10,2	20,4	9,86	19,7	10,6	21,2
BDE-203	7,74	15,5	8,15	16,3	7,62	15,2
BDE-206	8,36	16,7	9,81	19,6	9,18	18,4
BDE-207	9,56	19,1	9,26	18,5	8,23	16,5
BDE-209	8,95	17,9	8,42	16,8	8,72	17,4

**Bảng 3.21.** Độ KĐBĐ của phương pháp phân tích OPFRs trong mẫu không khí

Hợp chất	Mức nồng độ thấp		Mức nồng độ trung bình		Mức nồng độ cao	
	U <sub>C</sub> (%)	U (%)	U <sub>C</sub> (%)	U (%)	U <sub>C</sub> (%)	U (%)
TnBP	8,73	17,5	8,26	16,5	6,91	13,8
TCEP	9,52	19,0	8,93	17,9	8,24	16,5
TCIPP(1)	7,35	14,7	7,18	14,4	6,52	13,0
TCIPP(2)	8,54	17,1	7,65	15,3	7,26	14,5
TCIPP(3)	8,96	17,9	8,52	17,0	8,73	17,5
DBPP	9,57	19,1	9,21	18,4	8,95	17,9
TDCIPP	8,32	16,6	8,64	17,3	7,84	15,7
TPhP	9,18	18,4	7,93	15,9	8,37	16,7
TBOEP	6,26	12,5	5,72	11,4	4,91	9,8
EHDPP	8,81	17,6	7,94	15,9	6,45	12,9
TEHP	11,4	22,8	8,81	17,6	7,52	15,0
TOCP	8,25	16,5	7,76	15,5	6,84	13,7
TMCP	9,82	19,6	10,8	21,6	9,53	19,1
TPCP	8,76	17,5	8,34	16,7	8,16	16,3

Kết quả thẩm định cho thấy, phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà với giới hạn phát hiện của phương pháp trong trong khoảng 0,003-0,013 ng/m<sup>3</sup> đối với các hợp chất PBDEs (riêng BDE-209 là 0,136 ng/m<sup>3</sup>) và

0,025-0,141 ng/m<sup>3</sup> đối với các hợp chất OPFRs cùng độ thu hồi tương đối cao, trong khoảng lần lượt 80,2-98,4% và 81,4-102% đối với các hợp chất PBDEs và OPFRs. Phương pháp có độ lặp lại và độ tái lặp cao với độ lệch chuẩn tương đối RSD < 7%. Như vậy, phương pháp hoàn toàn phù hợp để phân tích xác định hàm lượng PBDEs và OPFRs trong mẫu không khí trong nhà, đảm bảo kết quả phân tích là hoàn toàn đáng tin cậy.

### 3.5.2. Kết quả thẩm định phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi

#### 3.5.2.1. Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi

Để xác định các giá trị MDL và MQL của các hợp chất PBDEs và OPFRs nghiên cứu trong mẫu bụi, tiến hành phân tích lặp lại 10 lần mẫu trắng thêm chuẩn ở mức nồng độ thấp được chuẩn bị bằng cách bơm 20  $\mu$ L hỗn hợp PBDEs 10 ng/mL (riêng BDE-209 là 100 ng/mL) và 20  $\mu$ L hỗn hợp OPFRs 50 ng/mL (riêng TCIPP (3) là 100 ng/mL) vào 100 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tiến hành phân tích mẫu theo quy trình phân tích mẫu bụi đã khảo sát được. Kết quả tính các giá trị MDL và MQL được trình bày trong bảng 3.22 và bảng 3.23.

**Bảng 3.22.** Giá trị MDL và MQL của các PBDEs nghiên cứu trong phương pháp phân tích mẫu bụi trong nhà

STT	Hợp chất	SD	MDL (ng/g)	R = GTTB/MDL	MDQ (ng/g)
1	BDE-28	0,035	0,11	7,62	0,35
2	BDE-47	0,042	0,13	7,38	0,42
3	BDE-99	0,037	0,11	6,15	0,37
4	BDE-100	0,033	0,10	8,63	0,33
5	BDE-153	0,046	0,14	6,76	0,46
6	BDE-154	0,039	0,12	6,58	0,39
7	BDE-183	0,072	0,22	6,34	0,72
8	BDE-196	0,089	0,27	5,46	0,89
9	BDE-197	0,106	0,32	5,95	1,06
10	BDE-203	0,097	0,29	6,63	0,97
11	BDE-206	0,152	0,46	4,78	1,52
12	BDE-207	0,179	0,54	5,72	1,79
13	BDE 209	1,67	5,00	4,87	16,7

**Bảng 3.23.** Giá trị MDL và MQL của các OPFRs nghiên cứu trong phương pháp phân tích mẫu bụi trong nhà

STT	Hợp chất	SD	MDL (ng/g)	R = GTTB/MDL	MQL (ng/g)
1	TnBP	0,253	0,76	8,28	2,53
2	TCEP	0,579	1,74	5,23	5,79
3	TCIPP (1)	0,531	1,59	6,32	5,31
4	TCIPP (2)	0,847	2,54	5,47	8,47
5	TCIPP (3)	1,04	3,12	5,84	10,4
6	DBPP	0,416	1,25	7,67	4,16
7	TDCIPP	0,646	1,94	5,85	6,46
8	TPhP	0,426	1,28	6,26	4,26
9	TBOEP	0,484	1,45	5,35	4,84
10	EHDPP	0,411	1,23	7,08	4,11
11	TEHP	0,397	1,19	7,81	3,97
12	TOCP	0,438	1,31	6,92	4,38
13	TMCP	0,522	1,57	5,84	5,22
14	TPCP	0,513	1,54	6,03	5,13

Giá trị MDL của các hợp chất PBDEs và OPFRs nghiên cứu nằm trong khoảng từ 0,10 ng/g đến 0,54 ng/g (riêng BDE-209 là 5,00 ng/g) và từ 0,76 ng/g đến 3,12 ng/g, tương ứng với giá trị MQL từ 0,33 ng/g đến 1,79 ng/g (riêng BDE-209 là 16,7 ng/g) và từ 2,53 ng/g đến 10,4 ng/g cho các hợp chất PBDEs và OPFRs cùng với tất cả các giá trị R xác định được đều nằm trong khoảng từ 4 đến 10 theo yêu cầu của AOAC. Kết quả này cho thấy phương pháp phân tích hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu phân tích lượng vết các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà.

### 3.5.2.2. Độ đúng/ độ thu hồi của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà

Độ đúng của phương pháp phân tích các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi được xác định bằng cách tiến hành thí nghiệm phân tích lặp lại 8 lần các mẫu thêm chuẩn B-TC1, B-TC2 và B-TC3 tương ứng với ba mức nồng độ thấp, trung bình và cao như đã chuẩn bị ở mục 2.4.4.1 và bảng 2.5 theo quy trình phân tích đã khảo sát được ở hình 3.8. Hàm lượng PBDEs trong các mẫu thêm chuẩn tại ba mức nồng độ

thấp, trung bình và cao tương ứng là 2 ng/g, 10 ng/g và 50 ng/g (riêng BDE-209 là 20 ng/g, 100 ng/g và 500 ng/g). Hàm lượng OPFRs trong các mẫu thêm chuẩn tại ba mức nồng độ thấp, trung bình và cao tương ứng là 20 ng/g, 100 ng/g và 500 ng/g (riêng TCIPP và TBOEP là 200 ng/g, 1000 ng/g và 5000 ng/g). Các mẫu trắng được tiến hành làm song song với các mẫu thêm chuẩn để loại bỏ tất cả những yếu tố ảnh hưởng đến việc phân tích mẫu thu hồi. Đồng thời, trong quá trình phân tích mẫu, các chất chuẩn đồng hành cũng được thêm vào để đánh giá độ thu hồi của quy trình phân tích.

Kết quả khảo sát độ thu hồi của các hợp chất PBDEs và OPFRs nghiên cứu cũng như của các chất chuẩn đồng hành được trình bày trong bảng 3.24 và bảng 3.25.

**Bảng 3.24.** Độ thu hồi của PBDEs trong mẫu bụi tại các mức nồng độ khác nhau

Hợp chất	Mức nồng độ thấp (n = 8)		Mức nồng độ trung bình (n = 8)		Mức nồng độ cao (n = 8)	
	Khoảng thu hồi	H <sub>TB</sub> (%)	Khoảng thu hồi	H <sub>TB</sub> (%)	Khoảng thu hồi	H <sub>TB</sub> (%)
BDE 28	81,9 - 95,2	87,4	84,2 - 97,5	91,3	82,7 - 95,4	92,8
BDE-47	90,2 - 105	98,6	91,3 - 104	97,5	93,4 - 106	101
BDE-99	84,1 - 98,6	90,5	86,3 - 97,8	92,4	85,3 - 98,2	93,2
BDE-100	81,3 - 97,4	86,7	83,6 - 95,2	88,6	82,4 - 96,1	87,8
BDE-153	79,5 - 91,2	83,4	82,4 - 94,5	89,2	86,5 - 103	93,4
BDE-154	83,1 - 98,5	91,5	87,2 - 101	93,5	83,1 - 98,7	92,7
BDE-183	80,5 - 94,7	85,6	81,3 - 92,8	85,1	80,6 - 93,4	84,5
BDE-196	83,4 - 97,3	89,2	84,2 - 98,3	90,5	84,2 - 98,6	91,2
BDE-197	78,6 - 90,5	82,8	79,6 - 91,7	83,9	80,4 - 92,5	85,4
BDE-203	87,1 - 102	93,3	89,5 - 103	95,4	88,3 - 102	94,2
BDE-206	81,5 - 94,6	87,2	84,5 - 95,4	89,6	83,6 - 96,4	88,3
BDE-207	79,2 - 91,2	84,5	80,4 - 91,3	85,2	79,8 - 90,5	84,7
BDE-209	78,5 - 90,4	81,3	79,4 - 87,5	83,4	78,7 - 88,9	82,6
FBDE-99	89,5 - 101	94,8	87,4 - 101	93,3	85,5 - 97,2	90,8
FBDE-183	82,5 - 94,7	87,2	83,3 - 95,8	89,7	84,8 - 98,4	91,3
FBDE-208	86,2 - 97,3	92,5	85,6 - 96,2	90,8	83,4 - 95,3	89,4
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-209	81,4 - 91,2	84,3	80,5 - 90,4	83,6	82,3 - 92,1	85,7

H<sub>TB</sub> (%): Độ thu hồi trung bình

**Bảng 3.25.** Độ thu hồi của OPFRs trong mẫu bụi tại các mức nồng độ khác nhau

Hợp chất	Mức nồng độ thấp (n = 8)		Mức nồng độ trung bình (n = 8)		Mức nồng độ cao (n = 8)	
	Khoảng thu hồi	H <sub>TB</sub> (%)	Khoảng thu hồi	H <sub>TB</sub> (%)	Khoảng thu hồi	H <sub>TB</sub> (%)
TnBP	80,5 - 96,9	86,9	80,4 - 92,3	85,5	81,4 - 94,5	86,8
TCEP	82,4 - 98,5	91,7	87,4 - 96,2	89,8	86,2 - 97,8	92,6
TCIPP(1)	85,2 - 102	93,4	85,6 - 98,7	95,1	92,3 - 106	101
TCIPP(2)	81,3 - 95,8	89,9	83,2 - 97,1	90,5	82,6 - 98,2	89,5
TCIPP(3)	78,5 - 92,2	84,2	79,5 - 93,4	85,8	79,3 - 92,4	84,6
DBPP	79,2 - 91,4	87,4	84,1 - 98,2	91,5	82,5 - 95,7	89,8
TDCIPP	82,1 - 98,3	91,5	82,4 - 96,7	89,6	82,5 - 94,5	88,3
TPhP	77,4 - 95,2	84,7	78,5 - 94,3	86,3	78,4 - 93,9	85,6
TBOEP	88,5 - 105	97,8	92,3 - 108	103	89,2 - 106	99,7
EHDPP	82,4 - 97,8	92,3	85,6 - 101	93,8	87,8 - 103	94,4
TEHP	76,2 - 89,5	80,8	80,9 - 93,6	84,7	79,2 - 92,8	83,2
TOCP	80,6 - 98,3	90,2	81,5 - 97,4	91,2	82,7 - 98,6	91,5
TMCP	79,3 - 92,4	83,6	78,6 - 92,2	82,5	79,4 - 91,3	84,9
TPCP	80,6 - 95,2	87,4	81,4 - 96,3	88,4	81,2 - 96,8	87,2
TnBP-d27	87,4 - 97,3	92,6	85,8 - 97,4	90,3	89,4 - 102	94,8
TPhP-d15	79,2 - 91,2	85,2	83,5 - 95,7	91,2	81,7 - 95,4	88,5
TCEP-d12	82,5 - 94,6	88,7	84,2 - 96,3	89,8	82,6 - 98,7	91,8

Kết quả cho thấy phương pháp có độ thu hồi khá cao với độ thu hồi trung bình của các PBDEs nghiên cứu trong mẫu bụi tại 3 mức nồng độ khảo sát (thấp, trung bình và cao) dao động lần lượt trong khoảng từ 81,3% - 98,6%, 83,4% - 97,5% và 82,6% - 101%. Độ thu hồi trung bình của các OPFRs nghiên cứu trong mẫu bụi tại 3 mức nồng độ khảo sát (thấp, trung bình và cao) dao động lần lượt trong khoảng từ 80,8% - 97,8%, 82,5% - 103% và 83,2% - 101%. Độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành cho phân tích PBDEs và OPFRs cũng dao động trong khoảng lần lượt từ 80,5% đến 101% và từ 79,2% đến 102%.

Các giá trị thu được này đều nằm trong giới hạn cho phép được khuyến nghị bởi AOAC và tương đồng với các nghiên cứu trên thế giới khi chỉ xác định hàm lượng từng nhóm chất này. Wang và các cộng sự đã phân tích xác định hàm lượng của 10 PBDEs trong bụi nhà ở Bắc Kinh, Trung Quốc trên thiết bị sắc ký khí khối phổ với độ thu hồi đạt 80-115% [95]. Nghiên cứu của Shoeib và cộng sự đã phân tích, xác định hàm lượng 12 OPFRs trong bụi trong nhà ở Canada, Thổ Nhĩ Kỳ và Ai Cập trên thiết bị GC-MC với hiệu suất thu hồi đạt 83-113% [123]. So sánh kết quả nghiên cứu này với số liệu tham chiếu trong tiêu chuẩn EPA 1614 (có độ thu hồi trong khoảng 60-140%) cho phân tích các đồng loại PBDEs trong đất và trầm tích. Các giá trị độ thu hồi thu của nghiên cứu này tốt hơn có thể 1 phần do nền mẫu phức tạp hơn nền mẫu bụi trong nghiên cứu này.

Như vậy, phương pháp phân tích xác định hàm lượng các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi bằng phương pháp chiết siêu âm kết hợp với phân tích trên thiết bị GC-MS có độ đúng tốt, phù hợp để phân tích xác định hàm lượng các hợp chất này trong bụi trong nhà.

### *3.5.2.3. Độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà*

Để đánh giá độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp phân tích các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi, các mẫu thêm chuẩn B-TC1, B-TC2 và B-TC3 (tương ứng với ba mức nồng độ thấp, trung bình và cao như đã chuẩn bị ở bảng 2.5) được tiến hành thí nghiệm phân tích lặp lại 8 lần trong cùng 1 ngày (để đánh giá độ lặp lại) và phân tích lặp lại vào 8 ngày khác nhau (để đánh giá độ tái lặp) theo quy trình phân tích đã khảo sát được ở hình 3.8. Độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp được đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối của các kết quả phân tích. Kết quả đánh giá độ lặp lại và độ tái lặp được trình bày trong bảng 3.26 và bảng 3.27.

Kết quả cho thấy, ở cả 3 mức nồng độ, độ lệch chuẩn tương đối của 13 PBDEs nghiên cứu và 4 chất chuẩn đồng hành cho các thí nghiệm về độ lặp lại và độ tái lặp nằm trong khoảng 3,42 - 6,25%. Độ lệch chuẩn tương đối của 14 OPFRs nghiên cứu và 3 chất chuẩn đồng hành cho các thí nghiệm về độ lặp lại và độ tái lặp nằm trong khoảng 3,69 - 6,41%. Như vậy, độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp xác định PBDEs và OPFRs trong bụi trong nhà được xác định ở cả ba mức nồng độ đều đáp ứng các yêu cầu cho phép về độ lặp lại và độ tái lặp [146].

**Bảng 3.26.** Độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp phân tích PBDEs trong mẫu bụi

Hợp chất	Mức nồng độ thấp (n = 8)		Mức nồng độ trung bình (n = 8)		Mức nồng độ cao (n = 8)	
	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)
BDE 28	4,85	5,63	4,16	4,64	4,42	4,82
BDE-47	4,38	4,75	3,94	4,37	4,13	4,26
BDE-99	4,08	4,34	3,42	4,15	3,93	5,04
BDE-100	5,23	4,96	4,82	5,27	4,62	5,16
BDE-153	5,41	6,25	4,24	4,63	4,64	4,35
BDE-154	4,23	4,78	3,51	4,22	4,08	3,96
BDE-183	3,62	4,24	4,05	4,08	3,89	4,43
BDE-196	4,34	4,03	3,98	4,45	4,86	5,72
BDE-197	4,75	5,12	4,65	5,38	4,37	4,90
BDE-203	4,68	4,41	4,72	6,12	4,08	4,58
BDE-206	3,94	4,73	3,80	4,86	5,05	5,09
BDE-207	4,57	3,84	3,55	3,73	3,46	3,67
BDE-209	4,35	4,25	4,26	4,85	4,02	4,56
FBDE-99	3,83	4,06	3,97	4,21	5,24	4,48
FBDE-183	4,28	4,28	4,12	4,32	4,45	4,07
FBDE-208	3,96	5,23	4,29	5,06	3,96	5,14
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-209	5,11	4,87	4,28	4,65	4,32	4,59

RSD (%): Độ lệch chuẩn tương đối

**Bảng 3.27.** Độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp phân tích OPFRs trong mẫu bụi

Hợp chất	Mức nồng độ thấp (n = 8)		Mức nồng độ trung bình (n = 8)		Mức nồng độ cao (n = 8)	
	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)
TnBP	4,37	4,68	4,22	4,52	3,81	5,35
TCEP	4,63	4,74	3,69	4,33	4,14	5,41
TCIPP(1)	4,18	4,05	4,13	3,91	4,22	3,94
TCIPP(2)	3,96	4,38	4,25	4,68	3,86	4,86
TCIPP(3)	5,04	5,66	3,78	5,14	4,11	4,73
DBPP	3,86	4,12	4,12	4,42	3,98	4,59
TDCIPP	4,72	5,35	5,26	4,03	5,35	3,72
TPhP	4,53	4,89	4,23	3,81	4,02	4,27
TBOEP	5,64	6,41	4,89	5,47	5,16	5,86
TEHP	4,12	4,38	3,96	4,05	3,85	4,24
TOCP	5,19	4,76	4,14	5,84	3,71	4,65
TMCP	4,54	4,87	4,46	4,72	4,36	4,9
TPCP	4,85	5,23	4,21	4,51	4,85	5,14
TnBP-d27	4,76	4,56	4,03	4,24	4,48	3,87
TPhP-d15	3,92	4,38	4,16	4,05	3,81	4,16
TCEP-d12	4,38	4,22	3,84	3,97	4,03	4,32

### 3.5.2.4. Độ không đảm bảo đo của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà

Độ KĐBĐ của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi được đánh giá dựa trên các kết quả phân tích lặp lại các mẫu thêm chuẩn B-TC1, B-TC2 và B-TC3 ứng với ba mức nồng độ thấp, trung bình và cao như đã chuẩn bị ở bảng 2.1 trong cùng 1 ngày và trong các ngày khác nhau. Kết quả tính toán độ KĐBĐ của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi được tóm tắt trong bảng 3.28 và bảng 3.29.

Độ không đảm bảo đo mở rộng của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi được xác định bởi mẫu thêm chuẩn ở cả ba mức nồng độ (thấp, trung bình và cao), dao động lần lượt trong khoảng 12,7-22,4%, 11,0-20,9% và 11,3-19,5% đối với các hợp chất PBDEs, và dao động lần lượt trong khoảng 13,4-23,2%, 12,1-21,4% và 11,8-20,3% đối với các hợp chất OPFRs. Như vậy, kết quả này phù hợp với việc phân tích hàm lượng vết các hợp chất nghiên cứu trong bụi trong nhà [148].

**Bảng 3.28.** Độ KĐBĐ của phương pháp phân tích PBDEs trong mẫu bụi

Hợp chất	Mức nồng độ thấp		Mức nồng độ trung bình		Mức nồng độ cao	
	U <sub>C</sub> (%)	U (%)	U <sub>C</sub> (%)	U (%)	U <sub>C</sub> (%)	U (%)
BDE 28	8,64	17,3	9,25	18,5	8,93	17,9
BDE-47	7,81	15,6	8,19	16,4	7,52	15,0
BDE-99	7,26	14,5	5,48	11,0	6,74	13,5
BDE-100	7,53	15,1	7,14	14,3	7,65	15,3
BDE-153	8,15	16,3	8,47	16,9	8,23	16,5
BDE-154	8,62	17,2	7,92	15,8	8,75	17,5
BDE-183	6,89	13,8	6,56	13,1	7,29	14,6
BDE-196	7,81	15,6	7,24	14,5	7,54	15,1
BDE-197	6,37	12,7	6,78	13,6	5,65	11,3
BDE-203	8,93	17,9	8,25	16,5	6,98	14,0
BDE-206	12,2	24,4	9,21	18,4	9,12	18,2
BDE-207	8,65	17,3	10,5	20,9	7,35	14,7
BDE-209	9,84	19,7	8,73	17,5	9,76	19,5



**Bảng 3.29.** Độ KĐBĐ của phương pháp phân tích OPFRs trong mẫu bụi

Hợp chất	Mức nồng độ thấp		Mức nồng độ trung bình		Mức nồng độ cao	
	U <sub>c</sub> (%)	U (%)	U <sub>c</sub> (%)	U (%)	U <sub>c</sub> (%)	U (%)
TnBP	9,23	18,5	8,36	16,7	7,81	15,6
TCEP	6,71	13,4	7,45	14,9	7,26	14,5
TCIPP(1)	8,56	17,1	7,27	14,5	7,58	15,2
TCIPP(2)	7,15	14,3	6,04	12,1	5,92	11,8
TCIPP(3)	10,4	20,8	9,43	18,9	8,54	17,1
DBPP	8,63	17,3	9,12	18,2	8,31	16,6
TDCIPP	11,6	23,2	10,7	21,4	9,83	19,7
TPhP	7,58	15,2	8,56	17,1	8,29	16,6
TBOEP	10,2	20,4	8,98	18,0	9,52	19,0
EHDPP	8,17	16,3	7,74	15,5	7,27	14,5
TEHP	8,63	17,3	8,26	16,5	7,83	15,7
TOCP	9,54	19,1	8,35	16,7	9,14	18,3
TMCP	8,42	16,8	8,82	17,6	8,45	16,9
TPCP	8,91	17,8	8,26	16,5	10,1	20,3

### 3.5.2.5. Độ đúng của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi chuẩn tham chiếu SRM 2585

Sử dụng mẫu bụi chuẩn tham chiếu SRM 2585 và tiến hành phân tích lặp lại 5 lần theo quy trình phân tích đã khảo sát được ở hình 3.8 để xác định độ đúng/ độ thu hồi của phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong bụi trong nhà. Kết quả phân tích được trình bày trong bảng 3.30.

Kết quả phân tích cho thấy, hàm lượng các hợp chất PBDEs và OPFRs đo được trong mẫu bụi chuẩn tham chiếu SRM 2585 đều nằm trong khoảng dao động của nồng độ chứng nhận với độ thu hồi trung bình của các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi chuẩn tham chiếu lần lượt dao động trong khoảng từ 85,8% - 105% và từ 87,8% - 103% cùng với độ lệch chuẩn tương đối dao động lần lượt trong khoảng từ 3,78% - 6,84% và từ 3,95% - 5,36%.

**Bảng 3.30.** Kết quả phân tích mẫu bụi chuẩn tham chiếu SRM 2585

Hợp chất	Nồng độ đo được (ng/g)	RSD (%)	Nồng độ chứng nhận (ng/g)	Độ thu hồi trung bình (%)
<b>PBDEs</b>				
BDE-28	48,6	4,36	46,9 ± 4,4	104
BDE-47	503	3,89	497 ± 46	105
BDE-99	854	4,23	892 ± 53	95,7
BDE-100	136	4,64	145 ± 11	93,8
BDE-153	121	3,78	119 ± 1	102
BDE-154	81,7	4,27	83,5 ± 2,0	97,8
BDE-183	39,6	6,12	43,0 ± 3,5	92,1
BDE-203	31,5	4,58	36,7 ± 6,4	85,8
BDE-206	237	5,36	271 ± 42	87,5
BDE-209	2580	6,84	2510 ± 190	103
<b>OPFRs</b>				
TnBP	263	4,52	276 ± 14	95,3
TCEP	842	3,95	925 ± 149	91,0
TCIPP*	1071	4,68	1220 ± 350	87,8
TPhP	1226	5,36	1190 ± 130	103

Như vậy, kết quả thẩm định cho thấy, phương pháp phân tích PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà với giới hạn phát hiện của phương pháp trong khoảng 0,10-0,54 ng/g đối với các hợp chất PBDEs (riêng BDE-209 là 5,00 ng/g) và 0,76-3,12 ng/g đối với các hợp chất OPFRs, cùng độ thu hồi tương đối cao với các giá trị trung bình trong khoảng lần lượt 81,3-101% và 80,8-103% đối với các hợp chất PBDEs và OPFRs. Phương pháp có độ lặp lại và độ tái lặp cao với độ lệch chuẩn tương đối RSD < 7%. Như vậy, phương pháp hoàn toàn phù hợp để phân tích xác định hàm lượng PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi trong nhà, đảm bảo kết quả phân tích có độ tin cậy và độ chính xác cao.

### 3.6. PBDEs và OPFRs trong không khí trong nhà ở Hà Nội

#### 3.6.1. Sự hiện diện và phân bố của PBDEs trong không khí trong nhà ở Hà Nội

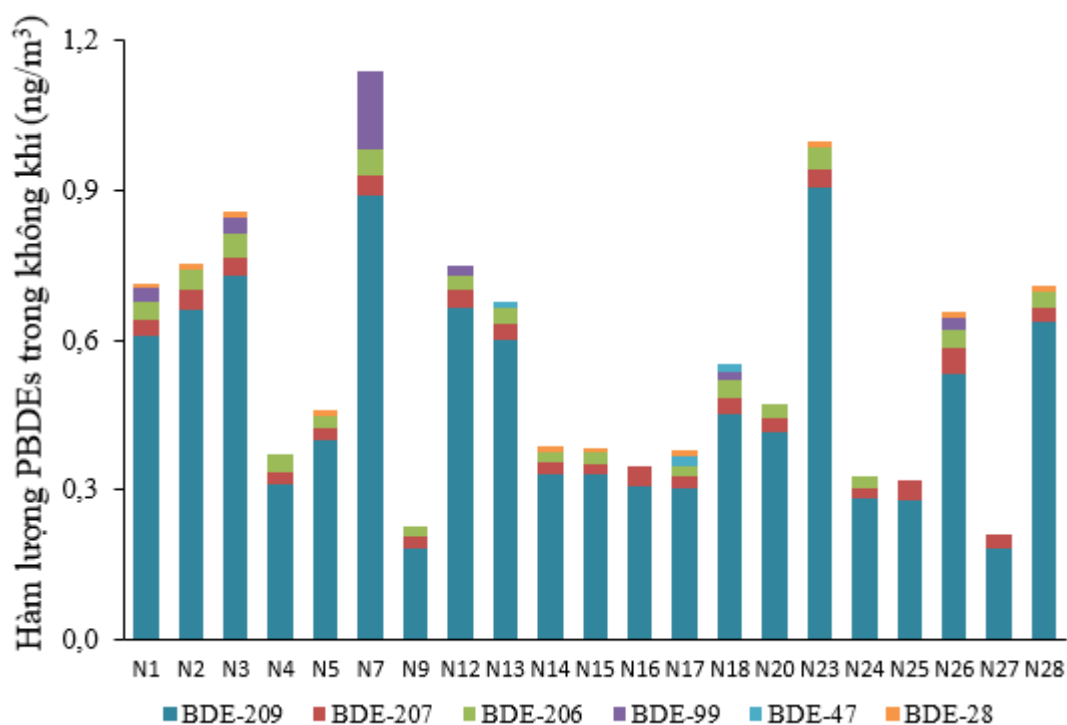
Nồng độ và tần suất phát hiện của các PBDEs nghiên cứu trong các mẫu không khí trong nhà tại 10 quận nội thành Hà Nội được trình bày trong bảng 3.31 và hình 3.9. Kết quả chi tiết hàm lượng các PBDEs tại các điểm lấy mẫu được thể hiện tại phụ lục 5.

**Bảng 3.31.** Hàm lượng PBDEs trong các mẫu không khí trong nhà ở Hà Nội ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )

Tên chất	Nồng độ trung bình $\pm$ SD	Trung vị	Khoảng nồng độ	DF (%)
BDE-28	0,004 $\pm$ 0,006	0,000	ND - 0,015	36
BDE-47	0,002 $\pm$ 0,005	0,000	ND - 0,019	11
BDE-99	0,010 $\pm$ 0,030	0,000	ND - 0,156	21
BDE-206	0,021 $\pm$ 0,018	0,024	ND - 0,050	64
BDE-207	0,024 $\pm$ 0,016	0,026	ND - 0,053	75
BDE-209	0,357 $\pm$ 0,281	0,321	ND - 0,904	75
<b><math>\Sigma</math>PBDEs</b>	<b>0,418 <math>\pm</math> 0,329</b>	<b>0,382</b>	<b>ND - 1,14</b>	<b>75</b>

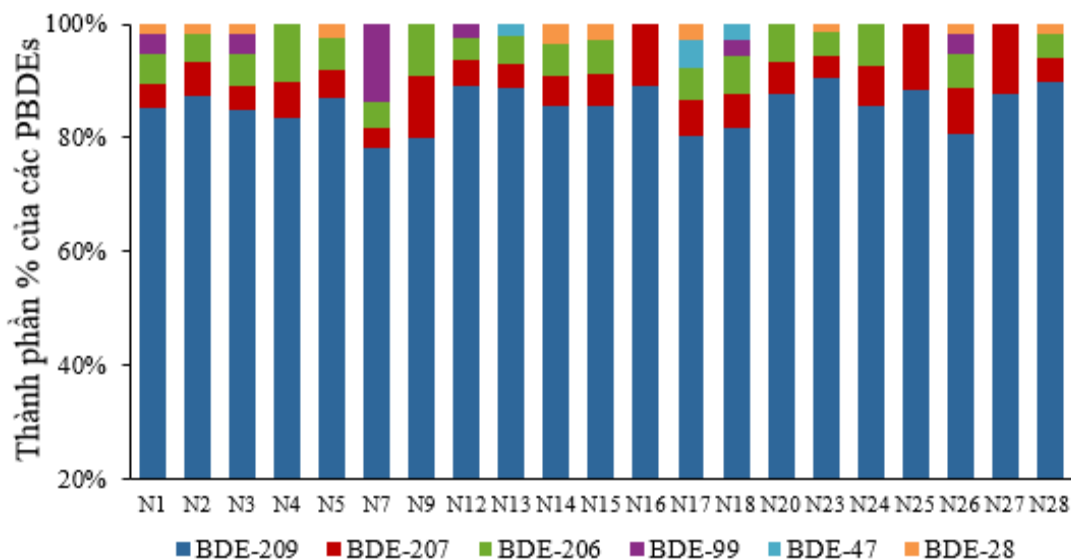
SD: Độ lệch chuẩn ( $n = 28$ ); DF: Tần suất phát hiện

ND: không phát hiện được ( $< \text{MDL}$ )

**Hình 3.9.** Hàm lượng PBDEs trong không khí trong nhà tại Hà Nội

Kết quả phân tích cho thấy, sáu trong mười ba hợp chất PBDEs phân tích được phát hiện với tần suất 11-75% trong các mẫu không khí trong nhà với tổng hàm lượng PBDEs ( $\Sigma$ PBDEs) dao động từ dưới giới hạn phát hiện đến  $1,14 \text{ ng}/\text{m}^3$  và giá trị trung bình là  $0,418 \text{ ng}/\text{m}^3$ . BDE-209, BDE-207 và BDE-206 là các đồng loại được phát hiện thường xuyên nhất trong các mẫu không khí trong nhà với tần suất phát hiện trong khoảng 64-75%. Các diphenyl ethers được brom hóa thấp hơn như BDE-28,

BDE-99 và BDE-47 cũng được phát hiện trong một số mẫu với tần suất phát hiện lần lượt là 36%, 11% và 21%. Trong khi đó, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-196, BDE-197 và BDE-203 không được tìm thấy trong bất kỳ mẫu không khí trong nhà nào. Điều này có thể do sự xuất hiện rộng rãi của deca-BDE trong môi trường trong nhà và các diphenyl ethers brom hóa thấp có áp suất hơi cao hơn [68]. Cấu hình thành phần của PBDEs trong các mẫu không khí trong nhà được thể hiện ở hình 3.10.



**Hình 3.10.** Tỷ lệ phần trăm của PBDEs trong không khí trong nhà ở Hà Nội

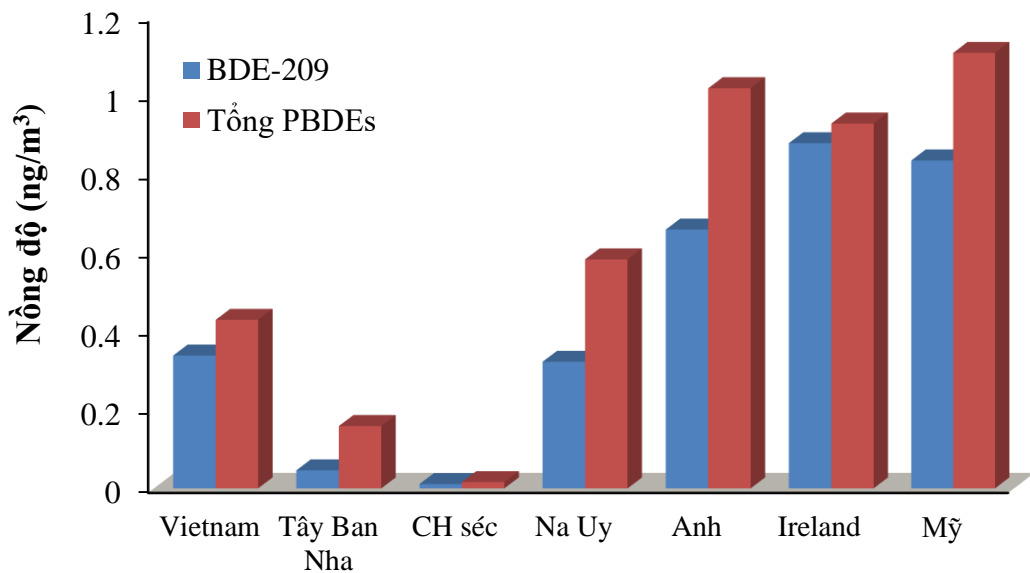
Trong số các đồng loại PBDEs, BDE-209 là đồng loại chiếm ưu thế nhất với hàm lượng BDE-209 dao động từ dưới giới hạn phát hiện đến  $0,904 \text{ ng/m}^3$  (với giá trị trung bình  $0,357 \text{ ng/m}^3$ ) chiếm 78,1-90,5% (trung bình 85,5%) tổng hàm lượng PBDEs. Tiếp theo là các cấu tử BDE-207, BDE-206, BDE-99, BDE-28 và BDE-47 với hàm lượng rất thấp, lần lượt (trung bình  $\pm$  SD) là  $0,024 \pm 0,016 \text{ ng/m}^3$ ,  $0,021 \pm 0,018 \text{ ng/m}^3$ ,  $0,010 \pm 0,030 \text{ ng/m}^3$ ,  $0,004 \pm 0,006 \text{ ng/m}^3$  và  $0,002 \pm 0,005 \text{ ng/m}^3$  chiếm lần lượt 6,50  $\pm$  2,71%, 4,75  $\pm$  2,61%, 1,33  $\pm$  3,11%, 1,02  $\pm$  1,19% và 0,45  $\pm$  1,24% tổng hàm lượng PBDEs. Lý do phát hiện hợp chất có áp suất hơi thấp như vậy trong các mẫu không khí trong nhà là do BDE-209 được hấp phụ vào các hạt mịn lơ lửng trong không khí. Những hạt đó được giữ lại trên bộ lọc QFF được chiết xuất cùng với ống PUF.

Sự chiếm ưu thế của BDE-209 trong các mẫu không khí trong nhà của nghiên cứu này phù hợp với các báo cáo trước đây về không khí cũng như bụi trong nhà và ngoài trời ở Việt Nam [134, 156, 157]. Các nghiên cứu này đều đã chỉ ra mức độ phổ biến của các sản phẩm được xử lý bằng deca-BDE, là nguyên nhân gây ra sự xuất

hiện của BDE-209 ở cả môi trường trong nhà và ngoài trời ở Việt Nam. Sự chiếm ưu thế của BDE-209 trong các mẫu không khí trong nhà của nghiên cứu này cũng phù hợp với các báo cáo về không khí trong nhà ở nhiều quốc gia khác như Hàn Quốc, Nhật Bản, Úc, Ireland và một số nước Châu Âu [2, 112, 158, 159]. Điều này cho thấy deca-BDE là một trong những hỗn hợp PBDEs được sử dụng rộng rãi nhất trong các sản phẩm tiêu dùng ở Việt Nam cũng như ở nhiều nước khác.

*\* So sánh hàm lượng PBDEs trong không khí trong nhà ở Hà Nội với các nghiên cứu trên thế giới*

Việc so sánh chính xác tổng hàm lượng PBDEs giữa các nghiên cứu khá khó khăn vì các đồng loại PBDEs được khảo sát giữa các nghiên cứu khác nhau. Do đó, ngoài tổng hàm lượng PBDEs, hàm lượng BDE-209 cũng được sử dụng để so sánh giữa các nghiên cứu vì BDE-209 là đồng loại chiếm ưu thế nhất được tìm thấy trong nghiên cứu này và cũng là đồng loại chủ yếu trong không khí trong nhà ở nhiều quốc gia khác [112, 158, 159]. So sánh tổng nồng độ PBDEs và nồng độ BDE-209 trong không khí trong nhà ở nghiên cứu này với các nghiên cứu khác được trình bày trong hình 3.11 và phụ lục 6.



**Hình 3.11.** Biểu đồ so sánh hàm lượng BDE-209 và  $\Sigma$ PBDEs trong không khí trong nhà tại một số quốc gia trên thế giới

Nồng độ BDE-209 và  $\Sigma$ PBDEs trong không khí trong nhà rất khác nhau giữa các quốc gia. Không khí trong nhà từ các quốc gia công nghiệp hóa như Mỹ, Anh

cũng như Ireland bị nhiễm BDE-209 cũng như  $\Sigma$ PBDEs ở mức cao hơn có thể do các quy tắc nghiêm ngặt về an toàn cháy nổ ở các quốc gia này cũng như việc sử dụng ô ạt hỗn hợp deca-BDE ở các quốc gia này [110, 112]. Tuy nhiên, xu hướng giảm nồng độ BDE-209 cũng như  $\Sigma$ PBDEs trong không khí trong nhà ở một số nước Châu Âu được ước tính là do các hạn chế và lệnh cấm đối với PBDEs [160]. Nhìn chung, nồng độ BDE-209 cũng như nồng độ  $\Sigma$ PBDEs trong nghiên cứu này cao hơn so với các nghiên cứu đã được thực hiện ở Cộng hòa Séc và Tây Ban Nha nhưng tương đương và thấp hơn chút so với báo cáo ở Na Uy, và thấp hơn nhiều so với nồng độ BDE-209 và  $\Sigma$ PBDEs trong các nghiên cứu ở Mỹ và Anh.

### 3.6.2. Sự hiện diện và phân bố của OPFRs trong không khí trong nhà ở Hà Nội

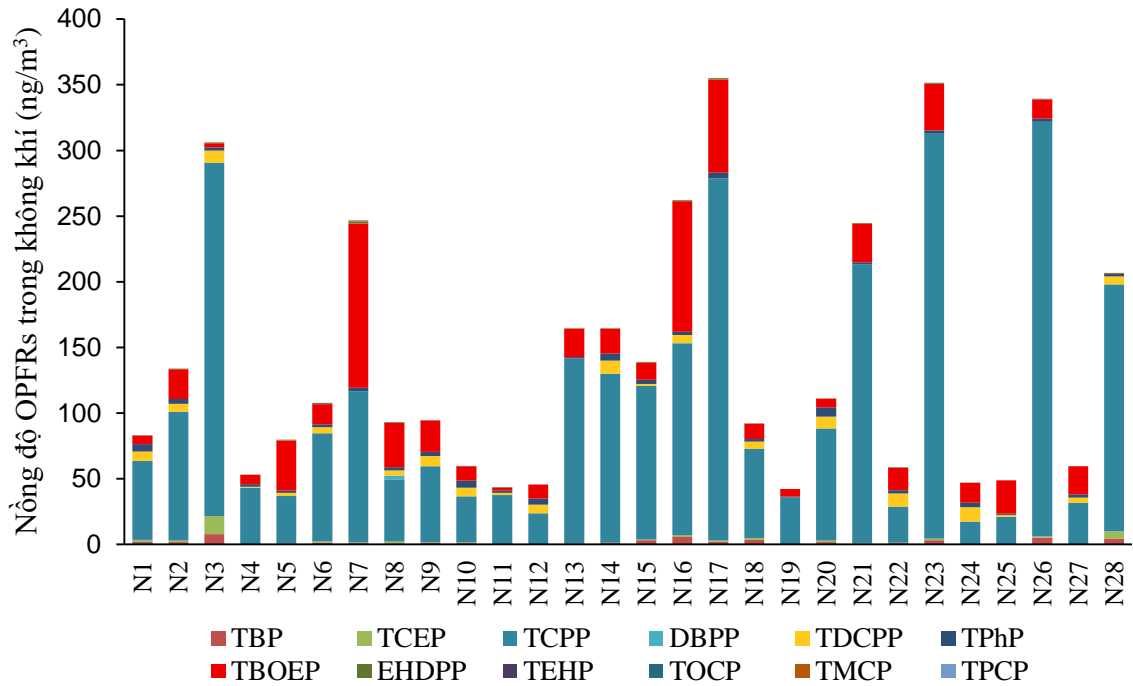
Số liệu thống kê mô tả hàm lượng và tần suất phát hiện của các OPFRs nghiên cứu trong không khí trong nhà tại 10 quận nội thành Hà Nội được trình bày trong bảng 3.32 với thông tin chi tiết hàm lượng OPFRs tại từng địa điểm lấy mẫu được thể hiện trong hình 3.12 và phụ lục 7.

**Bảng 3.32.** Hàm lượng OPFRs trong các mẫu không khí trong nhà ở Hà Nội ( $\text{ng/m}^3$ )

Tên chất	Nồng độ trung bình $\pm$ SD	Trung vị	Khoảng nồng độ	DF (%)
TnBP	1,78 $\pm$ 2,01	1,16	ND - 7,83	71
TCEP	1,23 $\pm$ 2,67	0,457	ND - 13,7	75
TCIPP	108 $\pm$ 92,2	75,3	17,2 - 316	100
DBPP	0,12 $\pm$ 0,574	ND	ND - 3,02	7
TDCIPP	4,33 $\pm$ 3,69	4,29	ND - 10,9	75
TPhP	2,89 $\pm$ 1,59	2,44	0,564 - 7,05	100
TBOEP	25,2 $\pm$ 28,6	16,3	0,216 - 125	100
EHDPP	0,431 $\pm$ 0,313	0,404	ND - 1,53	86
TEHP	ND	ND	ND - ND	0
TOCP	0,019 $\pm$ 0,073	ND	ND - 0,336	7
TMCP	0,058 $\pm$ 0,143	ND	ND - 0,605	18
TPCP	ND	ND	ND - ND	0
<b><math>\Sigma</math>OPFRs</b>	<b>144 <math>\pm</math> 103</b>	<b>101</b>	<b>42,3 - 358</b>	<b>100</b>

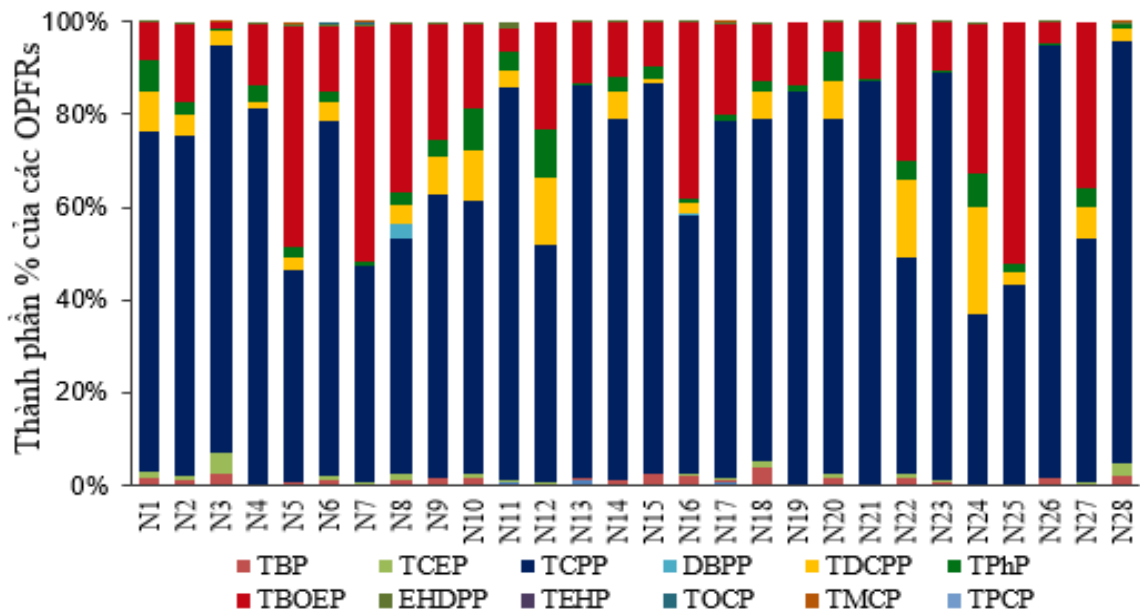
TCIPP =  $\Sigma$ hỗn hợp 3 đồng phân của TCIPP ; SD: Độ lệch chuẩn (n = 28);

DF: Tần suất phát hiện; ND: không phát hiện được (< MDL)



**Hình 3.12.** Hàm lượng OPFRs trong không khí trong nhà tại Hà Nội

Kết quả phân tích cho thấy mười hai trong số mười bốn OPFRs nghiên cứu đã được phát hiện trong các mẫu không khí trong nhà với tần suất phát hiện từ 7 - 100%. Tổng nồng độ các OPFRs ( $\Sigma$ OPFRs) trong các mẫu không khí trong nhà (tổng nồng độ trong pha hơi và pha hạt) rất khác nhau giữa các ngôi nhà khác nhau, nằm trong khoảng từ 42,3 - 358 ng/m<sup>3</sup> với nồng độ trung bình là 144 ng/m<sup>3</sup>. Thành phần của các OPFRs trong không khí trong nhà được thể hiện trong hình 3.13.



**Hình 3.13.** Tỷ lệ phần trăm của các OPFRs trong không khí trong nhà ở Hà Nội

Trong số các hợp chất OPFRs được phát hiện, TCIPP là hợp chất chiếm ưu thế, được phát hiện trong tất cả các mẫu không khí trong nhà với hàm lượng cao nhất, dao động từ 17,2 - 316 ng/m<sup>3</sup> (hàm lượng trung bình là 108 ng/m<sup>3</sup>) chiếm 34,4 - 93,0% (trung bình 69,4%) tổng hàm lượng OPFRs. Hàm lượng TCIPP cao trong các mẫu không khí trong nhà của nghiên cứu này có thể do chúng được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm tiêu dùng và vật liệu xây dựng để đáp ứng các tiêu chuẩn an toàn cháy nổ [1]. Vì TCIPP và TCEP chủ yếu được sử dụng làm chất chống cháy trong các sản phẩm nhựa, bọt polyurethane, vật liệu cách nhiệt và bọc đồ nội thất, do đó đồ nội thất, ghế sofa, nệm, rèm cửa, sản phẩm trẻ em, vật liệu cách nhiệt bằng bọt phun... có thể là nguồn chính của các hợp chất này với môi trường trong nhà. Tuy nhiên, TCEP đã không được sử dụng vì khả năng gây ung thư của nó và nó đã dần được thay thế bằng các chất chống cháy khác, chủ yếu là TCIPP [30]. Đó có thể là lý do tại sao TCIPP chiếm tỷ lệ cao trong các mẫu không khí trong nhà. Kết quả của nghiên cứu này tương tự với các nghiên cứu ở nhiều quốc gia khác như Nhật Bản, Thụy Điển, Na Uy và Mỹ, nơi TCIPP cũng là OPFR được phát hiện chiếm ưu thế nhất trong không khí trong nhà [73, 93, 161, 162].

TBOEP là hợp chất phổ biến thứ hai sau TCIPP với hàm lượng trung bình là 25,2 ng/m<sup>3</sup> (dao động từ 0,116 - 125 ng/m<sup>3</sup>) chiếm trung bình 19,9% (dao động từ 0,056 - 52,0%) tổng hàm lượng OPFRs. Bên cạnh việc sử dụng làm chất chống cháy TBOEP còn được sử dụng làm chất dẻo hóa trong cao su, nhựa và được sử dụng như một tác nhân trong các sản phẩm đánh bóng sàn, sơn mài, sơn tường [163]. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng các sản phẩm đánh bóng/sáp đánh bóng sàn là những nguồn TBOEP quan trọng với hàm lượng TBOEP có thể đo được lên tới 40% trọng lượng trong các sản phẩm này [106, 164]. Trong nghiên cứu này, một số mẫu có nồng độ TBOEP cao cũng được tìm thấy trong những ngôi nhà có nhiều đồ gỗ và sử dụng sàn gỗ. Do đó, những sản phẩm này có thể là nguồn ô nhiễm TBOEP chính trong môi trường trong nhà và đó có thể là nguyên nhân TBOEP chiếm tỉ lệ tương đối cao trong tổng hàm lượng các hợp chất OPFRs và trong nghiên cứu này.

Các hợp chất OPFRs khác như TDCIPP, TPhP, TnBP và TCEP cũng được phát hiện trong hầu hết các mẫu (tần suất phát hiện 75 - 86 %) với nồng độ (trung bình  $\pm$  SD) tương đối thấp, lần lượt là  $4,33 \pm 3,69$ ;  $2,89 \pm 1,59$ ;  $1,78 \pm 2,01$  và  $1,23 \pm$

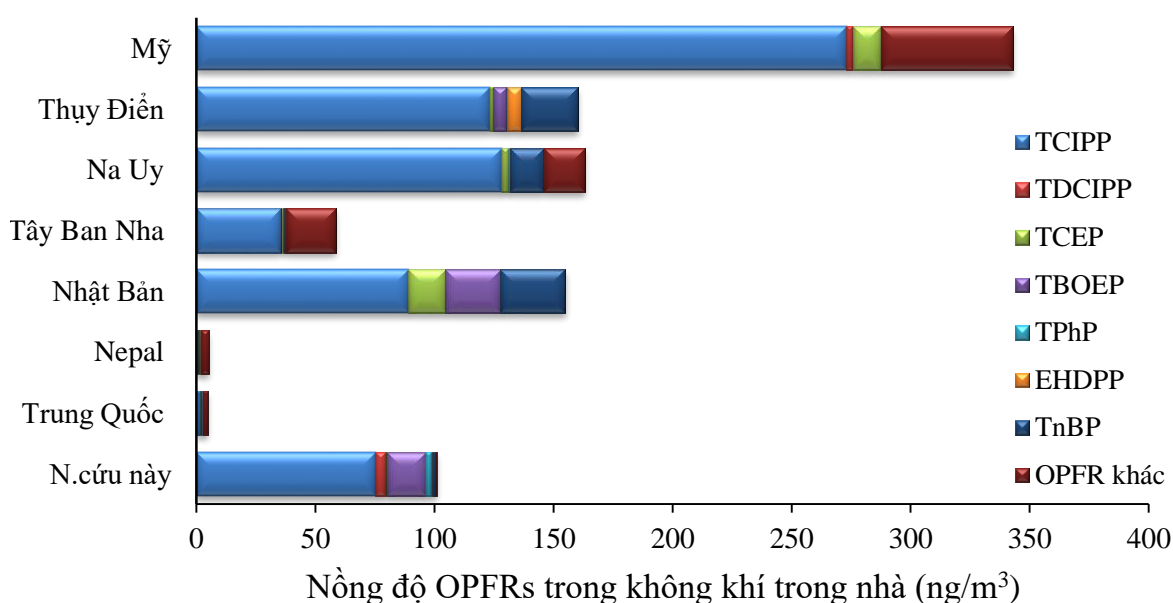


2,67 ng/m<sup>3</sup> chiếm (trung bình  $\pm$  SD) lần lượt  $5,10 \pm 5,67$ ;  $3,10 \pm 2,62$ ;  $1,09 \pm 0,98$  và  $0,72 \pm 0,96$  % tổng hàm lượng OPFRs.

Tuy nhiên, các hợp chất EHDPP, DBPP, TOCP và TMCP chỉ được phát hiện trong một số mẫu ở hàm lượng rất thấp với nồng độ trung bình  $< 0,5$  ng/m<sup>3</sup> chiếm tỉ lệ  $< 0,35\%$  tổng hàm lượng OPFRs. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với mong đợi vì các hợp chất này chủ yếu được sử dụng trong các quy trình công nghiệp.

\* So sánh hàm lượng OPFRs trong không khí trong nhà với các nghiên cứu trên thế giới

Phụ lục 8 và hình 3.14 tổng hợp kết quả nghiên cứu xác định hàm lượng OPFRs trong không khí trong nhà tại Việt Nam và tại một số khu vực trên thế giới.



**Hình 3.14.** Biểu đồ so sánh hàm lượng OPFRs trong không khí trong nhà tại một số khu vực trên thế giới

So sánh kết quả của nghiên cứu này với các nghiên cứu ở các khu vực khác trên thế giới cho thấy, hàm lượng trung bình của OPFRs trong không khí trong nhà có sự khác nhau giữa các khu vực nhưng TCIPP là chất chiếm ưu thế tại hầu hết các địa điểm nghiên cứu. Hàm lượng trung bình của  $\Sigma$ OPFRs được phát hiện trong nghiên cứu này cao hơn hàm lượng  $\Sigma$ OPFRs đã được báo cáo ở Tây Ban Nha [159] và đặc biệt, cao hơn nhiều lần so với hàm lượng OPFRs trong các nghiên cứu từ Trung Quốc và Nepal. Hàm lượng OPFRs trong không khí trong nhà ở Trung Quốc và Nepal thấp có thể là do thị trường chất chống cháy ở Trung Quốc vẫn bị chi phối bởi chất chống cháy cơ brom cũng như việc sử dụng OPFRs ở Nepal thấp hơn so với các quốc gia khác [48, 120]. Tuy nhiên, hàm lượng trung bình của  $\Sigma$ OPFRs

trong nghiên cứu này thấp hơn so với hàm lượng OPFRs được báo cáo trong các nghiên cứu được thực hiện ở Nhật Bản [93], Na Uy [33] và Thụy Điển [165], và thấp hơn nhiều so với hàm lượng quan sát được ở Mỹ [162]. Hàm lượng  $\Sigma$ OPFRs trong các mẫu không khí trong nhà ở Mỹ cao có thể là do các quy định nghiêm ngặt về an toàn cháy nổ bắt buộc ở các quốc gia này cũng như tiên phong trong việc sử dụng OPFRs làm chất thay thế cho PBDEs [7].

### 3.7. PBDEs và OPFRs trong bụi trong nhà ở Hà Nội

#### 3.7.1. Sự hiện diện và phân bố của PBDEs trong bụi trong nhà ở Hà Nội

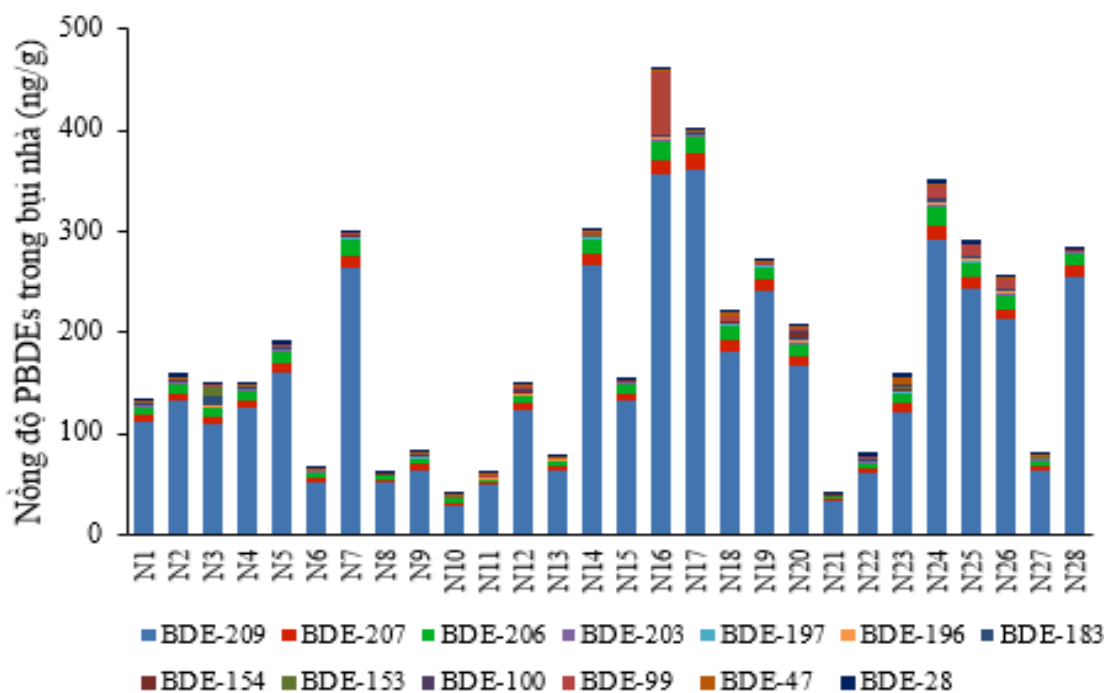
Tóm tắt thống kê về nồng độ và tần suất phát hiện của PBDEs nghiên cứu trong các mẫu bụi trong nhà tại 10 quận nội thành Hà Nội được trình bày trong bảng 3.33 với thông tin chi tiết hàm lượng PBDEs tại từng địa điểm lấy mẫu được thể hiện trong hình 3.15 và phụ lục 9.

**Bảng 3.33.** Hàm lượng PBDEs trong các mẫu bụi trong nhà ở Hà Nội (ng/g)

Tên chất	Nồng độ trung bình $\pm$ SD	Trung vị	Khoảng nồng độ	DF (%)
BDE-28	2,32 $\pm$ 1,48	1,85	0,35 - 5,33	100
BDE-47	1,83 $\pm$ 1,31	1,62	0,51 - 7,41	100
BDE-99	4,56 $\pm$ 11,8	1,11	0,37 - 62,3	100
BDE-100	0,55 $\pm$ 0,52	0,37	ND - 2,29	86
BDE-153	0,66 $\pm$ 1,51	0,32	ND - 8,12	79
BDE-154	0,58 $\pm$ 0,83	0,31	ND - 3,88	86
BDE-183	1,01 $\pm$ 1,80	0,53	ND - 9,50	86
BDE-196	0,75 $\pm$ 0,31	0,72	0,35 - 1,46	100
BDE-197	0,82 $\pm$ 0,50	0,69	0,24 - 2,18	100
BDE-203	0,81 $\pm$ 0,28	0,78	0,36 - 1,33	100
BDE-206	9,64 $\pm$ 5,01	9,13	2,26 - 19,9	100
BDE-207	8,28 $\pm$ 3,77	8,50	2,15 - 15,3	100
BDE-209	154 $\pm$ 98,1	128	29,0 - 361	100
<b><math>\Sigma</math>PBDEs</b>	<b>186 <math>\pm</math> 114</b>	<b>158</b>	<b>39,6 - 460</b>	<b>100</b>

SD: Độ lệch chuẩn (n=28); DF: Tần suất phát hiện;

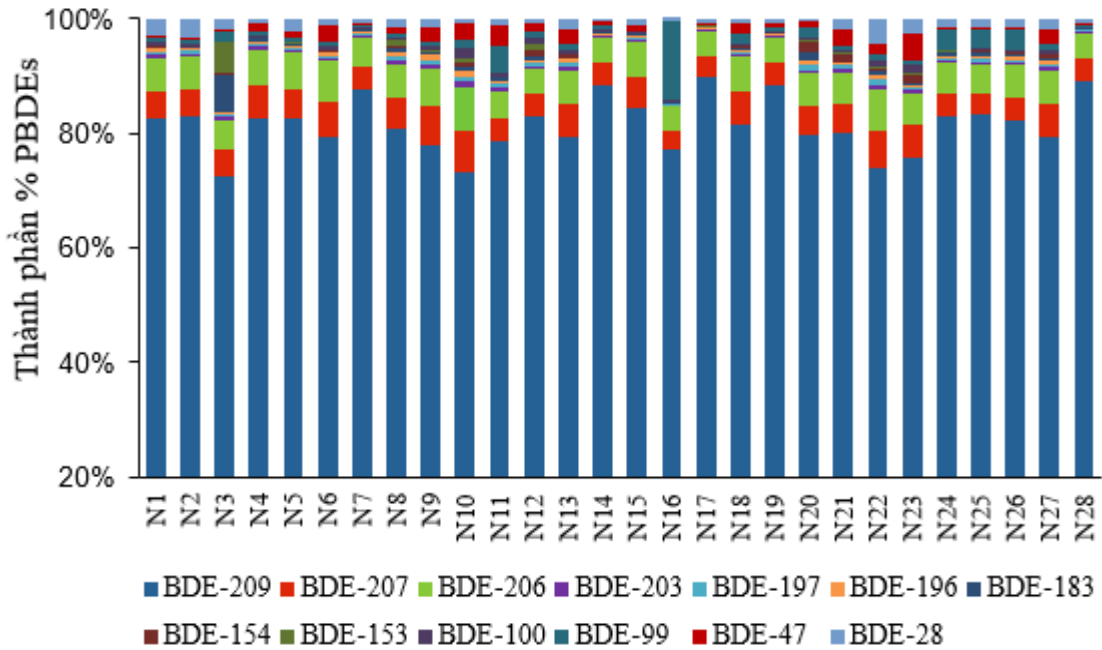
ND: không phát hiện được (< MDL)



**Hình 3.15.** Hàm lượng PBDEs trong bụi trong nhà tại Hà Nội

Hầu hết các hợp chất PBDEs nghiên cứu được phát hiện trong tất cả các mẫu bụi trong nhà với tổng hàm lượng PBDEs dao động trong một khoảng khá rộng, từ 39,6 - 460 ng/g (trung bình là 186 ng/g). Trong số các đồng loại PBDEs, BDE-209 là đồng loại chiếm ưu thế nhất được phát hiện trong tất cả các mẫu bụi nhà với hàm lượng dao động 29,0 - 361 ng/g (trung bình 154 ng/g) chiếm 72,4-89,7% (trung bình 81,4%) tổng hàm lượng PBDEs. Hàm lượng BDE-209 cao hơn rất nhiều (gấp 1 - 3 bậc) so với PBDEs khác với mối tương quan gần như tuyệt đối giữa BDE-209 và tổng hàm lượng PBDEs (với hệ số tương quan Pearson  $r = 0,993$ ;  $p < 0,001$ ). Sự chiếm ưu thế của BDE-209 trong các mẫu bụi trong nhà của nghiên cứu này phù hợp với các báo cáo về bụi trong nhà ở nhiều quốc gia khác như Trung Quốc, Hàn Quốc, Nhật Bản và Úc [68, 106, 132, 166]. Kết quả tương tự đối với các mẫu bụi nhà và bụi đường cũng được ghi nhận ở những nơi khác tại Việt Nam [134, 167]. Điều này cho thấy deca-BDE là một trong những hỗn hợp PBDEs được sử dụng rộng rãi nhất trong các sản phẩm tiêu dùng, thiết bị điện tử, dệt may và đồ nội thất ở Việt Nam cũng như ở nhiều nước khác. Các đồng loại PBDEs có mức độ brom hóa thấp hơn góp phần nhỏ vào tổng hàm lượng của PBDEs trong bụi nhà, với hàm lượng (trung bình  $\pm$  SD) của BDE-206, BDE-207, BDE-99, BDE-28 và BDE-47 lần lượt là  $9,64 \pm 5,01$ ;  $8,28 \pm 3,77$ ;  $4,56 \pm 11,8$ ;  $2,32 \pm 1,48$  và  $1,83 \pm 1,31$  ng/g. Nồng độ các đồng loại PBDEs còn lại khác trong mẫu bụi rất nhỏ với nồng độ trung bình nhỏ hơn 1 ng/g.

Cấu hình thành phần của PBDEs trong các mẫu bụi nhà được thể hiện trong hình 3.16. Ngoài BDE-209 là đồng loại chiếm ưu thế nhất, các đồng loại chiếm ưu thế tiếp theo bao gồm BDE-206, BDE-207, BDE-99, BDE-28 và BDE-47 cũng được phát hiện trong tất cả các mẫu, chiếm (trung bình  $\pm$  SD) lần lượt là  $5,52 \pm 0,94\%$ ,  $4,93 \pm 1,09\%$ ,  $1,74 \pm 2,58\%$ ,  $1,48 \pm 0,97\%$  và  $1,47 \pm 1,22\%$  tổng hàm lượng PBDEs. Các đồng loại PBDEs còn lại đóng góp  $< 0,5\%$  tổng hàm lượng PBDEs.



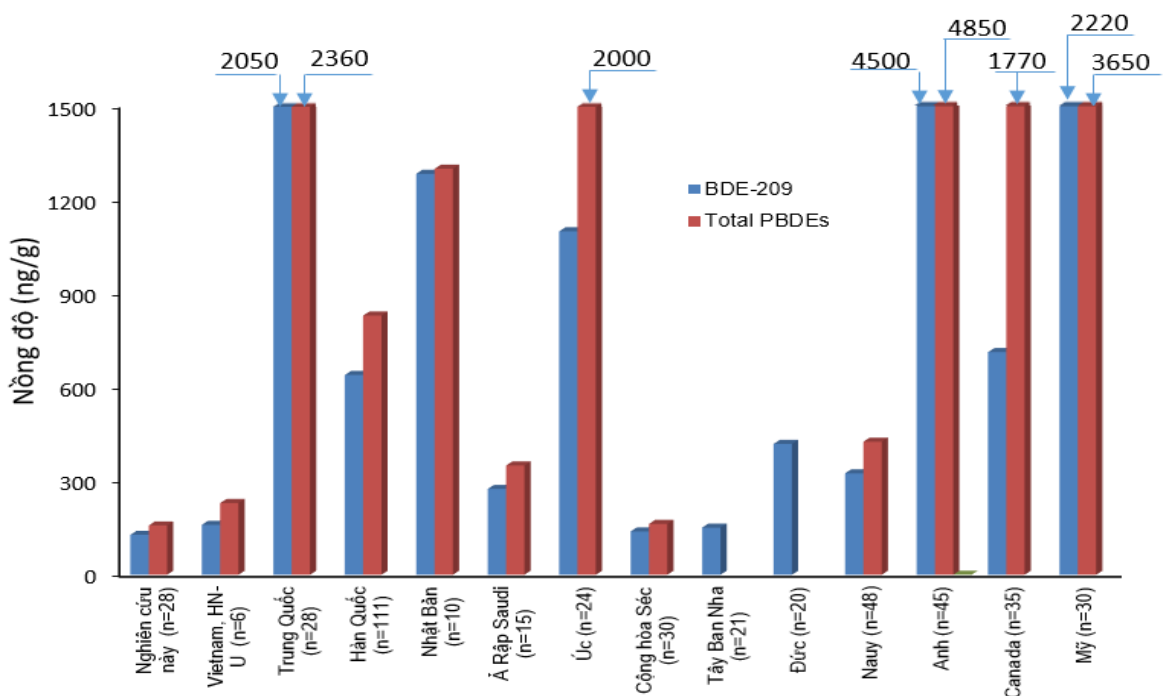
**Hình 3.16.** Tỷ lệ phần trăm của PBDEs trong bụi nhà ở Hà Nội

Phân tích tương quan Pearson đã được thực hiện giữa các đồng loại PBDEs và tổng hàm lượng PBDEs trong bụi nhà với hệ số tương quan Pearson được trình bày trong phụ lục 10. Hàm lượng tương đối cao của BDE-206 và BDE-207 trong bụi nhà cùng mối tương quan thuận đáng kể giữa nồng độ các đồng loại này với BDE-209 (hệ số tương quan Pearson's  $r$  lần lượt là 0,951 và 0,949,  $p < 0,01$ ) có thể do sự xuất hiện của chúng trong công thức kỹ thuật của deca-BDE như Saytex 102E và Bromkal 82-0DE. Sự đóng góp của BDE-99 (1,74%) và BDE-47 (1,47%) vào sự ô nhiễm của PBDEs trong bụi nhà có thể là do khí thải từ các vật liệu được xử lý bằng công thức kỹ thuật penta-BDE (DE-71 và Bromkal 70-5DE) [168]. Tuy nhiên, sự đóng góp này rất nhỏ. Tỷ lệ của BDE-207/BDE-183 và BDE-209/BDE-183 trong hầu hết các mẫu đều cao hơn giá trị được báo cáo đối với hỗn hợp octa-BDE, cho thấy rằng hỗn hợp thương mại octa-BDE không phải là nguồn quan trọng trong môi trường trong nhà. Điều này có thể do penta-BDE và octa-BDE đã bị loại bỏ dần trên thị trường. Nhìn

chung, các đồng loại BDE-209, BDE-206 và BDE-207 chiếm ưu thế trong tất cả các mẫu bụi trong nhà, chiếm hơn 90% tổng hàm lượng PBDEs. Điều này cho thấy rằng các sản phẩm deca-BDE đóng góp chủ yếu vào tổng hàm lượng PBDEs trong bụi nhà. Trong deca-BDE thương mại, BDE-209 là thành phần chiếm ưu thế với tỷ lệ đóng góp ít nhất là 95%. Do đó, việc sử dụng deca-BDE thương mại rộng rãi trong công nghiệp sẽ là nguồn chính cho tỷ lệ BDE-209 cao trong môi trường trong nhà ở nghiên cứu này.

*\* So sánh hàm lượng PBDEs trong bụi trong nhà ở Hà Nội với các nghiên cứu khác trên thế giới*

Việc so sánh chính xác tổng hàm lượng PBDEs giữa các nghiên cứu khá khó khăn vì các đồng loại PBDEs được khảo sát khác nhau giữa các nghiên cứu. Trong nghiên cứu này, BDE-209 là đồng loại chiếm ưu thế nhất trong bụi nhà (chiếm > 80% tổng hàm lượng PBDEs). Mặt khác, BDE-209 cũng là đồng loại chủ yếu trong các mẫu bụi trong nhà ở hầu hết các địa điểm được nghiên cứu [62, 65]. Do đó, ngoài tổng hàm lượng PBDEs, hàm lượng BDE-209 cũng được sử dụng để so sánh giữa các nghiên cứu. Tổng nồng độ PBDEs và nồng độ BDE-209 trong bụi nhà ở nghiên cứu này và các nghiên cứu tại một số địa điểm khác trên thế giới được trình bày trong phụ lục 11 và hình 3.17.



**Hình 3.17.** Biểu đồ so sánh hàm lượng BDE-209 và  $\Sigma$ PBDEs trong bụi nhà với các nghiên cứu khác trên thế giới

Nồng độ trung bình của BDE-209 và  $\Sigma$ PBDEs trong nghiên cứu này cao hơn một chút so với nghiên cứu ở Cộng hòa Séc nhưng tương đương và thấp hơn chút so với các báo cáo Tây Ban Nha và trong nghiên cứu trước đây được thực hiện ở cùng khu vực ở Việt Nam. Hàm lượng BDE-209 và tổng PBDEs trong nghiên cứu này cũng thấp hơn đáng kể so với mức được báo cáo ở Ả Rập Saudi, Đức, Na Uy và thấp hơn nhiều so với các nghiên cứu từ các quốc gia khác như Hàn Quốc, Nhật Bản, Úc, Trung Quốc, Canada, Mỹ và Anh. Hàm lượng trung bình của BDE-209 và tổng PBDEs trong bụi nhà trong nghiên cứu này thấp hơn từ 2 đến 7 lần so với kết quả từ các nước khác trong Khu vực Châu Á Thái Bình Dương, đặc biệt, hàm lượng này thấp hơn khoảng 13-14 lần so với Trung Quốc. Đặc biệt, do nhu cầu thị trường cao đối với PBDEs ở các nước Mỹ, Anh và Trung Quốc, hàm lượng PBDEs trong bụi nhà đã được tìm thấy ở các quốc gia này cao hơn vài bậc so với các quốc gia khác. Nhìn chung, hàm lượng BDE-209 và tổng PBDEs trong nghiên cứu này thấp hơn so với hàm lượng các hợp chất này được ghi nhận ở các quốc gia khác. Mặc dù dữ liệu tiêu thụ về PBDEs kỹ thuật và các sản phẩm được xử lý bằng PBDEs ở Việt Nam vẫn còn hạn chế, nhưng những quan sát này cho thấy Việt Nam không phải là quốc gia tiêu thụ đáng kể PBDEs.

### ***3.7.2. Sự hiện diện và phân bố của OPFRs trong bụi trong nhà ở Hà Nội***

Thông tin về nồng độ và tần suất phát hiện của các OPFRs trong các mẫu bụi trong nhà được tóm tắt trong bảng 3.34, trong khi thông tin chi tiết hàm lượng OPFRs tại từng địa điểm lấy mẫu được thể hiện trong hình 3.18 và phụ lục 12.

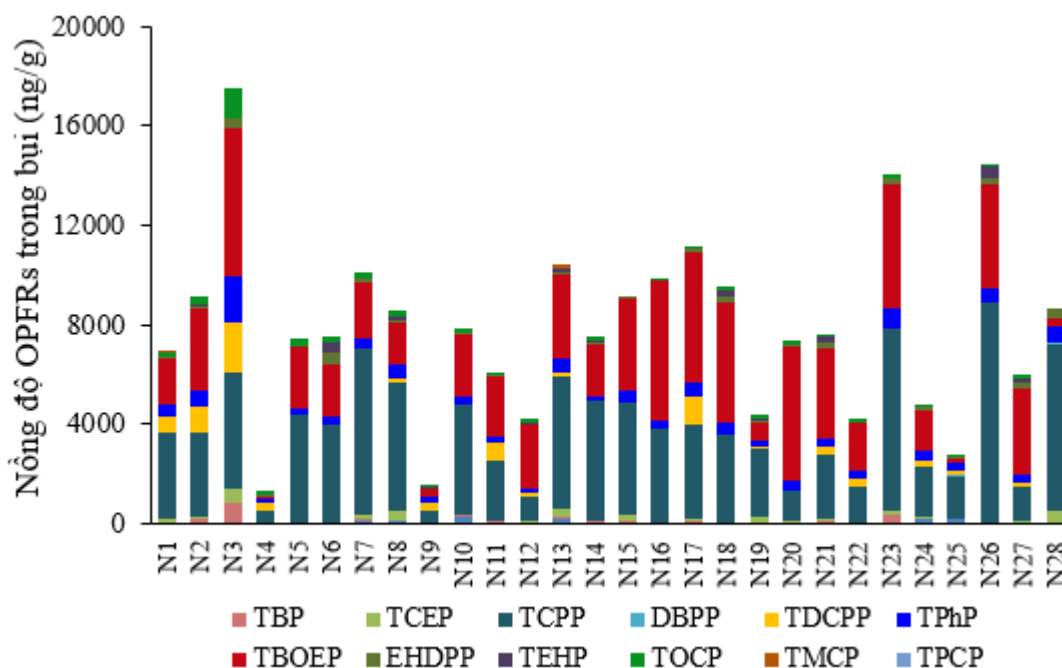
Trong số các hợp chất OPFRs nghiên cứu, mười ba OPFRs đã được tìm thấy trong các mẫu bụi trong nhà với tần suất phát hiện (DF) từ 21-100%. Các hợp chất TCIPP, TCEP, TPhP, EHDPP, TnBP, TBOEP và TOCP được tìm thấy với DF từ 93-100%, tiếp theo là TDCIPP, DBPP và TEHP với DF là 21-57%. Trong khi đó, TMCP chỉ được phát hiện trong một vài mẫu và TPCP không được tìm thấy trong bất kỳ mẫu nào. Hàm lượng tổng các OPFRs ( $\Sigma$ OPFRs) phát hiện trong các mẫu bụi trong nhà dao động trong khoảng từ 1290 - 17500 ng/g với hàm lượng trung bình là 7850 ng/g. Tương tự như trong không khí trong nhà, TCIPP và TBOEP là các hợp chất chiếm ưu thế nhất được phát hiện trong tất cả các mẫu bụi trong nhà với nồng độ lần lượt trong khoảng từ 442 - 8870 ng/g (trung bình 3640 ng/g) và 97 - 5920

ng/g (trung bình 2810 ng/g). Hai hợp chất này có nồng độ cao hơn đáng kể so với các OPFRs còn lại.

**Bảng 3.34.** Thống kê mô tả hàm lượng OPFRs trong các mẫu bụi trong nhà ở Hà Nội (ng/g)

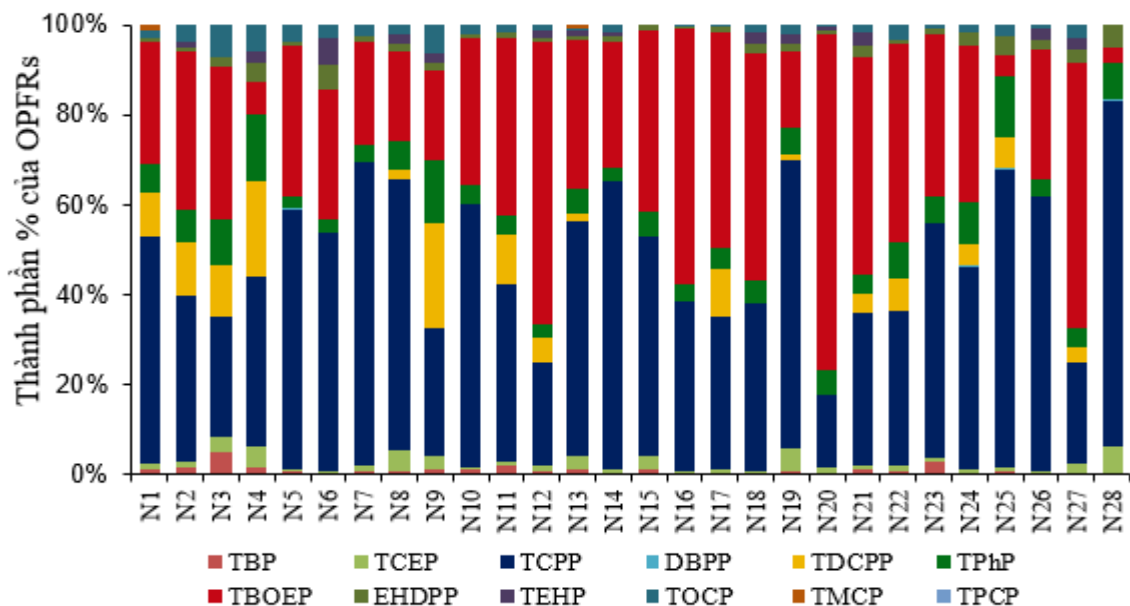
Tên chất	Nồng độ trung bình $\pm$ SD	Trung vị	Khoảng nồng độ	DF (%)
TnBP	86,6 $\pm$ 171	25,5	ND – 866	93
TCEP	134 $\pm$ 147	76,0	21,0 – 583	100
TCIPP	3640 $\pm$ 2130	3620	442 – 8870	100
DBPP	5,00 $\pm$ 12,5	ND	ND – 54,0	21
TDCIPP	290 $\pm$ 465	167	ND – 2020	57
TPhP	446 $\pm$ 319	377	114 – 1830	100
TBOEP	2810 $\pm$ 1730	2500	97 – 5920	100
EHDPP	145 $\pm$ 119	98,0	31,0 – 442	100
TEHP	77,4 $\pm$ 118	16,5	ND – 421	50
TOCP	153 $\pm$ 227	95	ND – 1230	93
TMCP	5,36 $\pm$ 19,7	ND	ND - 78,0	7
TPCP	ND	ND	ND – ND	0
<b><math>\Sigma</math>OPFRs</b>	<b>7850 <math>\pm</math> 3720</b>	<b>7580</b>	<b>1290 – 17500</b>	<b>100</b>

TCIPP =  $\Sigma$ mixture of 3 isomers of TCIPP; SD: Độ lệch chuẩn (n=28);  
DF: Tần suất phát hiện; ND: không phát hiện được (< MDL)



**Hình 3.18.** Hàm lượng OPFRs trong bụi trong nhà tại Hà Nội

Tỷ lệ đóng góp cao của TCIPP và TBOEP vào tổng hàm lượng OPFRs trong môi trường trong nhà ở nghiên cứu này tương tự với báo cáo của các nghiên cứu trước đây ở nhiều quốc gia như Anh, Na Uy [73, 169], Đức [118], Bỉ, Ý và Tây Ban Nha [144]. Hàm lượng cao của TCIPP và TBOEP trong bụi và không khí trong nhà cho thấy ứng dụng phổ biến của các hợp chất này trong các sản phẩm tiêu dùng và vật liệu xây dựng ở Việt Nam. Các hợp chất đóng góp tương đối vào tổng hàm lượng OPFRs trong bụi nhà tiếp theo là TPhP và TDCIPP với nồng độ (trung bình  $\pm$  SD) lần lượt là  $446 \pm 319$  ng/g và  $290 \pm 465$  ng/g. Hàm lượng và tần suất phát hiện TPhP tương đối cao trong các mẫu bụi nhà có thể do TPhP thường được sử dụng trong vật liệu vỏ của máy tính, màn hình T.V và hệ thống âm thanh nên đây có thể là nguồn phát thải của TPhP trong môi trường trong nhà. Các OPFRs tiếp theo đóng góp một phần nhỏ vào tổng hàm lượng OPFRs là TOCP, EHDPP, TCEP, TNBP và TEHP với nồng độ trung bình lần lượt là 153; 145; 134; 86,6 và 77,4 ng/g. Trong khi đó, tương tự các mẫu không khí trong nhà, TPCP cũng không được phát hiện trong bất kỳ mẫu bụi nào, còn DBPP, TMCP chỉ được phát hiện trong một vài mẫu với nồng độ trung bình cỡ vài ng/g. Cấu hình thành phần của các OPFRs trong các mẫu bụi trong nhà được thể hiện trong hình 3.19.

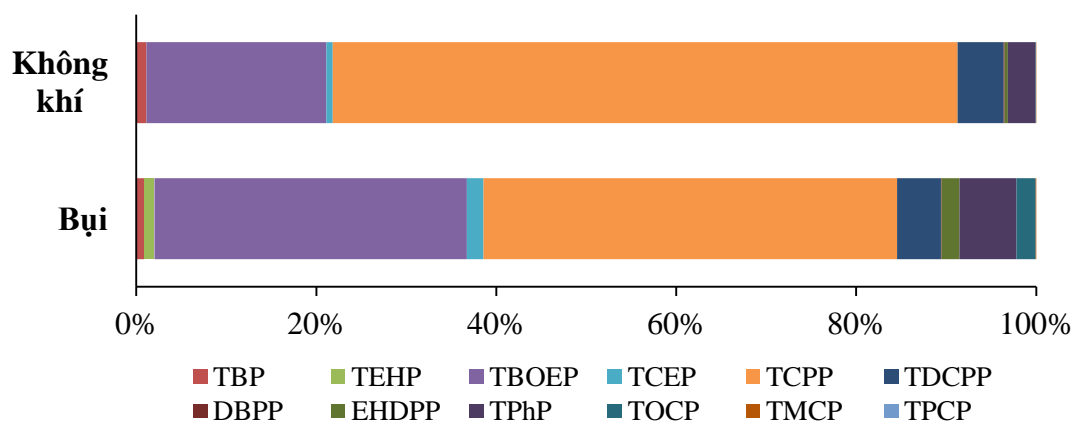


**Hình 3.19.** Tỷ lệ phần trăm của các OPFRs trong bụi nhà ở Hà Nội

Tương tự cấu hình thành phần của các OPFRs trong không khí trong nhà, TCIPP và TBOEP cũng là những hợp chất chiếm ưu thế nhất, đóng góp lần lượt (trung bình  $\pm$  SD)  $45,7 \pm 15,9$  % và  $34,5 \pm 17,0$  % vào tổng hàm lượng OPFRs trong



bụi trong nhà. Tiếp theo là TPhP và TDCIPP, lần lượt chiếm  $6,28 \pm 3,35 \%$  và  $4,84 \pm 6,46 \%$  tổng hàm lượng OPFRs. Tuy nhiên, có sự khác biệt nhỏ về tỉ lệ phần trăm đóng góp của TCIPP và TBOEP đối với tổng hàm lượng OPFRs trong không khí và bụi trong nhà (hình 3.20). Sự khác biệt này là do sự phân bố của OPFRs trong môi trường trong nhà thường liên quan đến các giá trị hệ số logarit octanol-không khí ( $\log K_{OA}$ ).



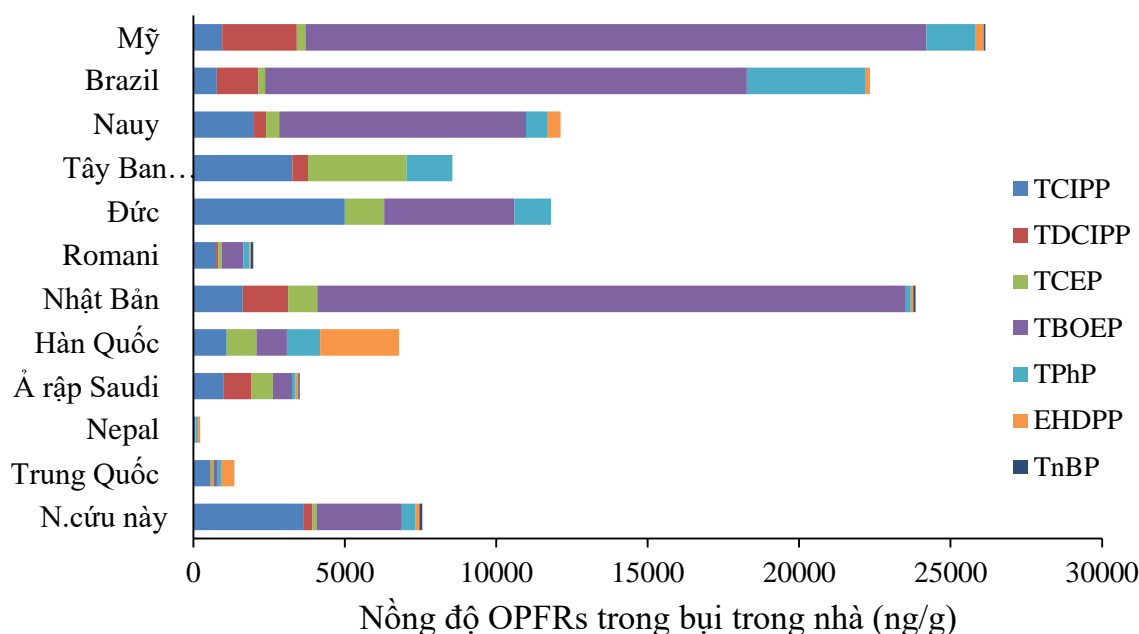
**Hình 3.20.** Cấu hình thành phần của các OPFRs trong không khí và bụi trong nhà tại Hà Nội

Các hợp chất có  $\log K_{OA}$  thấp ( $< 10$ ) sẽ tồn tại chủ yếu ở pha khí trong khi các hợp chất có  $\log K_{OA}$  cao ( $> 12$ ) sẽ chủ yếu tồn tại ở pha hạt và trên bụi lắng [170]. Giá trị  $\log K_{OA}$  của TCIPP (8,5)  $< 10$  nên tỷ lệ phần trăm đóng góp của TCIPP vào tổng hàm lượng OPFRs trong không khí (69,4 %) nhiều hơn trong bụi (45,7 %), trong khi giá trị  $\log K_{OA}$  của TBOEP (13,06)  $> 12$  nên sự đóng góp của TBOEP vào tổng hàm lượng OPFRs trong bụi (34,5 %) nhiều hơn trong không khí (19,9 %).

Các OPFRs khác, chẳng hạn như TCEP, TEP, TNBP, EHDPP, DBPP, TMCP và TOCP, chỉ đóng góp  $< 2 \%$  tổng hàm lượng OPFRs trong cả mẫu không khí và mẫu bụi trong nhà. Điều này cho thấy các hợp chất này bị hạn chế sử dụng trong các sản phẩm và vật liệu trong nhà tại Việt Nam.

*\* So sánh hàm lượng OPFRs trong bụi trong nhà ở Hà Nội với các nghiên cứu khác trên thế giới*

Hàm lượng các OPFRs riêng lẻ và tổng hàm lượng tổng OPFRs trong nghiên cứu này và các nghiên cứu tại các quốc gia khác được thể hiện trong phụ lục 13 và hình 3.21.



**Hình 3.21.** Biểu đồ so sánh hàm lượng OPFRs trong bụi nhà tại một số quốc gia

So sánh kết quả của các nghiên cứu cho thấy, thành phần các OPFRs khác nhau giữa các nghiên cứu từ các quốc gia khác nhau. Trong nghiên cứu này và các nghiên cứu từ Trung Quốc, Tây Ban Nha, Đức cho thấy các OPFRs clo hóa chiếm ưu thế. Điều này trái ngược với mô hình được quan sát thấy ở một số quốc gia khác, chẳng hạn như Nhật Bản, Na Uy, Mỹ và Brazil, nơi các OPFRs không clo hóa thường chiếm ưu thế trong bụi trong nhà. Sự khác biệt đáng kể về thành phần các OPFRs cũng như nồng độ của các OPFR riêng lẻ trong bụi trong nhà của các nghiên cứu tại các quốc gia khác nhau phản ánh mức độ sử dụng OPFRs trong các sản phẩm tiêu dùng và vật liệu xây dựng khác nhau giữa các quốc gia.

Nhìn chung, tổng hàm lượng OPFRs trong nghiên cứu này tương đương với báo cáo về hàm lượng bụi trong nhà ở Hàn Quốc nhưng cao hơn so với các nghiên cứu từ Ả rập Saudi và Romani, và đặc biệt cao hơn nhiều lần (khoảng 5 - 10 lần) so với các nghiên cứu ở Nepal và Trung Quốc. Tuy nhiên, tổng hàm lượng OPFRs trong nghiên cứu này lại thấp hơn đáng kể so với một số nghiên cứu từ Châu Âu như Đức, Tây Ban Nha, Nauy và thấp hơn khoảng 3 - 4 lần so với nghiên cứu từ Canada, Mỹ và Nhật Bản. Những quốc gia có tổng hàm lượng OPFRs cao thường bị chi phối bởi TBOEP. Hàm lượng  $\Sigma$ OPFRs cao ở Châu Âu, Châu Mỹ và một số nước phát triển ở Châu Á có thể là do việc sử dụng ngày càng nhiều OPFRs trong các sản phẩm gia dụng, vật liệu xây dựng và vật liệu cách nhiệt như một giải pháp thay thế cho PBDEs đã bị hạn chế và cấm sử dụng [1].

Sự khác biệt về thành phần và hàm lượng  $\Sigma$ OPFRs giữa các quốc gia có thể là do mức độ sử dụng OPFRs khác nhau trong các ứng dụng trong nhà cũng như các quy định về an toàn phòng cháy chữa cháy của mỗi quốc gia. Mặc dù việc sản xuất và sử dụng OPFRs ở Việt Nam chưa được biết rõ, nhưng hàm lượng đáng kể của OPFRs trong bụi nhà có thể là do chúng được sử dụng trong nhiều loại sản phẩm tiêu dùng (đồ nội thất bọc, rèm cửa, thảm, các sản phẩm nhựa, các thiết bị điện và điện tử) và vật liệu xây dựng (sơn, vật liệu cách nhiệt, trần cách âm và sàn gỗ) để đáp ứng các tiêu chuẩn về an toàn cháy nổ [48, 106].

### **3.8. Đánh giá rủi ro phơi nhiễm của PBDEs và OPFRs trong bụi và không khí trong nhà**

#### ***3.8.1. Ước tính lượng phơi nhiễm hàng ngày và sự đóng góp của các con đường phơi nhiễm***

Trong nghiên cứu này, mức độ phơi nhiễm của con người với PBDEs và OPFRs trong bụi và không khí trong nhà được đánh giá qua cả ba con đường phơi nhiễm (bao gồm hô hấp, tiêu hóa và hấp thụ qua da). Hàm lượng PBDEs và OPFRs phơi nhiễm ước tính hàng ngày (estimated daily intake - EDI) thông qua ba con đường phơi nhiễm đã được tính toán cho cả người lớn và trẻ em ở hai tình huống phơi nhiễm (trung bình và cao). Các thông số để tính EDI cho các tình huống phơi nhiễm được trình bày trong bảng 3.35 và phụ lục 14. Các giá trị EDI của PBDEs và OPFRs thông qua con đường hô hấp, tiêu hóa và hấp thụ qua da ở các tình huống phơi nhiễm được tính toán dựa trên các phương trình (2.19) - (2.24) và được trình bày trong bảng 3.36 và bảng 3.37.

Tổng lượng phơi nhiễm ước tính hàng ngày ( $EDI_{\text{tổng}}$ ) của PBDEs đối với trẻ em ở kịch bản phơi nhiễm trung bình và cao lần lượt là 1,24 và 4,12 ng/kg/ngày. Các giá trị này lớn hơn khoảng 4 - 5 lần so với giá trị phơi nhiễm ở người lớn trong cùng các tình huống (tương ứng là 0,262 và 1,16 ng/kg/ngày đối với các tình huống phơi nhiễm trung bình và cao). Tương tự, tổng lượng phơi nhiễm ước tính hàng ngày ( $EDI_{\text{tổng}}$ ) của OPFRs đối với trẻ em ở kịch bản phơi nhiễm trung bình và cao các lần lượt là 183 và 1020 ng/kg/ngày. Các giá trị này lớn hơn khoảng 4 lần so với giá trị phơi nhiễm ở người lớn trong cùng các tình huống (tương ứng là 50,5 và 266 ng/kg/ngày đối với các tình huống phơi nhiễm trung bình và cao). Kết quả này cho thấy rằng trong môi trường trong nhà, trẻ em tiếp xúc với PBDEs và OPFRs cao hơn

so với người lớn. Điều này chủ yếu do trẻ em có trọng lượng cơ thể nhỏ hơn và ở độ tuổi này có tốc độ nuốt phải bụi cũng như tỷ lệ diện tích bề mặt da tiếp xúc với trọng lượng cơ thể lớn hơn ở người lớn. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu khác về sự phơi nhiễm PBDEs và OPFRs ở trẻ em và người lớn [107, 151, 171].

**Bảng 3.35.** Các thông số được sử dụng để ước tính sự phơi nhiễm PBDEs và OPFRs cho người lớn và trẻ nhỏ (US EPA, 2011)

Kí hiệu	Thông số phơi nhiễm		Giá trị
IR <sub>khí</sub>	Tốc độ hô hấp (m <sup>3</sup> /ngày)	Người lớn	15.9 m <sup>3</sup> /ngày (tốc độ trung bình)
			21.3 m <sup>3</sup> /ngày (tốc độ cao)
		Trẻ em	10.1 m <sup>3</sup> /ngày (tốc độ trung bình)
			13.8 m <sup>3</sup> /ngày (tốc độ cao)
IR <sub>bụi</sub>	Tốc độ nuốt phải bụi (mg/ngày)	Người lớn	20 mg/ngày (tốc độ trung bình)
			50 mg/ngày (tốc độ cao)
		Trẻ em	50 mg/ngày (tốc độ trung bình)
			200 mg/ngày (tốc độ cao)
BW	Trọng lượng cơ thể (kg)	Người lớn	60kg
		Trẻ em	15kg
K <sub>p-g/p</sub>	Hệ số thấm qua da (m/ngày)	Người lớn và trẻ em	Các giá trị K <sub>p-g/p</sub> của các chất được tính toán ở phụ lục 10 [172, 173]
SA	Diện tích bề mặt da tiếp xúc với không khí (m <sup>2</sup> )	Người lớn	1,75 m <sup>2</sup>
		Trẻ em	0,95 m <sup>2</sup>
f <sub>SA</sub>	Phần hấp thụ qua da của chất gây ô nhiễm	Người lớn và trẻ em	15% cho mức thấp nhất 30% cho mức cao nhất
DAS	Tỷ lệ bụi bám vào da (mg/cm <sup>2</sup> )	Người lớn	0.01 mg/cm <sup>2</sup>
		Trẻ em	0.04 mg/cm <sup>2</sup>
SSA	Diện tích bề mặt da tiếp xúc với bụi (cm <sup>2</sup> /ngày) (gồm tay, bàn tay, bàn chân)	Người lớn	4615 cm <sup>2</sup> /ngày (tốc độ trung bình)
			5545 cm <sup>2</sup> /ngày (tốc độ cao)
		Trẻ em	2084 cm <sup>2</sup> (tốc độ trung bình)
			2564 cm <sup>2</sup> (tốc độ cao)
ED	Thời gian phơi nhiễm (năm)	Người lớn	40 năm
		Trẻ em	5 năm
EF	Tần suất phơi nhiễm (ngày/năm)	Người lớn và trẻ em	365 ngày/năm
AT	Tuổi thọ trung bình (ngày)		70 năm (25550 ngày)

**Bảng 3.36.** Lượng phơi nhiễm ước tính hàng ngày của PBDEs qua đường hô hấp, tiêu hóa và hấp thụ qua da ở trẻ em và người lớn

Tên chất	RfD <sup>a</sup> (ng/kg/ngày)	EDI <sub>hô hấp</sub> (ng/kg/ngày)		EDI <sub>nuốt bự</sub> (ng/kg/ngày)		EDI <sub>hấp thụ qua da</sub> (ng/kg/ngày)		EDI <sub>tổng</sub> (ng/kg/ngày)	
		Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao
<b>Trẻ em</b>									
BDE-28	-	$2,90 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-2}$	$6,65 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-2}$	$4,41 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$9,99 \times 10^{-3}$	$2,70 \times 10^{-2}$
BDE-47	100	$1,16 \times 10^{-3}$	$7,12 \times 10^{-3}$	$5,24 \times 10^{-3}$	$1,09 \times 10^{-2}$	$4,38 \times 10^{-3}$	$2,26 \times 10^{-3}$	$6,83 \times 10^{-3}$	$2,03 \times 10^{-2}$
BDE-99	1000	$5,79 \times 10^{-3}$	$2,53 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$3,65 \times 10^{-2}$	$2,89 \times 10^{-3}$	$1,66 \times 10^{-2}$	$2,17 \times 10^{-3}$	$7,84 \times 10^{-2}$
BDE-100	1000	-	-	$1,57 \times 10^{-3}$	$4,97 \times 10^{-3}$	$7,87 \times 10^{-5}$	$3,06 \times 10^{-4}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$5,27 \times 10^{-3}$
BDE-153	200	-	-	$1,89 \times 10^{-3}$	$4,57 \times 10^{-3}$	$9,46 \times 10^{-5}$	$2,81 \times 10^{-4}$	$1,99 \times 10^{-3}$	$4,85 \times 10^{-3}$
BDE-154	200	-	-	$1,65 \times 10^{-3}$	$6,58 \times 10^{-3}$	$8,23 \times 10^{-5}$	$4,05 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-3}$	$6,98 \times 10^{-3}$
BDE-183	-	-	-	$2,88 \times 10^{-3}$	$7,72 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-4}$	$4,75 \times 10^{-4}$	$3,03 \times 10^{-3}$	$8,19 \times 10^{-3}$
BDE-196	-	-	-	$2,14 \times 10^{-3}$	$3,84 \times 10^{-3}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$2,36 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^{-3}$	$4,07 \times 10^{-3}$
BDE-197	-	-	-	$2,35 \times 10^{-3}$	$5,64 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-4}$	$3,47 \times 10^{-4}$	$2,46 \times 10^{-3}$	$5,99 \times 10^{-3}$
BDE-203	-	-	-	$2,30 \times 10^{-3}$	$3,77 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-4}$	$2,32 \times 10^{-4}$	$2,42 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$
BDE-206	-	$1,33 \times 10^{-2}$	$3,72 \times 10^{-2}$	$2,76 \times 10^{-2}$	$5,41 \times 10^{-2}$	$2,32 \times 10^{-2}$	$9,25 \times 10^{-2}$	$6,42 \times 10^{-2}$	0,184
BDE-207	-	$1,16 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$	$2,37 \times 10^{-2}$	$4,06 \times 10^{-2}$	$2,02 \times 10^{-2}$	$6,51 \times 10^{-2}$	$5,55 \times 10^{-2}$	0,132
BDE-209	7000	$2,14 \times 10^{-2}$	0,703	0,442	1,02	0,406	1,91	1,06	3,64
<b>ΣPBDEs</b>		<b>0,248</b>	<b>0,809</b>	<b>0,533</b>	<b>1,21</b>	<b>0,454</b>	<b>2,09</b>	<b>1,24</b>	<b>4,12</b>

**Bảng 3.36.** Lượng phơi nhiễm ước tính hàng ngày của PBDEs qua đường hô hấp, tiêu hóa và hấp thụ qua da ở trẻ em và người lớn (tiếp)

Tên chất	RfD <sup>a</sup> (ng/kg/ngày)	EDI <sub>hô hấp</sub> (ng/kg/ngày)		EDI <sub>nuốt bự</sub> (ng/kg/ngày)		EDI <sub>hấp thụ qua da</sub> (ng/kg/ngày)		EDI <sub>tổng</sub> (ng/kg/ngày)	
		Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao
<b>Người lớn</b>									
BDE-28	-	$8,48 \times 10^{-4}$	$2,95 \times 10^{-3}$	$4,95 \times 10^{-4}$	$2,83 \times 10^{-3}$	$7,12 \times 10^{-5}$	$2,86 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-3}$	$6,07 \times 10^{-3}$
BDE-47	100	$3,39 \times 10^{-4}$	$2,04 \times 10^{-3}$	$3,90 \times 10^{-4}$	$2,02 \times 10^{-3}$	$8,75 \times 10^{-5}$	$6,12 \times 10^{-4}$	$8,16 \times 10^{-4}$	$4,68 \times 10^{-3}$
BDE-99	1000	$1,70 \times 10^{-3}$	$7,27 \times 10^{-3}$	$9,70 \times 10^{-4}$	$6,80 \times 10^{-3}$	$8,33 \times 10^{-4}$	$5,13 \times 10^{-3}$	$3,50 \times 10^{-3}$	$1,92 \times 10^{-2}$
BDE-100	1000	-	-	$1,17 \times 10^{-4}$	$9,24 \times 10^{-4}$	$8,11 \times 10^{-6}$	$3,07 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-4}$	$9,55 \times 10^{-4}$
BDE-153	200	-	-	$1,41 \times 10^{-4}$	$8,50 \times 10^{-4}$	$9,75 \times 10^{-6}$	$2,83 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-4}$	$8,78 \times 10^{-4}$
BDE-154	200	-	-	$1,22 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-3}$	$8,48 \times 10^{-6}$	$4,07 \times 10^{-5}$	$1,31 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-3}$
BDE-183	-	-	-	$2,15 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-5}$	$4,78 \times 10^{-5}$	$2,30 \times 10^{-4}$	$1,48 \times 10^{-3}$
BDE-196	-	-	-	$1,59 \times 10^{-4}$	$7,14 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-5}$	$2,37 \times 10^{-5}$	$1,70 \times 10^{-4}$	$7,37 \times 10^{-4}$
BDE-197	-	-	-	$1,75 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-5}$	$3,49 \times 10^{-5}$	$1,87 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-3}$
BDE-203	-	-	-	$1,71 \times 10^{-4}$	$7,02 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-5}$	$2,33 \times 10^{-5}$	$1,83 \times 10^{-4}$	$7,25 \times 10^{-4}$
BDE-206	-	$3,90 \times 10^{-3}$	$1,07 \times 10^{-2}$	$2,06 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$7,62 \times 10^{-3}$	$3,09 \times 10^{-2}$	$1,36 \times 10^{-2}$	$5,17 \times 10^{-2}$
BDE-207	-	$3,39 \times 10^{-3}$	$7,50 \times 10^{-3}$	$1,77 \times 10^{-3}$	$7,56 \times 10^{-3}$	$6,63 \times 10^{-3}$	$2,17 \times 10^{-2}$	$1,18 \times 10^{-2}$	$3,68 \times 10^{-2}$
BDE-209	7000	$6,26 \times 10^{-2}$	0,202	$3,29 \times 10^{-2}$	0,190	0,134	0,641	0,229	1,03
<b>ΣPBDEs</b>		<b><math>7,28 \times 10^{-2}</math></b>	<b>0,232</b>	<b><math>3,97 \times 10^{-2}</math></b>	<b>0,226</b>	<b>0,149</b>	<b>0,700</b>	<b>0,262</b>	<b>1,16</b>

<sup>a</sup> Giá trị từ US EPA [149]

**Bảng 3.37.** Lượng phơi nhiễm ước tính hàng ngày của OPFRs qua đường hô hấp, tiêu hóa và hấp thụ qua da ở trẻ em và người lớn

Tên chất	RfD <sup>a</sup> (ng/kg/ngày)	EDI <sub>hô hấp</sub> (ng/kg/ngày)		EDI <sub>nuốt bụi</sub> (ng/kg/ngày)		EDI <sub>hấp thụ qua da</sub> (ng/kg/ngày)		EDI <sub>tổng</sub> (ng/kg/ngày)	
		Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao
<b>Trẻ em</b>									
TnBP	10000	1,04	4,43	0,248	4,53	2,14	13,3	3,43	22,2
TCEP	7000	0,715	4,42	0,385	5,97	0,144	0,696	1,24	11,1
TCIPP	10000	62,6	244	10,4	84,1	35,6	191	109	520
DBPP	-	$7,21 \times 10^{-2}$	0,370	$1,43 \times 10^{-2}$	0,401	$8,32 \times 10^{-2}$	0,631	0,170	1,40
TDCIPP	20000	2,51	7,87	0,861	13,5	5,00	23,0	8,37	44,4
TPhP	70000	1,67	4,46	1,28	9,29	0,906	2,75	3,86	16,5
TBOEP	15000 <sup>b</sup>	14,6	78,7	8,07	64,1	32,6	241	55,3	384
EHDPP	-	0,250	0,704	0,415	4,70	0,166	0,586	0,830	5,99
TEHP	100000	0,000	0,000	0,222	4,71	$8,14 \times 10^{-2}$	0,532	0,303	5,24
TOCP	13000	0,011	0,161	0,439	3,990	0,169	0,609	0,619	4,76
TMCP	-	0,034	0,278	0,015	0,826	$5,52 \times 10^{-2}$	0,689	0,104	1,79
<b>ΣOPFRs</b>		<b>83,5</b>	<b>346</b>	<b>22,4</b>	<b>196</b>	<b>77,0</b>	<b>475</b>	<b>183</b>	<b>1020</b>

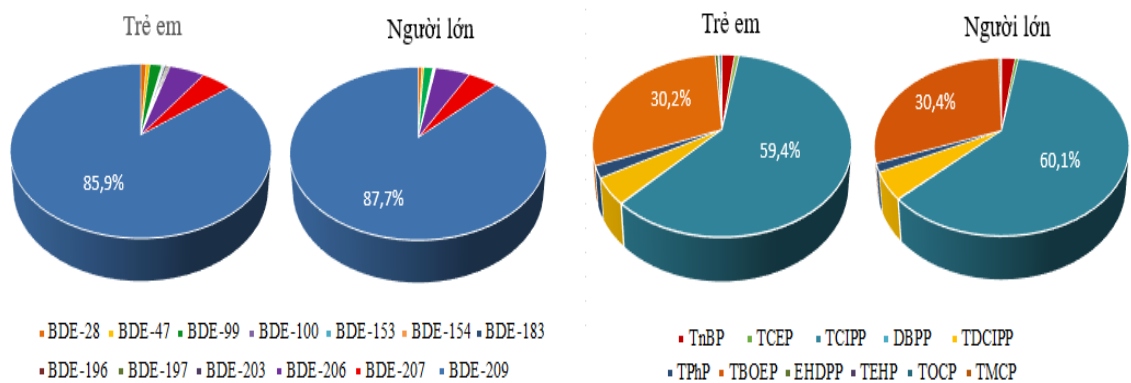
**Bảng 3.37.** Lượng phơi nhiễm ước tính hàng ngày của OPFRs qua đường hô hấp, tiêu hóa và hấp thụ qua da ở trẻ em và người lớn (tiếp)

Tên chất	RfD <sup>a</sup> (ng/kg/ngày)	EDI <sub>hô hấp</sub> (ng/kg/ngày)		EDI <sub>nuốt bụ</sub> (ng/kg/ngày)		EDI <sub>hấp thụ qua da</sub> (ng/kg/ngày)		EDI <sub>tổng</sub> (ng/kg/ngày)	
		Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao
<b>Người lớn</b>									
TnBP	10000	0,305	1,27	$1,85 \times 10^{-2}$	0,211	0,711	4,42	1,03	5,90
TCEP	7000	0,209	1,27	$2,86 \times 10^{-2}$	0,278	$1,54 \times 10^{-2}$	$7,53 \times 10^{-2}$	0,253	1,62
TCIPP	10000	18,3	70,2	0,776	3,91	11,3	63,2	30,4	137
DBPP	-	$2,11 \times 10^{-2}$	0,106	$1,07 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-2}$	$2,72 \times 10^{-2}$	0,205	$4,94 \times 10^{-2}$	0,330
TDCIPP	20000	0,735	2,26	$6,41 \times 10^{-2}$	0,629	1,64	7,52	2,44	10,4
TPhP	70000	0,490	1,28	$9,51 \times 10^{-2}$	0,432	0,198	0,689	0,783	2,40
TBOEP	15000 <sup>b</sup>	4,27	22,6	0,600	2,98	10,5	81,0	15,3	107
EHDPP	-	$7,32 \times 10^{-2}$	0,202	$3,09 \times 10^{-2}$	0,219	$2,03 \times 10^{-2}$	$7,25 \times 10^{-2}$	0,124	0,493
TEHP	100000	-	-	$1,65 \times 10^{-2}$	0,219	$8,39 \times 10^{-3}$	$5,35 \times 10^{-2}$	$2,49 \times 10^{-2}$	0,273
TOCP	13000	$3,26 \times 10^{-3}$	$4,61 \times 10^{-2}$	$3,27 \times 10^{-2}$	0,186	$1,92 \times 10^{-2}$	$9,98 \times 10^{-2}$	$5,51 \times 10^{-2}$	0,332
TMCP	-	$9,90 \times 10^{-3}$	$7,97 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-3}$	$3,84 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-2}$	0,214	$2,86 \times 10^{-2}$	0,332
<b>ΣOPFRs</b>		<b>24,4</b>	<b>99,3</b>	<b>1,66</b>	<b>9,13</b>	<b>24,4</b>	<b>158</b>	<b>50,5</b>	<b>266</b>

<sup>a</sup> Giá trị từ US EPA (2017) ; <sup>b</sup> Giá trị tham khảo từ nghiên cứu của Ali và cộng sự [113]



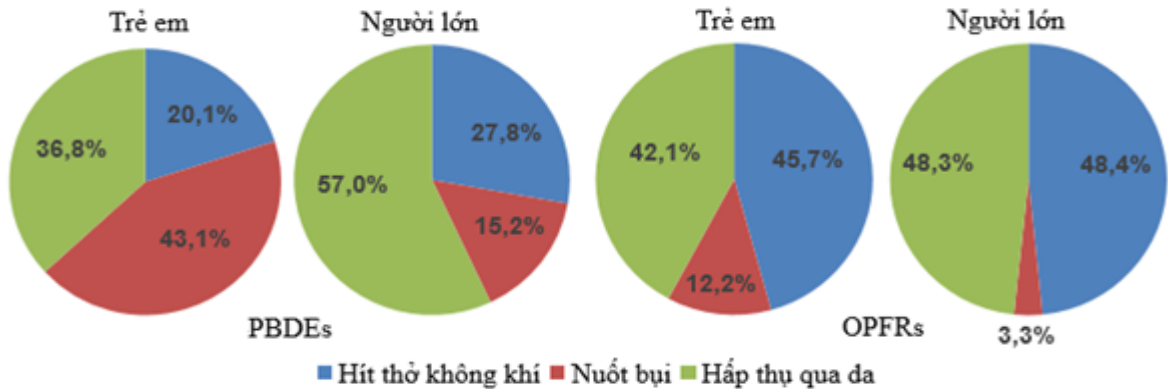
Mức độ phơi nhiễm với các hợp chất OPFRs cao hơn nhiều so với mức độ phơi nhiễm các hợp chất PBDEs do hàm lượng OPFRs trong không khí và bụi trong nhà cao hơn nhiều so với hàm lượng PBDEs. Hình 3.22 cho thấy, BDE-209 đóng góp chủ yếu vào sự phơi nhiễm PBDEs ở cả trẻ em và người lớn, chiếm lần lượt 85,9% và 87,7% tổng phơi nhiễm PBDEs ở trẻ em và người lớn. Trong khi đó, TCIPP đóng góp nhiều nhất vào sự phơi nhiễm OPFRs ở cả trẻ em và người lớn, đóng góp lần lượt 59,4% và 60,1%. Tiếp theo là TBOEP, đóng góp lần lượt 30,2% và 30,4% tổng phơi nhiễm OPFRs ở trẻ em và người lớn. Ba hợp chất này là tác nhân chính gây ra sự phơi nhiễm PBDEs và OPFRs cho cả người lớn và trẻ em trong môi trường trong nhà.



**Hình 3.22.** Tỷ lệ đóng góp phơi nhiễm của PBDEs và OPFRs

Sự đóng góp của các con đường phơi nhiễm PBDEs và OPFRs cho trẻ em và người lớn là tương đối khác nhau. Hình 3.23 cho thấy, ở kịch bản phơi nhiễm trung bình, hấp thụ qua da là con đường tiếp xúc chủ yếu với  $\Sigma$ PBDEs ở người lớn (đóng góp 57,0% vào tổng liều phơi nhiễm), tiếp theo là hô hấp (đóng góp 27,8%) và tiêu hóa do nuốt bụi (đóng góp 15,2%). Trong khi đối với trẻ em, ở kịch bản phơi nhiễm trung bình, tiêu hóa do nuốt phải bụi là con đường phơi nhiễm đáng kể với  $\Sigma$ PBDEs (đóng góp 43,1% vào tổng liều phơi nhiễm), tiếp theo là hấp thụ qua da (đóng góp 36,8%) và hô hấp (đóng góp 20,1%). Ở cả trẻ em và người lớn mức độ đóng góp phơi nhiễm PBDEs qua con đường hô hấp đều thấp. Trong khi đối với sự phơi nhiễm OPFRs, hô hấp và hấp thụ qua da là hai con đường phơi nhiễm chính cho cả trẻ em và người lớn (đóng góp > 40% đối với mỗi con đường phơi nhiễm), sự tiêu hóa do nuốt phải bụi chỉ đóng góp một phần nhỏ vào tổng liều phơi nhiễm, đóng góp lần lượt 12,2% và 3,3% vào tổng liều phơi nhiễm của trẻ em và người lớn.

Những đóng góp khác nhau này có thể là do áp suất hơi của các PBDEs và OPFRs khác nhau dẫn đến sự phân bố pha khác nhau của các hợp chất này giữa bụi và không khí trong nhà [33, 151]. Bên cạnh đó, các thói quen sống khác nhau ở người lớn và trẻ em có thể tạo ra các cơ hội tiếp xúc khác nhau với PBDEs và OPFRs trong bụi và không khí trong cũng là nguyên nhân dẫn đến sự đóng góp khác nhau ở trên.



**Hình 3.23.** Tỷ lệ đóng góp của các con đường phơi nhiễm

Đối với các chất chống cháy càng dễ bay hơi, sự đóng góp qua con đường tiêu hóa do nuốt phải bụi có xu hướng giảm dần, trong khi sự đóng góp qua con đường hô hấp có xu hướng tăng dần [150, 151, 174]. Trên thực tế, áp suất hơi của OPFRs thường cao hơn so với PBDEs (đặc biệt là BDE-209) và khối lượng phân tử nhỏ hơn BDE-209 nên hô hấp và hấp thụ qua da là con đường tiếp xúc chính đối với OPFRs ở người lớn và trẻ em. Ở trẻ em, tiếp xúc tay-miệng nhiều hơn ở người lớn [154] nên sự tiêu hóa do nuốt phải bụi là con đường phơi nhiễm chính của trẻ em với các hợp chất PBDEs.

### 3.8.2. Đánh giá rủi ro không gây ung thư

Các giá trị HQ và HI biểu thị rủi ro không gây ung thư của các chất riêng lẻ và của tổng các PBDEs, OPFRs được tính toán theo các công thức (2.25) - (2.26) và được thể hiện trong bảng 3.38 và hình 3.24.

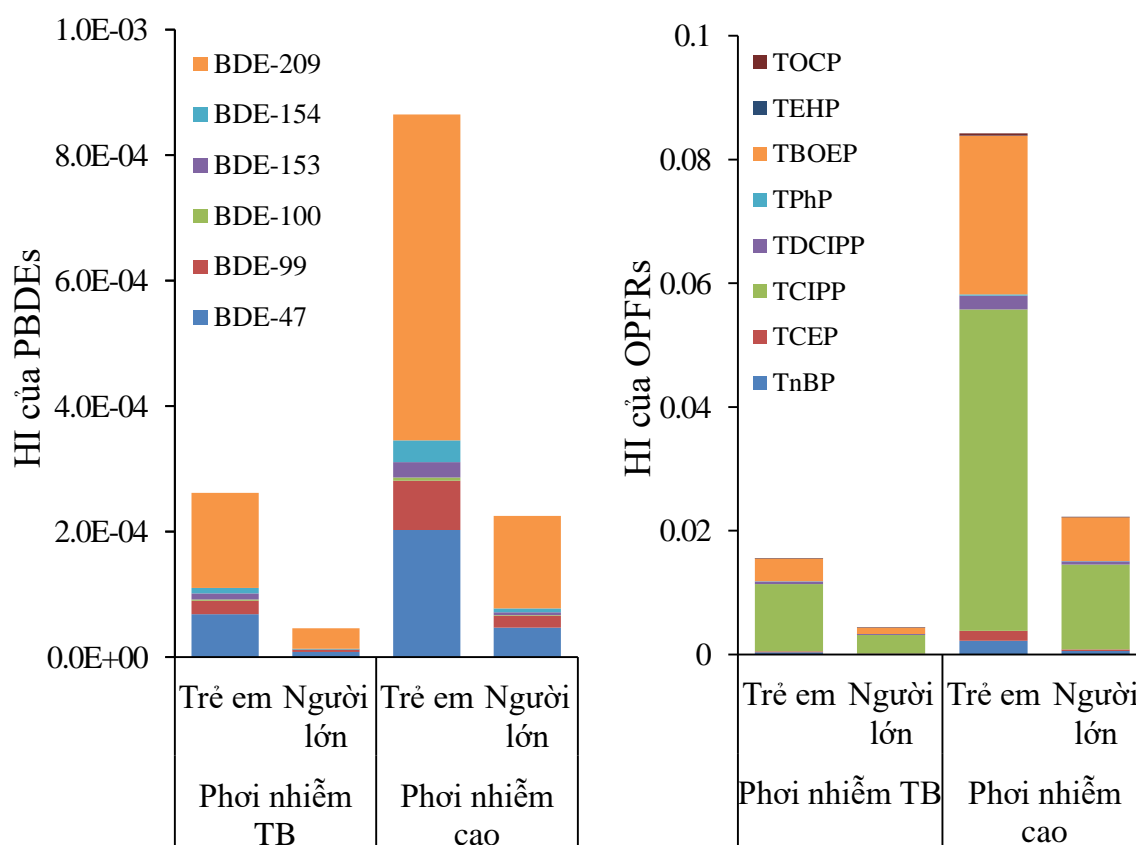
Kết quả cho thấy, BDE-209 và BDE-47 là những nhân tố gây rủi ro chính đối với PBDEs. TCIPP và TBOEP là những nhân tố gây rủi ro chính đối với OPFRs. Giá trị HI của  $\sum$ OPFRs cao hơn rất nhiều so với giá trị HI của  $\sum$ PBDEs cho cả người lớn và trẻ em. Giá trị HI của  $\sum$ OPFRs chiếm khoảng 98 - 99% tổng rủi ro sức khỏe, cho thấy OPFRs có thể gây ra rủi ro sức khỏe cho người lớn và trẻ em cao hơn PBDEs. Kết quả này tương tự với nghiên cứu của Zhang và cộng sự đã được thực hiện tại Bắc Kinh, Trung Quốc [151].

Tuy nhiên, giá trị HQ của từng PBDEs và OPFRs cũng như HI của tổng các PBDEs và OPFRs nghiên cứu từ bụi và không khí trong nhà cho người lớn và trẻ em đều nằm dưới ngưỡng chấp nhận được ngay cả trong tình huống phơi nhiễm cao. Các giá trị HQ của các chất riêng lẻ cho người lớn và trẻ em trong cả 2 tình huống phơi nhiễm nằm trong khoảng  $10^{-7}$  -  $10^{-3}$ , cho thấy mức độ rủi ro của từng chất thấp hơn 3-7 bậc so với mức rủi ro chấp nhận được. Giá trị HI của cả PBDEs và OPFRs cho người lớn và trẻ em trong cả 2 tình huống phơi nhiễm dao động trong khoảng 0,004 - 0,085, cũng thấp hơn nhiều so với 1. Do đó, rủi ro không ung thư là không đáng kể đối với cả người lớn và trẻ em khi tiếp xúc với PBDEs và OPFRs qua bụi và không khí trong nhà.

**Bảng 3.38.** Các giá trị HQ và HI của PBDEs và OPFRs cho trẻ em và người lớn

Tên chất	HQ – Trẻ em		HQ – Người lớn	
	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm cao
<b>PBDEs</b>				
BDE-47	$6,83 \times 10^{-5}$	$2,03 \times 10^{-4}$	$8,16 \times 10^{-6}$	$4,68 \times 10^{-5}$
BDE-99	$2,17 \times 10^{-5}$	$7,84 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-6}$	$1,92 \times 10^{-5}$
BDE-100	$1,65 \times 10^{-6}$	$5,27 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-7}$	$9,55 \times 10^{-7}$
BDE-153	$9,93 \times 10^{-6}$	$2,42 \times 10^{-5}$	$7,53 \times 10^{-7}$	$4,39 \times 10^{-6}$
BDE-154	$8,64 \times 10^{-6}$	$3,49 \times 10^{-5}$	$6,55 \times 10^{-7}$	$6,32 \times 10^{-6}$
BDE-209	$1,52 \times 10^{-4}$	$5,19 \times 10^{-4}$	$3,28 \times 10^{-5}$	$1,47 \times 10^{-4}$
HI ( $\Sigma$ PBDEs)	$2,62 \times 10^{-4}$	$8,65 \times 10^{-4}$	$4,60 \times 10^{-5}$	$2,25 \times 10^{-4}$
<b>OPFRs</b>				
TnBP	$3,43 \times 10^{-4}$	$2,22 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-4}$	$5,90 \times 10^{-4}$
TCEP	$1,78 \times 10^{-4}$	$1,58 \times 10^{-3}$	$3,62 \times 10^{-5}$	$2,32 \times 10^{-4}$
TCIPP	$1,09 \times 10^{-2}$	$5,20 \times 10^{-2}$	$3,04 \times 10^{-3}$	$1,37 \times 10^{-2}$
TDCIPP	$4,18 \times 10^{-4}$	$2,22 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-4}$	$5,21 \times 10^{-4}$
TPhP	$5,51 \times 10^{-5}$	$2,36 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-5}$	$3,43 \times 10^{-5}$
TBOEP	$3,68 \times 10^{-3}$	$2,56 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$7,10 \times 10^{-3}$
TEHP	$3,03 \times 10^{-6}$	$5,24 \times 10^{-5}$	$2,49 \times 10^{-7}$	$2,73 \times 10^{-6}$
TOCP	$4,76 \times 10^{-5}$	$3,66 \times 10^{-4}$	$4,24 \times 10^{-6}$	$2,55 \times 10^{-6}$
HI ( $\Sigma$ OPFRs)	$1,56 \times 10^{-2}$	$8,43 \times 10^{-2}$	$4,34 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-2}$
HI ( $\Sigma$ FRs)	$1,56 \times 10^{-2}$	$8,43 \times 10^{-2}$	$4,34 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-2}$

$$HI (\Sigma FRs) = HI (\Sigma PBDEs) + HI (\Sigma OPFRs)$$



**Hình 3.24.** Giá trị HI của PBDEs và OPFRs cho người lớn và trẻ em

### 3.8.3. Đánh giá rủi ro gây ung thư

Trong nghiên cứu này, rủi ro gây ung thư chỉ được ước tính cho BDE-209 và 4 OPFRs bao gồm TnBP, TCEP, TCDIPP và TEHP do giá trị hệ số tiềm ẩn ung thư CPF chỉ có sẵn cho 5 hợp chất này. Rủi ro gây ung thư được đánh giá dựa trên ước tính nguy cơ ung thư suốt đời (LCR) được xác định theo phương trình (2.27) và kết quả được trình bày ở bảng 3.39.

Các giá trị LCR của BDE-209 và 4 OPFRs cho trẻ em và người lớn trong cả hai tình huống phơi nhiễm dao động lần lượt trong khoảng  $5,31 \times 10^{-11}$  -  $4,13 \times 10^{-10}$  và  $4,55 \times 10^{-11}$  -  $1,84 \times 10^{-7}$ . Tất cả các giá trị này đều nằm dưới mức chấp nhận được ( $LCR < 10^{-6}$ ) ngay cả trong tình huống phơi nhiễm cao. Do đó, rủi ro gây ung thư của các hợp chất này trong bụi và không khí trong nhà là không đáng kể đối với cả trẻ em và người lớn sống ở đó.

**Bảng 3.39.** Các giá trị LCR của PBDEs và OPFRs cho trẻ em và người lớn

Tên chất	CPF <sup>(a)</sup> 1/(ng/kg/ngày)	LCR - Trẻ em		LCR - Người lớn	
		Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm Cao	Phơi nhiễm trung bình	Phơi nhiễm Cao
BDE-209	$7,0 \times 10^{-10}$ <sup>(b)</sup>	$5,31 \times 10^{-11}$	$1,82 \times 10^{-10}$	$9,18 \times 10^{-11}$	$4,13 \times 10^{-10}$
TnBP	$9,0 \times 10^{-9}$	$2,20 \times 10^{-9}$	$1,43 \times 10^{-8}$	$5,32 \times 10^{-9}$	$3,03 \times 10^{-8}$
TCEP	$2,0 \times 10^{-8}$	$1,78 \times 10^{-9}$	$1,58 \times 10^{-8}$	$2,89 \times 10^{-9}$	$1,86 \times 10^{-8}$
TDCIPP	$3,1 \times 10^{-8}$ <sup>(c)</sup>	$1,85 \times 10^{-8}$	$9,84 \times 10^{-8}$	$4,31 \times 10^{-8}$	$1,84 \times 10^{-7}$
TEHP	$3,2 \times 10^{-9}$	$6,93 \times 10^{-11}$	$1,20 \times 10^{-9}$	$4,55 \times 10^{-11}$	$4,99 \times 10^{-10}$

<sup>a</sup> Giá trị từ EPA (2007); <sup>b</sup> Giá trị từ EPA (2008); <sup>c</sup> Giá trị tham khảo từ nghiên cứu của Hoffman và cộng sự [89]

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu, luận án đã hoàn thành mục tiêu đề ra và thu được các kết quả như sau:

1. Đã nghiên cứu phát triển và thẩm định thành công phương pháp chiết tách đồng thời các hợp chất PBDEs và OPFRs trong mẫu bụi và mẫu không khí trong nhà và phân tích trên thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS). Giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích mẫu khí đạt 0,003-0,013 ng/m<sup>3</sup> đối với PBDEs (riêng BDE-209 là 0,136 ng/m<sup>3</sup>) và 0,025-0,141 ng/m<sup>3</sup> đối với OPFRs. Độ thu hồi trung bình của PBDEs và OPFRs trong mẫu khí dao động lần lượt từ 80,2-98,4% và 81,4-102% cùng độ lệch chuẩn tương đối trong khoảng 3,54-6,52% và 3,62-6,34%. Giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích mẫu bụi đạt 0,10-0,54 ng/g đối với PBDEs (riêng BDE-209 là 5,00 ng/g) và 0,76-3,12 ng/g đối với OPFRs. Độ thu hồi trung bình trong mẫu bụi đạt 81,3-101% đối với PBDEs và 80,8-103% đối với OPFRs cùng độ lệch chuẩn tương đối lần lượt trong khoảng 3,42-6,25% và 3,69-6,41%.

2. Đã áp dụng quy trình phân tích để đánh giá sự phân bố của PBDEs và OPFRs trong các mẫu bụi và mẫu không khí trong nhà được thu thập từ các quận nội thành Hà Nội. Tổng hàm lượng PBDEs trong không khí và bụi trong nhà lần lượt từ < MDL-1,14 ng/m<sup>3</sup> (trung bình 0,418 ng/m<sup>3</sup>) và từ 39,6-460 ng/g (trung bình 186 ng/g) với BDE-209 là hợp chất chiếm ưu thế trong cả không khí và bụi trong nhà. Tổng hàm lượng OPFRs trong không khí và bụi trong nhà lần lượt từ 42,3-358 ng/m<sup>3</sup> (trung bình 144 ng/m<sup>3</sup>) và từ 1290-17500 ng/g (trung bình 7850 ng/g) với TCIPP và TBOEP là các hợp chất chiếm ưu thế trong cả không khí và bụi trong nhà.

3. Rủi ro phơi nhiễm PBDEs và OPFRs trong bụi và không khí trong nhà đã được ước tính qua ba con đường phơi nhiễm cho cả trẻ em và người lớn. Tổng lượng phơi nhiễm ước tính hàng ngày (EDI<sub>tổng</sub>) của PBDEs và OPFRs ở trẻ em cao hơn khoảng 4 - 5 lần so với giá trị phơi nhiễm ở người lớn. Đối với người lớn, hấp thụ qua da là con đường phơi nhiễm chính với các hợp chất PBDEs nhưng sự tiêu hóa do nuốt phải bụi là con đường phơi nhiễm chính với các hợp chất này ở trẻ em. Trong khi, hô hấp và hấp thụ qua da là con đường phơi nhiễm OPFRs chủ yếu ở cả trẻ em và người lớn. Con đường tiêu hóa do nuốt phải bụi chỉ đóng góp nhỏ vào sự phơi nhiễm OPFRs.

Các giá trị HQ, HI và LCR biểu thị rủi ro không gây ung thư và rủi ro gây ung thư của PBDEs và OPFRs cho cả người lớn và trẻ em đều dưới ngưỡng chấp nhận ngay cả trong trường hợp phơi nhiễm cao, cho thấy mức độ rủi ro sức khỏe của các hợp chất này trong bụi và không khí trong nhà hiện tại là không đáng lo ngại đối với người dân ở Hà Nội.

## KIẾN NGHỊ

Nghiên cứu này bước đầu đánh giá sự hiện diện và phân bố các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong bụi và không khí trong nhà tại các quận nội thành Hà Nội cũng như những rủi ro phơi nhiễm các hợp chất này trong môi trường trong nhà đến sức khỏe người dân nơi đây. Để có được những đánh giá toàn diện về sự phơi nhiễm và rủi ro sức khỏe của các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong môi trường trong nhà cho người dân Việt nam cần phải có thêm các nghiên cứu mở rộng với số lượng mẫu, đối tượng, khu vực nghiên cứu (các tỉnh thành) và tần xuất lấy mẫu. Bên cạnh đó, cần thêm các nghiên cứu phân tích xác định hàm lượng các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong các đối tượng khác như thực phẩm, nước uống... để đánh được sự phơi nhiễm tổng thể của người dân.

## NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Xây dựng thành công quy trình chiết tách đồng thời các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong bụi và không khí trong nhà và phân tích trên thiết bị GC-MS. Đây là báo cáo đầu tiên ở Việt Nam về việc chuẩn hóa phương pháp chiết tách đồng thời và phân tích nhóm các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong bụi và không khí trong nhà.

2. Bước đầu đánh giá được sự hiện diện và phân bố của các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong bụi và không khí trong nhà tại các quận nội thành Hà Nội.

3. Là nghiên cứu đầu tiên đánh giá mức độ phơi nhiễm các chất chống cháy cơ brom và cơ phốt pho trong bụi và không khí trong nhà cho người lớn và trẻ em qua cả 3 con đường phơi nhiễm để có được đánh giá tổng thể sự phơi nhiễm và những rủi ro sức khỏe của con người khi tiếp xúc với các hợp chất này trong môi trường trong nhà tại các quận nội thành Hà Nội.



**DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ**

1. Lê Trường Giang, Trịnh Thu Hà, **Hoàng Thị Tuệ Minh**, Dương Thị Hạnh (2020), *Tối ưu hóa quy trình chiết tách chất chống cháy cơ photpho ở mẫu bụi trong nhà và phân tích trên sắc ký khí kết nối khối phổ (GC/EI-MS)*, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, số 1, tập 25, trang 191-196.
2. **Minh Tue Thi Hoang**, Hanh Thi Duong, Giang Truong Le, Ha Thu Trinh (2020), *A pilot study of the determination of organophosphate flame retardants in indoor air*, Vietnam Journal of Science and Technology, vol 58 (5), pp. 592-603.
3. **Minh Tue Thi Hoang**, Hoang Quoc Anh, Kiwao Kadokami, Hanh Thi Duong, Ha Mai Hoang, Tuyen Van Nguyen, Shin Takahashi, Giang Truong Le, Ha Thu Trinh (2021), *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.
4. **Minh Tue Thi Hoang**, Giang Truong Le, Kadokami Kiwao, Hanh Thi Duong, Thang Quang Phan, Minh Quang Bui, Dung Anh Truong, Phuong Ha Doan, Ha Thu Trinh (2023), *Occurrence and risk of human exposure to organophosphate flame retardants in indoor air and dust in Hanoi, Vietnam*, Chemosphere, vol.328, pp. 138597.
5. Dung Anh Truong, Ha Thu Trinh, Giang Truong Le, Thang Quang Phan, Hanh Thi Duong, Thien Thanh Lam Tran, Trung Quang Nguyen, **Minh Tue Thi Hoang**, Tuyen Van Nguyen (2023), *Occurrence and ecological risk assessment of organophosphate esters in surface water from rivers and lakes in urban Hanoi, Vietnam*, Chemosphere, vol.331, 138805.
6. **Minh Tue Thi Hoang**, Hanh Thi Duong, Thang Quang Phan, Ha Thu Trinh (2023), *Occurrence and human exposure risk assessment of brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust in Hanoi, Vietnam*, Vietnam Journal of Science and Technology, vol 61 (4).

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1] I. van der veen and J. Boer, *Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis*, Chemosphere, 2012, 88, 1119-53.
- [2] A. Basis and C. Samara, *Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor and outdoor environments - A review on occurrence and human exposure*, Environ Pollut, 2012, 169, 217-29.
- [3] G. Stieger, M. Scheringer, C. A. Ng, and K. Hungerbuhler, *Assessing the persistence, bioaccumulation potential and toxicity of brominated flame retardants: data availability and quality for 36 alternative brominated flame retardants*, Chemosphere, 2014, 116, 118-23.
- [4] Y. R. Kim, F. A. Harden, L. M. Toms, and R. E. Norman, *Health consequences of exposure to brominated flame retardants: a systematic review*, Chemosphere, 2014, 106, 1-19.
- [5] J. L. Lyche, C. Rosseland, G. Berge, and A. Polder, *Human health risk associated with brominated flame-retardants (BFRs)*, Environ Int, 2015, 74, 170-80.
- [6] UNEP/POPS/COP.4/17, *Recommendations of the persistent organic pollutants review committee of the Stockholm convention to amend annexes A, B or C of the convention*, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, 2009, 1-13.
- [7] S. S. H. Stapleton, G. Getzinger, P. Ferguson, M. Gabriel, T. Webster and A. Blum, *Novel and high volume use flame retardants in US couches reflective of the 2005 PentaBDE phase out*, Sci. Technol, 2012, 46, 13432–13439.
- [8] G. L. Wei, D. Q. Li, M. N. Zhuo, Y. S. Liao, et al., *Organophosphorus flame retardants and plasticizers: sources, occurrence, toxicity and human exposure*, Environ Pollut, 2015, 196, 29-46.
- [9] J. Ding, X. Shen, W. Liu, A. Covaci, and F. Yang, *Occurrence and risk assessment of organophosphate esters in drinking water from Eastern China*, Sci Total Environ, 2015, 538, 959-65.
- [10] E. D. Schreder and M. J. La Guardia, *Flame retardant transfers from U.S. households (dust and laundry wastewater) to the aquatic environment*, Environ Sci Technol, 2014, 48, 11575-83.
- [11] S. Harrad, C. A. de Wit, M. A. Abdallah, et al., *Indoor contamination with hexabromocyclododecanes, polybrominated diphenyl ethers, and*

- perfluoroalkyl compounds: an important exposure pathway for people*, Environ Sci Technol, 2010, 44, 3221-31.
- [12] I. Liagkouridis, I. T. Cousins, and A. P. Cousins, *Emissions and fate of brominated flame retardants in the indoor environment: a critical review of modelling approaches*, Sci Total Environ, 2014, 491-492, 87-99.
- [13] I. Liagkouridis, E. Cequier, B. Lazarov, A. Palm Cousins, et al., *Relationships between estimated flame retardant emissions and levels in indoor air and house dust*, Indoor Air, 2017, 27, 650-657.
- [14] M. Alaei, P. Arias, A. Sjodin, and A. Bergman, *An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release*, Environ Int, 2003, 29, 683-9.
- [15] C. A. de Wit, *An overview of brominated flame retardants in the environment*, Chemosphere, 2002, 46, 583-624.
- [16] US. EPA, *Technical Fact Sheet - Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Polybrominated Biphenyls (PBBs)*, 2014.
- [17] E. Akortia, O. Okonkwo, M. Lupankwa, S. Osae, et al., *A review of sources, levels, and toxicity of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their transformation and transport in various environmental compartments*, Environmental Reviews, 2016, 24, 04-22.
- [18] M. Lorber, *Exposure of Americans to polybrominated diphenyl ethers*, J Expo Sci Environ Epidemiol, 2008, 18, 2-19.
- [19] *Báo cáo tổng quan 10 năm thực hiện công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy tại Việt Nam 2005 - 2015*, Bộ tài nguyên và môi trường, 2015, Hà nội.
- [20] L. Jinhui, C. Yuan, and X. Wenjing, *Polybrominated diphenyl ethers in articles: a review of its applications and legislation*, Environ Sci Pollut Res Int, 2017, 24, 4312-4321.
- [21] M. Frederiksen, K. Vorkamp, M. Thomsen, and L. E. Knudsen, *Human internal and external exposure to PBDEs--a review of levels and sources*, Int J Hyg Environ Health, 2009, 212, 109-34.
- [22] A. Blum, M. Behl, L. Birnbaum, M. L. Diamond, et al., *Organophosphate Ester Flame Retardants: Are They a Regrettable Substitution for Polybrominated Diphenyl Ethers?*, Environ Sci Technol Lett, 2019, 6, 638-649.

- [23] Z. Chupeau, N. Bonvallot, and F. Mercier, *Organophosphorus Flame Retardants: A Global Review of Indoor Contamination and Human Exposure in Europe and Epidemiological Evidence*, Int. J. Environ. Res. Public Health, 2020, 17(18), 6713-22.
- [24] A. Salamova, M. H. Hermanson, and R. A. Hites, *Organophosphate and halogenated flame retardants in atmospheric particles from a European Arctic site*, Environ Sci Technol, 2014, 48, 6133-40.
- [25] I. Rodríguez, F. Calvo, J. B. Quintana, et al., *Suitability of solid-phase microextraction for the determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in water samples*, J Chromatogr A, 2006, 1108, 158-65.
- [26] J. Björklund, S. Isetun, and U. Nilsson, *Selective determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air by gas chromatography, positive-ion chemical ionization and collision-induced dissociation mass spectrometry*, Rapid Commun Mass Spectrom, 2004, 18, 3079-83.
- [27] WHO, *Flame retardants: tris(chloropropyl) phosphate and tris(2-chloroethyl) phosphate*, 1998.
- [28] H. M. Stapleton, S. Klosterhaus, S. Eagle, et al., *Detection of organophosphate flame retardants in furniture foam and U.S. house dust*, Environ Sci Technol, 2009, 43, 7490-5.
- [29] G. Ingerowski, A. Friedle, and J. Thumulla, *Chlorinated ethyl and isopropyl phosphoric acid triesters in the indoor environment--an inter-laboratory exposure study*, Indoor Air, 2001, 11, 145-9.
- [30] A. Marklund, B. Andersson, and P. Haglund, *Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants*, Environ Sci Technol, 2005, 39, 7423-9.
- [31] J. A. Andresen, A. Grundmann, and K. Bester, *Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters*, Sci Total Environ, 2004, 332, 155-66.
- [32] A. Ballesteros-Gómez, C. A. Erratico, N. V. Eede, et al., *In vitro metabolism of 2-ethylhexyldiphenyl phosphate (EHDPHP) by human liver microsomes*, Toxicol Lett, 2015, 232, 203-12.
- [33] F. Xu, G. Giovanoulis, S. van Waes, et al., *Comprehensive Study of Human External Exposure to Organophosphate Flame Retardants via Air, Dust, and Hand Wipes: The Importance of Sampling and Assessment Strategy*, Environ Sci Technol, 2016, 50, 7752-60.

- [34] R. Wang, J. Tang, Z. Xie, W. Mi, et al., *Occurrence and spatial distribution of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in 40 rivers draining into the Bohai Sea, north China*, *Environ Pollut*, 2015, 198, 172-8.
- [35] A. Möller, R. Sturm, Z. Xie, et al., *Organophosphorus flame retardants and plasticizers in airborne particles over the Northern Pacific and Indian Ocean toward the Polar Regions: evidence for global occurrence*, *Environ Sci Technol*, 2012, 46, 3127-34.
- [36] US EPA, *Non-confidential 2006 IUR Records by Chemical, Including Manufacturing, Processing and Use Information*. US Environmental Protection Agency, US Environmental Protection Agency, 2010.
- [37] L. Zhou and W. Püttmann, *Distributions of organophosphate flame retardants (OPFRs) in three dust size fractions from homes and building material markets*, *Environmental Pollution*, 2019, 245, 343-352.
- [38] H. Li, M. J. La Guardia, H. Liu, et al., *Brominated and organophosphate flame retardants along a sediment transect encompassing the Guiyu, China e-waste recycling zone*, *Sci Total Environ*, 2019, 646, pp. 58-67.
- [39] L. Nguyen, M. Diamond, W. Stubbings, et al., *Exposure of Canadian electronic waste dismantlers to flame retardants*, *Environ Int*, 2019, 129, 95-104.
- [40] X. Zheng, F. Xu, K. Chen, et al., *Flame retardants and organochlorines in indoor dust from several e-waste recycling sites in South China: composition variations and implications for human exposure*, *Environ Int*, 2015, 78, 1-7.
- [41] U.-J. Kim, Y. Wang, W. Li, and K. Kannan, *Occurrence of and human exposure to organophosphate flame retardants/plasticizers in indoor air and dust from various microenvironments in the United States*, *Environ Int*, 2019, 125, 342-349.
- [42] Y. Wang, Y. Yao, X. Han, W. Li, et al., *Organophosphate di- and tri-esters in indoor and outdoor dust from China and its implications for human exposure*, *Sci Total Environ*, 2020, 700, 134502.
- [43] M. B. Woudneh, J. P. Benskin, G. Wang, R. Grace, et al., *Quantitative determination of 13 organophosphorous flame retardants and plasticizers in a wastewater treatment system by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry*, *J Chromatogr A*, 2015, 1400, 149-55.
- [44] X. Wang, Q. Zhu, X. Yan, Y. Wang, et al., *A review of organophosphate flame retardants and plasticizers in the environment: Analysis, occurrence and risk assessment*, *Sci Total Environ*, 2020, 731, 139071-25.

- [45] N. Xiang, X. Zhao, X. Z. Meng, and L. Chen, *Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a conventional wastewater treatment plant (WWTP) from Shanghai, the Yangtze River Delta: implication for input source and mass loading*, *Sci Total Environ*, 2013, 461-462, 391-6.
- [46] L. Zhou, M. Hiltcher, D. Gruber, and W. Püttmann, *Organophosphate flame retardants (OPFRs) in indoor and outdoor air in the Rhine/Main area, Germany: comparison of concentrations and distribution profiles in different microenvironments*, *Environ Sci Pollut Res Int*, 2017, 24, 10992-11005.
- [47] S. Batterman, C. Godwin, S. Chernyak, et al., *Brominated flame retardants in offices in Michigan, USA*, *Environ Int*, 2010, 36, 548-56.
- [48] X. Zeng, Y. Wu, Z. Liu, S. Gao, and Z. Yu, *Occurrence and distribution of organophosphate ester flame retardants in indoor dust and their potential health exposure risk*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2017, 9999, 1-8.
- [49] L. Zhou, M. Hiltcher, and W. Püttmann, *Occurrence and human exposure assessment of organophosphate flame retardants (OPFRs) in indoor dust from various microenvironments of the Rhine/Main region, Germany*, *Indoor air*, 2017, 27, 12397-15.
- [50] M. A. Khairy and R. Lohmann, *Organophosphate flame retardants in the indoor and outdoor dust and gas-phase of Alexandria, Egypt*, *Chemosphere*, 2019, 220, 275-285.
- [51] N. Ali, S. Eqani, I. M. I. Ismail, et al., *Brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust of Jeddah, Kingdom of Saudi Arabia: Implications for human exposure*, *Sci Total Environ*, 2016, 569-570, 269-277.
- [52] Y. Shi, L. Gao, W. Li, Y. Wang, et al., *Occurrence, distribution and seasonal variation of organophosphate flame retardants and plasticizers in urban surface water in Beijing, China*, *Environmental pollution*, 2015, 209, 1-10.
- [53] Y. Shao, S. Han, L. Ma, M. Luo, W. Liu, and D. Xu, *Polybrominated diphenyl ethers in surface waters around Beijing: Occurrence, distribution and sources*, *Applied Geochemistry*, 2018, 98, 58-64.
- [54] I. Mihajlovic and E. Fries, *Atmospheric deposition of chlorinated organophosphate flame retardants (OFR) onto soils*, *Atmospheric Environment*, 2012, 56, 177-183.
- [55] Q. Luo, Y. Shan, A. Muhammad, et al., *Levels, distribution, and sources of organophosphate flame retardants and plasticizers in urban soils of Shenyang, China*, *Environ Sci Pollut Res Int*, 2018, 25, 31752-31761.

- [56] S. Cao, X. Zeng, H. Song, H. Li, Z. Yu, et al., *Levels and distributions of organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment from Taihu Lake, China*, Environ Toxicol Chem, 2012, 31, 1478-84.
- [57] M. Giulivo, E. Capri, E. Kalogianni, et al., *Occurrence of halogenated and organophosphate flame retardants in sediment and fish samples from three European river basins*, Science of The Total Environment, 2017, 1-10.
- [58] J. Li, J. He, Y. Li, Y. Liu, et al., *Assessing the threats of organophosphate esters (flame retardants and plasticizers) to drinking water safety based on USEPA oral reference dose (RfD) and oral cancer slope factor (SFO)*, Water Res, 2019, 154, 84-93.
- [59] M. U. Khan, J. Li, G. Zhang, and R. N. Malik, *First insight into the levels and distribution of flame retardants in potable water in Pakistan: An underestimated problem with an associated health risk diagnosis*, Sci Total Environ, 2016, 565, 346-359.
- [60] M. J. He, J. F. Lu, and S. Q. Wei, *Organophosphate esters in biota, water, and air from an agricultural area of Chongqing, western China: Concentrations, composition profiles, partition and human exposure*, Environ Pollut, 2019, 244, 388-397.
- [61] Y. Zhou, Q. Chen, X. Du, G. Yin, et al., *Occurrence and trophic magnification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their methoxylated derivatives in freshwater fish from Dianshan Lake, Shanghai, China*, Environ Pollut, 2016, 219, 932-938.
- [62] G. Yu, Q. Bu, X. Du, et al. *Brominated flame retardants (BFRs): A review on environmental contamination in China*, Chemosphere, 2016, 150, 479-490.
- [63] J. Sun, Q. Wang, S. Zhuang, and A. Zhang, *Occurrence of polybrominated diphenyl ethers in indoor air and dust in Hangzhou, China: Level, role of electric appliances, and human exposure*, Environ Pollut, 2016, 218, 942-949.
- [64] R. Law, A. Covaci, S. Harrad, D. Herzke, et al., *Levels and trends of PBDEs and HBCDs in the global environment: Status at the end of 2012*, Environment international, 2014, 65C, 147-158.
- [65] E. Malliari and O. I. Kalantzi, *Children's exposure to brominated flame retardants in indoor environments - A review*, Environ Int, 2017, 108, 146-169.
- [66] W. Li, Y. Wang, A. G. Asimakopoulos, et al., *Organophosphate esters in indoor dust from 12 countries: Concentrations, composition profiles, and human exposure*, Environ Int, 2019, 133, 105178.

- [67] A. Araki, I. Saito, A. Kanazawa, K. Morimoto, et al., *Phosphorus flame retardants in indoor dust and their relation to asthma and allergies of inhabitants*, *Indoor Air*, 2014, 24, 3-15.
- [68] C. He, X. Wang, P. Thai, et al., *Organophosphate and brominated flame retardants in Australian indoor environments: Levels, sources, and preliminary assessment of human exposure*, *Environ Pollut*, 2018, 235, 670-679.
- [69] J. Cristale, A. Hurtado, C. Gomez-Canela, and S. Lacorte, *Occurrence and sources of brominated and organophosphorus flame retardants in dust from different indoor environments in Barcelona, Spain*, *Environ Res*, 2016, 149, 66-76.
- [70] J. Cristale, T. G. Aragão Belé, S. Lacorte, et al., *Occurrence and human exposure to brominated and organophosphorus flame retardants via indoor dust in a Brazilian city*, *Environ Pollut*, 2018, 237, 695-703.
- [71] X. Zheng, L. Qiao, A. Covaci, R. Sun, et al., *Brominated and phosphate flame retardants (FRs) in indoor dust from different microenvironments: Implications for human exposure via dust ingestion and dermal contact*, *Chemosphere*, 2017, 184, 185-191.
- [72] S. Harrad, S. Hazrati, and C. Ibarra, *Concentrations of polychlorinated biphenyls in indoor air and polybrominated diphenyl ethers in indoor air and dust in Birmingham, United Kingdom: implications for human exposure*, *Environ Sci Technol*, 2006, 40, 4633-8.
- [73] E. Cequier, A. C. Ionas, A. Covaci, et al., *Occurrence of a broad range of legacy and emerging flame retardants in indoor environments in Norway*, *Environ Sci Technol*, 2014, 48, 6827-35.
- [74] J. Cristale and S. Lacorte, *Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust*, *Journal of chromatography. A*, 2013, 1305.
- [75] Z. Wu, C. He, et al., *Exposure pathways, levels and toxicity of polybrominated diphenyl ethers in humans: A review*, *Environ Res*, 2020, 187, 109531.
- [76] V. Alonso, V. Linares, M. Bellés, et al., *Effects of BDE-99 on hormone homeostasis and biochemical parameters in adult male rats*, *Food Chem Toxicol*, 2010, 48, 2206-11.
- [77] M. T. Jin, L. J. Li, Y. X. Zheng, et al., *Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in dust in typical indoor public places in Hangzhou: Levels and an assessment of human exposure*, *Ecotoxicol Environ Saf*, 2019, 169, 325-334.



- [78] P. D. Noyes, S. C. Lema, L. J. Macaulay, et al., *Low level exposure to the flame retardant BDE-209 reduces thyroid hormone levels and disrupts thyroid signaling in fathead minnows*, Environ Sci Technol, 2013, 47, 10012-21.
- [79] P. L. Lefevre, M. Wade, C. Goodyer, et al., *A Mixture Reflecting Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Profiles Detected in Human Follicular Fluid Significantly Affects Steroidogenesis and Induces Oxidative Stress in a Female Human Granulosa Cell Line*, Endocrinology, 2016, 157, 2698-711.
- [80] X. Liu, L. Zhang, J. Li, G. Meng, et al., *A nested case-control study of the association between exposure to polybrominated diphenyl ethers and the risk of gestational diabetes mellitus*, Environ Int, 2018, 119, 232-238.
- [81] E. A. Gibson, E. L. Siegel, F. Eniola, et al., *Effects of Polybrominated Diphenyl Ethers on Child Cognitive, Behavioral, and Motor Development*, Int J Environ Res Public Health, 2018, 15(8), 15081636.
- [82] Y. Arita, C. Yeh, T. Thoma, et al., *Effect of polybrominated diphenyl ether congeners on placental cytokine production*, J Reprod Immunol, 2018, 125, 72-79.
- [83] M. Czerska, M. Zieliński, J. Kamińska, et al., *Effects of polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormone, neurodevelopment and fertility in rodents and humans*, Int J Occup Med Environ Health, 2013, 26, 498-510.
- [84] Y. He, L. Peng, W. Zhang, et al., *Adipose tissue levels of polybrominated diphenyl ethers and breast cancer risk in Chinese women: A case-control study*, Environ Res, 2018, 167, 160-168.
- [85] S. Hurley, D. Goldberg, J. S. Park, et al., *A breast cancer case-control study of polybrominated diphenyl ether (PBDE) serum levels among California women*, Environ Int, 2019, 127, 412-419.
- [86] M. H. Ward, J. S. Colt, N. C. Deziel, et al., *Residential levels of polybrominated diphenyl ethers and risk of childhood acute lymphoblastic leukemia in California*, Environ Health Perspect, 2014, 122, 1110-6.
- [87] F. Zhang, L. Peng, Y. Huang, et al., *Chronic BDE-47 Exposure Aggravates Malignant Phenotypes and Chemoresistance by Activating ERK Through ER $\alpha$  and GPR30 in Endometrial Carcinoma*, Front Oncol, 2019, 9, 1079.
- [88] US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease registry (ATSDR), *Draft toxicological profile for Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)*, Public Health Service, Atlanta, GA, 2015.
- [89] K. Hoffman, L. Gearhart, M. Lorber, et al., *Estimated Tris(1,3-dichloro-2-propyl) Phosphate Exposure Levels for U.S. Infants Suggest Potential Health Risks*, Environmental Science & Technology Letters, 2017, 4.

- [90] K. Luo, J. Liu, Y. Wang, et al., *Associations between organophosphate esters and sex hormones among 6-19-year old children and adolescents in NHANES 2013-2014*, *Environ Int*, 2020, 136, 105461.
- [91] J. D. Meeker and H. M. Stapleton, *House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters*, *Environ Health Perspect*, 2010, 118, 318-23.
- [92] M. Behl, J. H. Hsieh, T. J. Shafer, et al., *Use of alternative assays to identify and prioritize organophosphorus flame retardants for potential developmental and neurotoxicity*, *Neurotoxicol Teratol*, 2015, 52, 181-93.
- [93] A. Kanazawa, I. Saito, A. Araki, et al., *Association between indoor exposure to semi-volatile organic compounds and building-related symptoms among the occupants of residential dwellings*, *Indoor Air*, 2010, 20, 72-84.
- [94] Ò. Aznar-Alemany, Y. Aminot, J. Vilà-Cano, et al., *Halogenated and organophosphorus flame retardants in European aquaculture samples*, *Sci Total Environ*, 2018, 612, 492-500.
- [95] J. Wang, Y. Wang, Z. Shi, X. Zhou, and Z. Sun, *Legacy and novel brominated flame retardants in indoor dust from Beijing, China: Occurrence, human exposure assessment and evidence for PBDEs replacement*, *Sci Total Environ*, 2018, 618, 48-59.
- [96] Y. Wang and K. Kannan, *Concentrations and Dietary Exposure to Organophosphate Esters in Foodstuffs from Albany, New York, United States*, *J Agric Food Chem*, 2018, 66, 13525-13532.
- [97] G. Poma, A. Glynn, G. Malarvannan, et al., *Dietary intake of phosphorus flame retardants (PFRs) using Swedish food market basket estimations*, *Food Chem Toxicol*, 2017, 100, 1-7.
- [98] H. G. Ni, S. P. Cao, W. J. Chang, and H. Zeng, *Incidence of polybrominated diphenyl ethers in central air conditioner filter dust from a new office building*, *Environ Pollut*, 2011, 159, 1957-62.
- [99] N. Ali, L. Ali, T. Mehdi, et al., *Levels and profiles of organochlorines and flame retardants in car and house dust from Kuwait and Pakistan: implication for human exposure via dust ingestion*, *Environ Int*, 2013, 55, 62-70.
- [100] S. Brommer and S. Harrad, *Sources and human exposure implications of concentrations of organophosphate flame retardants in dust from UK cars, classrooms, living rooms, and offices*, *Environment international*, 2015, 83, 202-207.

- [101] M. Tokumura, M. Seo, Q. Wang, et al., *Dermal exposure to plasticizers in nail polishes: an alternative major exposure pathway of phosphorus-based compounds*, Chemosphere, 2019, 226, 316-320.
- [102] H. Lan, K. Hartonen, and M.-L. Riekkola, *Miniaturised air sampling techniques for analysis of volatile organic compounds in air*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2020, 126, 115873.
- [103] L. L. Zhou, M. Hiltcher, D. Gruber, and W. Püttmann, *Organophosphate flame retardants (OPFRs) in indoor and outdoor air in the Rhine/Main area, Germany: Comparison of concentrations and distribution profiles in different microenvironments*, Environmental Science and Pollution Research, 2016, 24, 10992–11005.
- [104] E. Moreau-Guigon, F. Alliot, J. Gaspéri, et al., *Seasonal fate and gas/particle partitioning of semi-volatile organic compounds in indoor and outdoor air*, Atmospheric Environment, 2016, 147 423-433.
- [105] J. N. Seiber, M. M. McChesney, and J. E. Woodrow, *Airborne residues resulting from use of methyl parathion, molinate and thiobencarb on rice in the sacramento valley, California*, Environ. Toxicol. Chem., 2018, 8(7), 577-588.
- [106] S. Mizouchi, M. Ichiba, H. Takigami, et al., *Exposure assessment of organophosphorus and organobromine flame retardants via indoor dust from elementary schools and domestic houses*, Chemosphere, 2015, 123, 17-25.
- [107] D. Cao, K. Lv, W. Gao, et al., *Presence and human exposure assessment of organophosphate flame retardants (OPEs) in indoor dust and air in Beijing, China*, Ecotoxicol Environ Saf, 2019, 169, 383-391.
- [108] J. Cristale, A. García Vázquez, C. Barata, and S. Lacorte, *Priority and emerging flame retardants in rivers: occurrence in water and sediment, Daphnia magna toxicity and risk assessment*, Environ. Int, 2013, 232–243.
- [109] S. Harrad, C. Ibarra, M. Diamond, et al., *Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States*, Environ Int, 2008, 34, 232-8.
- [110] M. Venier, O. Audy, Š. Vojta, J. Bečanová, et al., *Brominated flame retardants in the indoor environment - Comparative study of indoor contamination from three countries*, Environ Int, 2016, 94, 150-160.
- [111] N. Van den Eede, A. C. Dirtu, H. Neels, and A. Covaci, *Analytical developments and preliminary assessment of human exposure to organophosphate flame retardants from indoor dust*, Environ Int, 2011, 37, 454-61.

- [112] F. Tao, M. Abou-Elwafa Abdallah, and S. Harrad, *Emerging and Legacy Flame Retardants in UK Indoor Air and Dust: Evidence for Replacement of PBDEs by Emerging Flame Retardants?*, *Environ. Sci. Technol*, 2016, 50(23), 13052–13061.
- [113] W. Li, Y. Shi, L. Gao, C. Wu, J. Liu, and Y. Cai, *Occurrence, distribution and risk of organophosphate esters in urban road dust in Beijing, China*, *Environmental pollution*, 2018, 241, 566-575.
- [114] D. Muenhor, S. Harrad, N. Ali, and A. Covaci, *Brominated flame retardants (BFRs) in air and dust from electronic waste storage facilities in Thailand*, *Environ Int*, 2010, 36, 690-8.
- [115] A. Möller, Z. Xie, A. Caba, et al., *Organophosphorus flame retardants and plasticizers in the atmosphere of the North Sea*, *Environ Pollut*, 2011, 159, 3660-5.
- [116] C. He, X. Wang, T. Phong, et al., *Development and Validation of a Multi-residue Method for the Analysis of Brominated and Organophosphate Flame Retardants in Indoor Dust*, *Talanta*, 2016, 164, 503-510.
- [117] O. I. Olukunle, O. J. Okonkwo, R. Sha'ato, and G. A. Wase, *Levels of polybrominated diphenyl ethers in indoor dust and human exposure estimates from Makurdi, Nigeria*, *Ecotoxicol Environ Saf*, 2015, 120, 394-9.
- [118] S. Brommer, S. Harrad, N. Van den Eede, and A. Covaci, *Concentrations of organophosphate esters and brominated flame retardants in German indoor dust samples*, *J Environ Monit*, 2012, 14, 2482-7.
- [119] J. Castro-Jiménez, N. Berrojalbiz, M. Pizarro, and J. Dachs, *Organophosphate ester (OPE) flame retardants and plasticizers in the open Mediterranean and Black Seas atmosphere*, *Environ Sci Technol*, 2014, 48, 3203-9.
- [120] I. C. Yadav, N. L. Devi, G. Zhong, et al., *Occurrence and fate of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in indoor air and dust of Nepal: Implication for human exposure*, *Environ Pollut*, 2017, 229, 668-678.
- [121] J. Castro-Jiménez and R. Sempéré, *Atmospheric particle-bound organophosphate ester flame retardants and plasticizers in a North African Mediterranean coastal city (Bizerte, Tunisia)*, *Science of the Total Environment*, 2018, 642, 383–393.
- [122] X. Fan, C. Kubwabo, P. E. Rasmussen, et al., *Simultaneous determination of thirteen organophosphate esters in settled indoor house dust and a comparison between two sampling techniques*, *Sci Total Environ*, 2014, 491-492, 80-6.

- [123] T. Shoeib, G. Webster, Y. Hassan, et al., *Organophosphate esters in house dust: A comparative study between Canada, Turkey and Egypt*, Science of The Total Environment, 2018, 650, 193-201.
- [124] M. Brits, J. Vos, J. Weiss, et al., *Critical review of the analysis of brominated flame retardants and their environmental levels in Africa*, Chemosphere, 2016, 164, 174-189.
- [125] H. K. Lee, H. Kang, S. Lee, et al., *Human exposure to legacy and emerging flame retardants in indoor dust: A multiple-exposure assessment of PBDEs*, Sci Total Environ, 2020, 719, 137386.
- [126] J. Tollbäck, D. Tamburro, C. Crescenzi, and H. Carlsson, *Air sampling with Empore solid phase extraction membranes and online single-channel desorption/liquid chromatography/mass spectrometry analysis: Determination of volatile and semi-volatile organophosphate esters*, Journal of chromatography. A, 2006, 1129, 1-8.
- [127] T. Staaf and C. Ostman, *Organophosphate triesters in indoor environments*, J Environ Monit, 2005, 7, 883-7.
- [128] T. Jin, J. Cheng, C. Cai, et al., *Graphene oxide based sol-gel stainless steel fiber for the headspace solid-phase microextraction of organophosphate ester flame retardants in water samples*, J Chromatogr A, 2016, 1457, 1-6.
- [129] M. García-López, I. Rodríguez, R. Cela, et al., *Determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment samples using microwave-assisted extraction and gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry*, Talanta, 2009, 79, 824-829.
- [130] Z. Gao, Y. Deng, X. Hu, et al., *Determination of organophosphate esters in water samples using an ionic liquid-based sol-gel fiber for headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-flame photometric detector*, Journal of chromatography. A, 2013, 1300, 141-150.
- [131] J. Gustavsson, L. Ahrens, M. A. Nguyen, et al., *Development and comparison of gas chromatography-mass spectrometry techniques for analysis of flame retardants*, J Chromatogr A, 2017, 1481, 116-126.
- [132] A. Sjodin, O. Papke, E. McGahee, J. F. Focant, et al., *Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust from various countries*, Chemosphere, 2008, 73, S131-6.
- [133] H. Fromme, B. Hilger, E. Kopp, et al., *Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecane (HBCD) and "novel" brominated flame retardants in house dust in Germany*, Environ Int, 2014, 64, 61-8.

- [134] H. Q. Anh, K. Tomioka, N. M. Tue, T. M. Tri, T. B. Minh, and 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*, 2018, 197, 389-398.
- [135] P. C. Hartmann, D. Bürgi, and W. Giger, *Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air*, *Chemosphere*, 2004, 57, 781-7.
- [136] H.-B. Moon, M. Choi, and H.-G. Choi, *Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in marine sediments from industrialized bays of Korea*, *Marine pollution bulletin*, 2007, 54, 1402-12.
- [137] H. Wolschke, R. Sühling, Z. Xie, and R. Ebinghaus, *Organophosphorus flame retardants and plasticizers in the aquatic environment: A case study of the Elbe River, Germany*, *Environ Pollut*, 2015, 206, 488-93.
- [138] L. M. Toms, M. E. Bartkow, R. Symons, et al., *Assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in samples collected from indoor environments in South East Queensland, Australia*, *Chemosphere*, 2009, 76, 173-8.
- [139] H. Q. Anh, Từ Bình Minh, Trần Mạnh Trí, Lê Sĩ Hưng, Phạm Thị Ngọc Mai, Nguyễn Thúy Ngọc, *Đánh giá rủi ro sinh thái của các chất polybrom diphenyl ete trong trầm tích đối với sinh vật đáy tại một số khu vực ở miền Bắc Việt Nam*, *Tạp chí Khoa học & Công nghệ Việt Nam*, 2016, 10(11), 16-21.
- [140] T. Thi Tham, *Đánh giá mức độ phân bố và tích lũy của polybrom diphenyl ete trong môi trường tại làng nghề tái chế nhựa Minh Khai, thị trấn Như Quỳnh, tỉnh Hưng Yên*, *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*, 2018, 34, 1-9.
- [141] J. Persson, T. Wang, and J. Hagberg, *Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor dust, air and window wipes in newly built low-energy preschools*, *Sci Total Environ*, 2018, 628-629, 159-168.
- [142] H. Tan, C. Peng, Y. Guo, et al., *Organophosphate Flame Retardants in House Dust from South China and Related Human Exposure Risks*, *Bull Environ Contam Toxicol*, 2017, 99, 344-349.
- [143] N. Van den Eede, A. C. Dirtu, N. Ali, H. Neels, and A. Covaci, *Multi-residue method for the determination of brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust*, *Talanta*, 2012, 89, 292-300.
- [144] A. de la Torre, I. Navarro, P. Sanz, and M. de Los Angeles Martinez, *Organophosphate compounds, polybrominated diphenyl ethers and novel brominated flame retardants in European indoor house dust: Use, evidence*

- for replacements and assessment of human exposure*, J Hazard Mater, 2020, 382, 121009-8.
- [145] P. X. Đ. Trần Cao Sơn, Lê Thị Hồng Hào, Nguyễn Thành Trung, *Thẩm định phương pháp trong phân tích hóa học và vi sinh vật*. Viện kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia: Nxb Khoa học kỹ thuật, Hà Nội, 2005.
- [146] T. N. Rao, *Validation of Analytical Methods, Calibration and Validation of Analytical Methods - A Sampling of Current Approaches*, 2018.
- [147] S. Ellison, M. Roesslein, A. Williams, et al., *Eurachem/CITAC Guide CG4. Quantifying Measurement Uncertainty in Analytical Measurement*, 2000.
- [148] EURACHEM/CITAC-GuideCG4, *Quantifying uncertainty in analytical measurement," Second Edition*, 2020.
- [149] US EPA, *Exposure Factors Handbook*, Edition (Final Report)2011.
- [150] Z. Cao, X. Xu, Y. Zhao, et al., *Gas-particle partition and size-segregated distribution of flame retardants in indoor and outdoor air: Reevaluation on the role of fine particles in human exposure*, Chemosphere, 2022, 292, 33414.
- [151] Y. Zhang, M. Wu, M. Xu, et al., *Distribution of flame retardants among indoor dust, airborne particles and vapour phase from Beijing: spatial-temporal variation and human exposure characteristics*, Environ Int, 2022, 170, 107557.
- [152] G. Pawar, M. A. Abdallah, E. V. de Saa, and S. Harrad, *Dermal bioaccessibility of flame retardants from indoor dust and the influence of topically applied cosmetics*, J Expo Sci Environ Epidemiol, 2017, 27, 100-105.
- [153] B. Johnson-Restrepo and K. Kannan, *An assessment of sources and pathways of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in the United States*, Chemosphere, 2009, 76, 542-8.
- [154] K. Larsson, C. A. de Wit, U. Sellström, et al., *Brominated Flame Retardants and Organophosphate Esters in Preschool Dust and Children's Hand Wipes*, Environ Sci Technol, 2018, 52, 4878-4888.
- [155] Z. Zhang, Y. Wang, F. Tan, et al., *Characteristics and risk assessment of organophosphorus flame retardants in urban road dust of Dalian, Northeast China*, Science of The Total Environment, 2019, 705, 135995.
- [156] H. Q. Anh, I. Watanabe, N. M. Tue, et al., *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, 2020, 247, 125991.

- [157] T. Wannomai, H. Matsukami, N. Uchida, et al., *Bioaccessibility and exposure assessment of flame retardants via dust ingestion for workers in e-waste processing workshops in northern Vietnam*, *Chemosphere*, 2020, 251, 126632.
- [158] N. Wemken, D. S. Drage, M. A. Abdallah, and S. Harrad, *Concentrations of Brominated Flame Retardants in Indoor Air and Dust from Ireland Reveal Elevated Exposure to Decabromodiphenyl Ethane*, *Environ Sci Technol*, 2019, 53, 9826-9836.
- [159] R. Esplugas, J. Rovira, M. Mari, et al., *Emerging and legacy flame retardants in indoor air and dust samples of Tarragona Province (Catalonia, Spain)*, *Science of The Total Environment*, 2021, 806, 150494.
- [160] G. Abbasi and L. Li, *Global Historical Stocks and Emissions of PBDEs*, 2019, 53, 6330-6340.
- [161] C. Bergh, K. Magnus Åberg, M. Svartengren, et al., *Organophosphate and phthalate esters in indoor air: a comparison between multi-storey buildings with high and low prevalence of sick building symptoms*, *J Environ Monit*, 2011, 13, 2001-9.
- [162] E. D. Schreder, N. Uding, and M. J. La Guardia, *Inhalation a significant exposure route for chlorinated organophosphate flame retardants*, *Chemosphere*, 2016, 150, 499-504.
- [163] T. Reemtsma, J. B. Quintana, R. Rodil, et al., *Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27, 727-737.
- [164] A. Marklund, B. Andersson, and P. Haglund, *Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments*, *Chemosphere*, vol. 53, 1137-46.
- [165] F. Tao, U. Sellström, and C. de Wit, *Organohalogenated Flame Retardants and Organophosphate Esters in Office Air and Dust from Sweden*, *Environ. Sci. Technol*, 2019, 53, 2124-2133.
- [166] S. Lee, K. Kannan, and H. B. Moon, *Assessment of exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) via seafood consumption and dust ingestion in Korea*, *Sci Total Environ*, 2013, 443, 24-30.
- [167] N. M. Tue, S. Takahashi, G. Suzuki, et al., *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*, *Environ Int*, 2013, 51, 160-7.



- [168] A. G. M. J. La, R. C. Hale, and E. Harvey, *Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDES technical flame-retardant mixtures*, *Environ Sci Technol*, 2006, 40, 6247-54.
- [169] K. Kademoglou, F. Xu, J. A. Padilla-Sanchez, et al., *Legacy and alternative flame retardants in Norwegian and UK indoor environment: Implications of human exposure via dust ingestion*, *Environ Int*, 2017, 102, 48-56.
- [170] C. J. Weschler and W. W. Nazaroff, *Growth of organic films on indoor surfaces*, *Indoor air*, 2017, 27, 1101-1112.
- [171] Z. Bu, X. Xu, Q. Xu, et al., *Indoor polybrominated diphenyl ethers in urban China: An exposure and risk assessment based on settled dust from selected urban regions*, *Sci Total Environ*, 2020, 714, 136808.
- [172] C. J. Weschler and W. W. Nazaroff, *SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways*, *Indoor Air*, 2012, 22, 356-77.
- [173] J. C. Little, C. J. Weschler, W. W. Nazaroff, et al., *Rapid methods to estimate potential exposure to semivolatile organic compounds in the indoor environment*, *Environ Sci Technol*, 2012, 46, 11171-8.
- [174] J. Y. Lao, S. Y. Xie, C. C. Wu, and L. J. Bao, *Importance of Dermal Absorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Derived from Barbecue Fumes*, *Environ. Sci. Technol*, 2018, 52, 8330-8338.
- [175] B. Tang, C. Christia, G. Malarvannan, et al., *Legacy and emerging organophosphorus flame retardants and plasticizers in indoor microenvironments from Guangzhou, South China*, *Environment International*, 2020, 143, 105972-105986.
- [176] C. T. He, X. B. Zheng, X. Yan, et al., *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*, 2017, 140, 109-115.
- [177] T. J. McGrath, P. D. Morrison, A. S. Ball, et al., *Concentrations of legacy and novel brominated flame retardants in indoor dust in Melbourne, Australia: An assessment of human exposure*, *Environ Int*, 2018, 113, 191-201.
- [178] Z. Cao, M. Wang, S. Shi, et al., *Size-distribution-based assessment of human inhalation and dermal exposure to airborne parent, oxygenated and chlorinated PAHs during a regional heavy haze episode*, *Environ Pollut*, 2020, 263, 114661.

## PHỤ LỤC

**Phụ lục 1.** Thành phần các đồng loại điển hình của Penta-, Octa- và Deca-BDE [17]

<b>Hợp chất (Phần trăm khối lượng)</b>	<b>Penta-BDE</b>	<b>Octa-BDE</b>	<b>Deca-BDE</b>
BDE-47	25-37%		
BDE-99	35-50%		
BDE-100	6-10%		
BDE-153	3-5%	5-10%	
BDE-154	2-4%	1-5%	
BDE-183		40%	
BDE-196		8%	
BDE-197		21%	
BDE-203		5-35%	
BDE-206			2,2%
BDE-207		7%	0,24%
BDE-208		10%	0,06%
BDE-209			97%

**Phụ lục 2. Thông tin về các địa điểm thu thập mẫu**

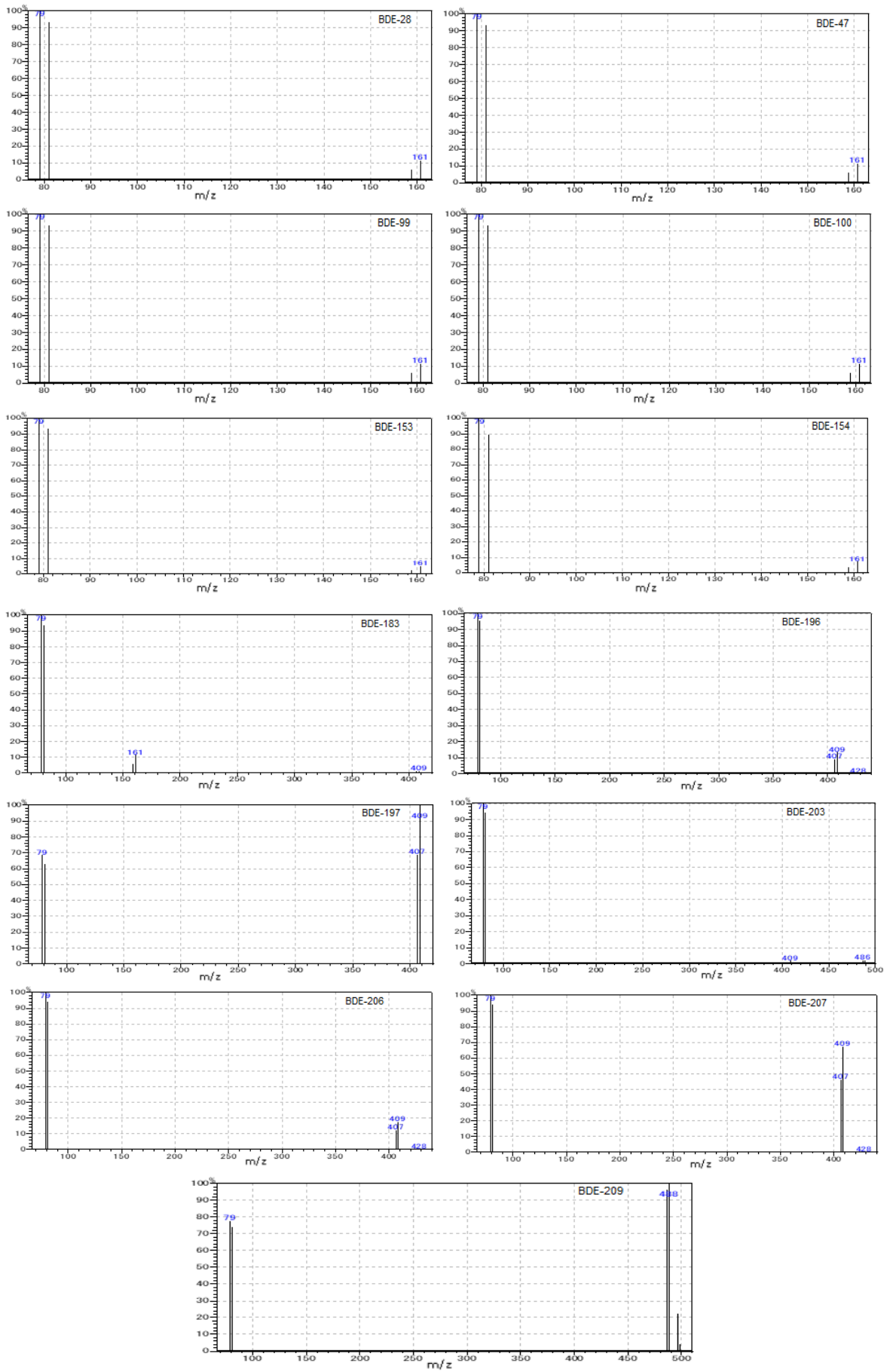
Tên mẫu	Đường (Phố)	Quận	Loại nhà	Diện tích (m <sup>2</sup> )	Thể tích mẫu (m <sup>3</sup> )	Đặc điểm của địa điểm thu thập mẫu				Tọa độ (GPS)
						Loại sàn	Loại ghế sofa	Rèm cửa	Số TB điện và điện tử	
N1	Hoa Lâm	Long Biên	Nhà đất	75	3,0	Sàn gạch	Sofa gỗ có gối tựa	-	5	21°03'33.0"N 105°53'39.7"E
N2	Hoa Lâm	Long Biên	Nhà đất	50	3,6	Sàn gạch	Sofa gỗ có đệm PUF	-	6	21°03'36.2"N 105°53'36.9"E
N3	Hoa Lâm	Long Biên	Nhà đất	60	3,6	Sàn gạch	Sofa làm từ PUF	+	4	21°03'26.6"N 105°53'42.8"E
N4	Cầu Đất	Hoàn Kiếm	Nhà đất	52	3,3	Sàn gạch	Sofa gỗ	-	5	21°01'28.6"N 105°51'40.4"E
N5	Cầu Đất	Hoàn Kiếm	Nhà đất	48	3,3	Sàn gạch	Sofa gỗ có đệm PUF	-	6	21°01'27.6"N 105°51'40.0"E
N6	Bạch Đằng	Hoàn Kiếm	Chung cư	83	3,6	Sàn gỗ, thảm	Sofa làm từ PUF	+	5	21°00'43.5"N 105°51'47.9"E
N7	Hoàng Hoa Thám	Ba Đình	Chung cư	56	3,6	Sàn gỗ, thảm	Sofa làm từ PUF	+	6	21°02'34.0"N 105°49'17.2"E
N8	Đội Cấn	Ba Đình	Nhà đất	64	3,6	Sàn gạch	Sofa gỗ có gối tựa	-	6	21°02'07.9"N 105°49'11.9"E
N9	Lạc Long Quân	Tây Hồ	Nhà đất	72	3,6	Sàn gạch	Sofa gỗ có gối tựa	-	5	21°04'48.2"N 105°49'01.8"E

Tên mẫu	Đường (Phố)	Quận	Loại nhà	Diện tích (m <sup>2</sup> )	Thể tích mẫu (m <sup>3</sup> )	Đặc điểm của địa điểm thu thập mẫu				Tọa độ (GPS)
						Loại sàn	Loại ghế sofa	Rèm cửa	Số TB điện và điện tử	
N10	An Dương Vương	Tây Hồ	Nhà đất	67	3,6	Sàn gạch	Sofa làm từ PUF	-	5	21°05'23.0"N 105°48'07.8"E
N11	An Dương Vương	Tây Hồ	Nhà đất	78	3,6	Sàn gạch	Sofa gỗ có đệm PUF	-	5	21°05'23.3"N 105°48'23.3"E
N12	Hoàng Quốc Việt	Cầu Giấy	Nhà đất	65	3,3	Sàn gạch	Sofa gỗ có gối tựa	-	4	21°02'46.1"N 105°47'35.7"E
N13	Hoàng Quốc Việt	Cầu Giấy	Nhà đất	54	3,3	Sàn gạch	Sofa làm từ PUF	+	8	21°02'46.1"N 105°47'35.7"E
N14	Hoàng Quốc Việt	Cầu Giấy	Chung cư	97	3,3	Sàn gạch, thảm	Sofa gỗ có đệm PUF	+	7	21°03'01.3"N 105°47'08.6"E
N15	Nhân Hòa	Cầu Giấy	Chung cư	105	3,6	Sàn gỗ	Sofa gỗ có đệm PUF	+	6	21°00'45.4"N 105°48'14.5"E
N16	Phạm Văn Đồng	Bắc Từ Liêm	Chung cư	71	3,6	Sàn gỗ, thảm	Sofa làm từ PUF	+	14	21°03'09.5"N 105°46'51.4"E
N17	Phạm Văn Đồng	Bắc Từ Liêm	Chung cư	67	3,6	Sàn gỗ, thảm	Sofa làm từ PUF	+	10	21°03'52.5"N 105°46'57.3"E
N18	Phạm Văn Đồng	Bắc Từ Liêm	Chung cư	92	3,6	Sàn gỗ	Sofa gỗ có gối tựa	+	6	21°03'25.9"N 105°46'56.6"E
N19	Tân Xuân	Bắc Từ Liêm	Chung cư	102	3,6	Sàn gỗ	Sofa gỗ	+	8	21°05'00.5"N 105°47'04.6"E

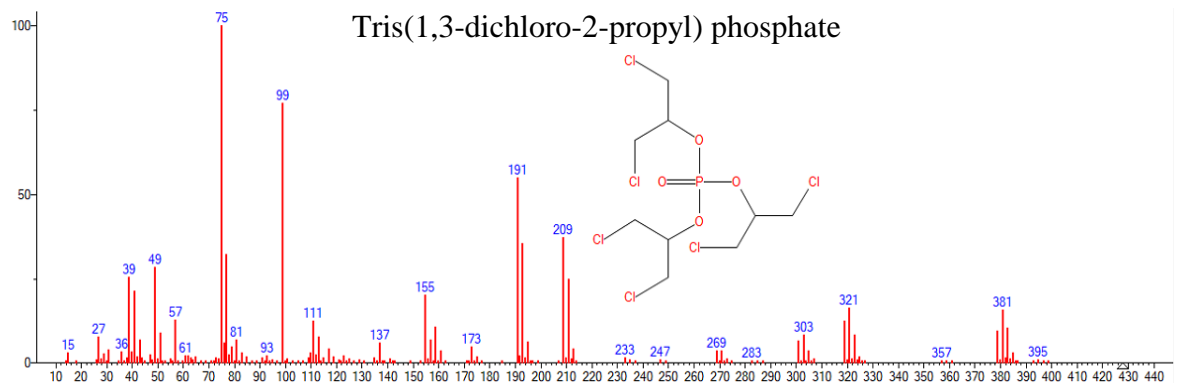
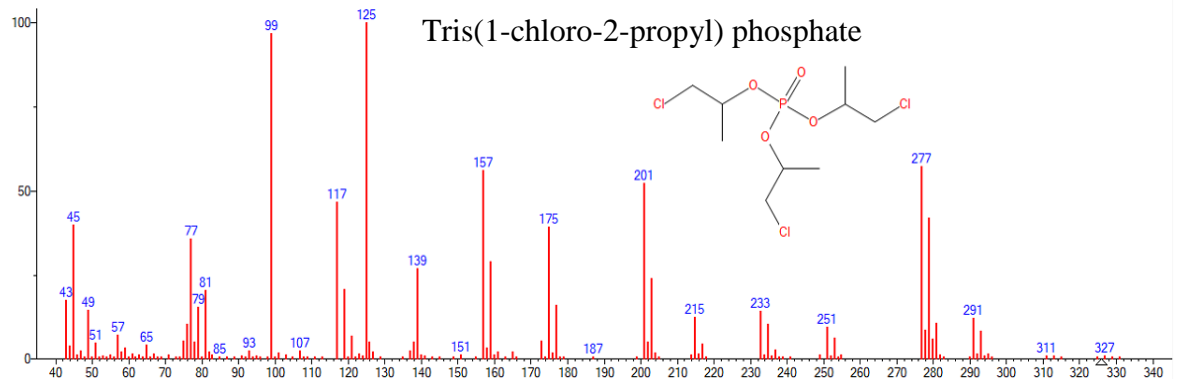
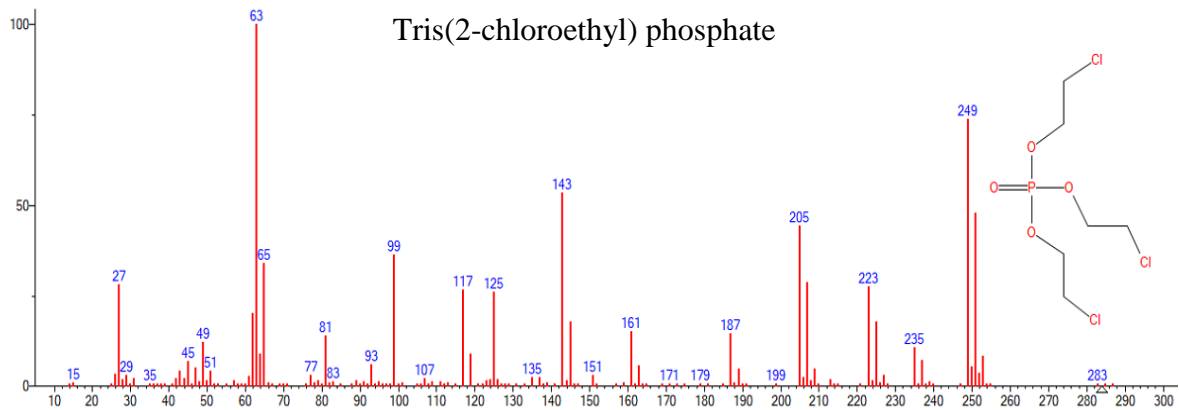
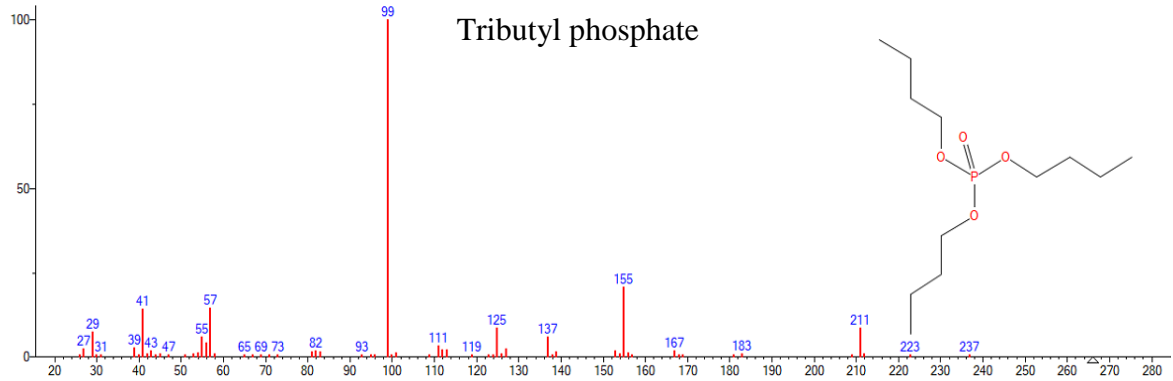
Tên mẫu	Đường (Phố)	Quận	Loại nhà	Diện tích (m <sup>2</sup> )	Thể tích mẫu (m <sup>3</sup> )	Đặc điểm của địa điểm thu thập mẫu				Tọa độ (GPS)
						Loại sàn	Loại ghế sofa	Rèm cửa	Số TB điện và điện tử	
N20	Tân Xuân	Bắc Từ Liêm	Chung cư	97	3,6	Sàn gỗ	Sofa làm từ PUF	+	7	1°05'04.8"N 105°47'20.1"E
N21	Trần Điền	Hoàng Mai	Chung cư	103	3,0	Sàn gỗ	Sofa làm từ PUF	+	6	20°59'20.4"N 105°49'48.5"E
N22	Tô Vĩnh Diện	Thanh Xuân	Nhà đất	54	3,3	Sàn gạch	Sofa làm từ PUF	+	4	21°00'00.3"N 105°49'17.1"E
N23	Nhân Chính	Thanh Xuân	Chung cư	72	3,3	Sàn gỗ	Sofa gỗ có đệm PUF	+	5	21°00'12.1"N 105°48'20.1"E
N24	Lương Thế Vinh	Nam Từ Liêm	Chung cư	82	3,3	Sàn gỗ	Sofa gỗ có gối tựa	+	7	21°00'02.6"N 105°47'03.6"E
N25	Phú Đô	Nam Từ Liêm	Nhà đất	63	3,3	Sàn gạch	Sofa gỗ có gối tựa	-	10	21°00'32.6"N 105°45'57.1"E
N26	Yên Nghĩa	Hà Đông	Chung cư	75	3,6	Sàn gỗ, thảm	Sofa làm từ PUF	+	8	20°57'18.4"N 105°44'40.1"E
N27	Hà Cầu	Hà Đông	Chung cư	94	3,6	Sàn gỗ	Sofa gỗ có đệm PUF	+	6	20°57'49.3"N 105°46'32.4"E
N28	Ngô Quyền	Hà Đông	Chung cư	84	3,6	Sàn gỗ	Sofa gỗ	+	9	20°58'22.5"N 105°45'50.8"E

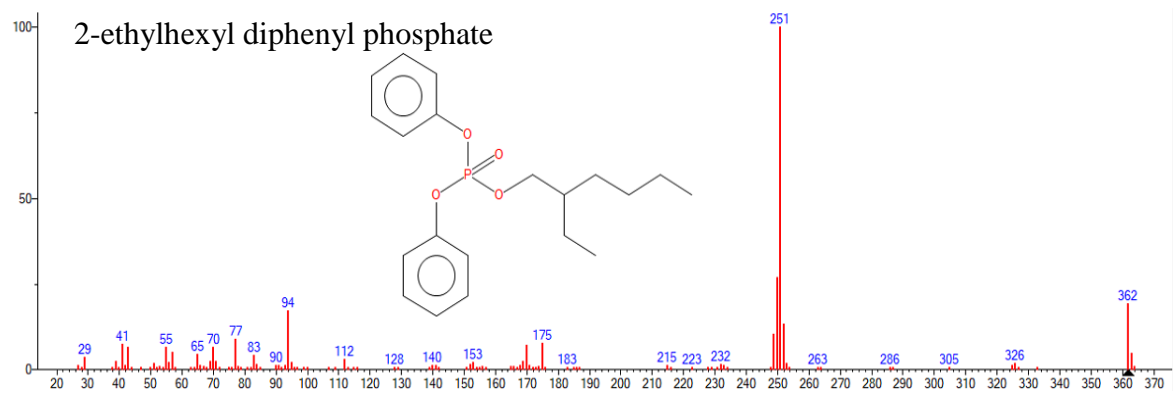
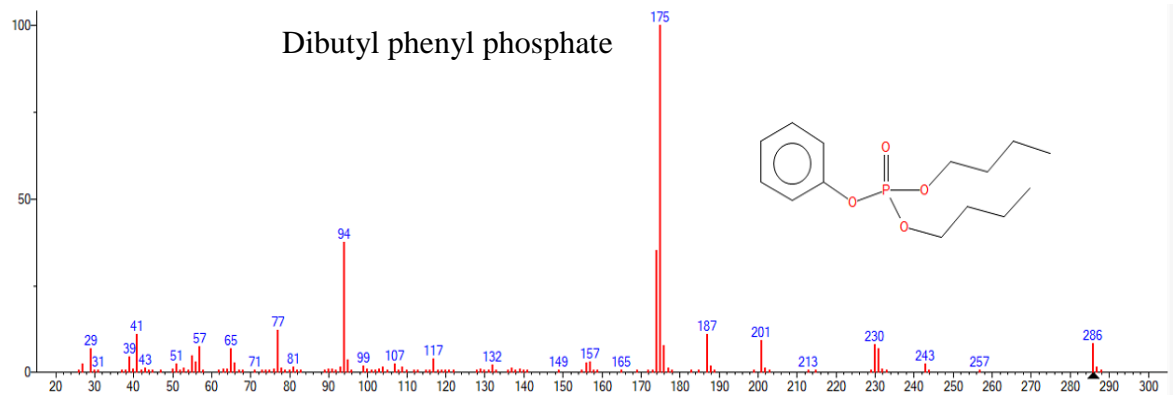
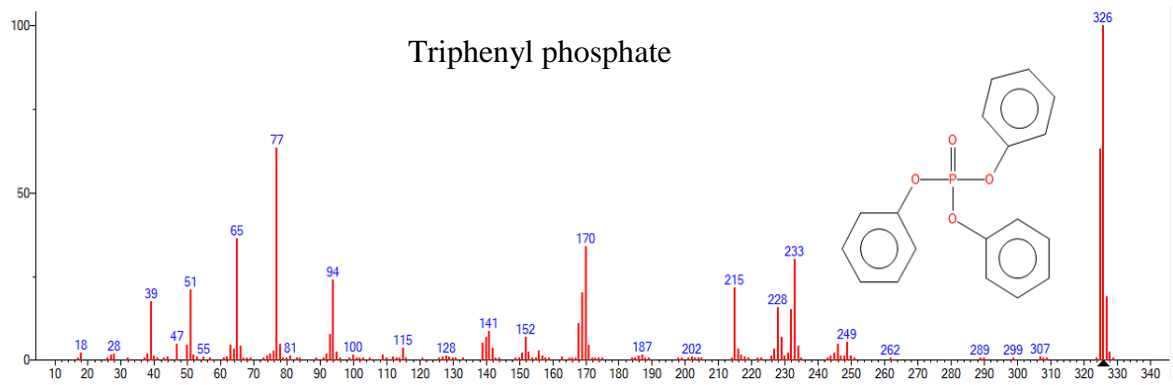
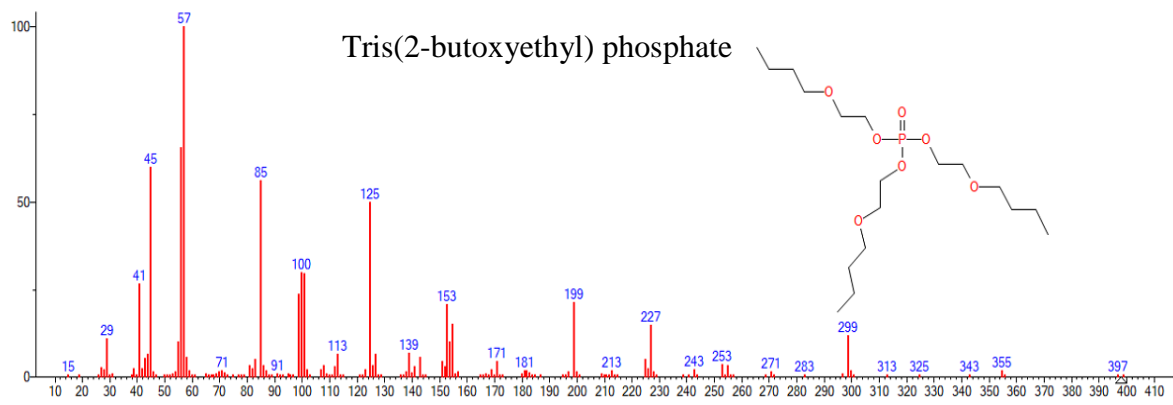
- : không; +: có

### Phụ lục 3. Phổ khối ECNI của các hợp chất PBDEs

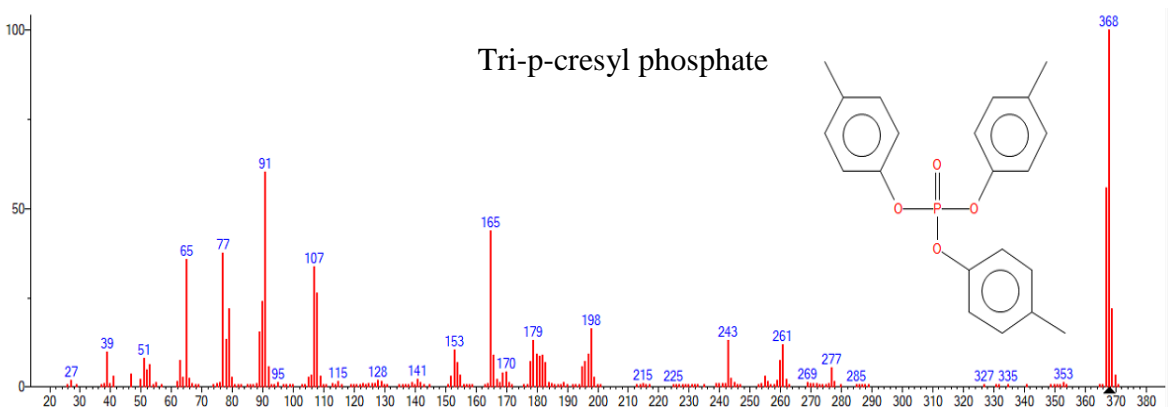
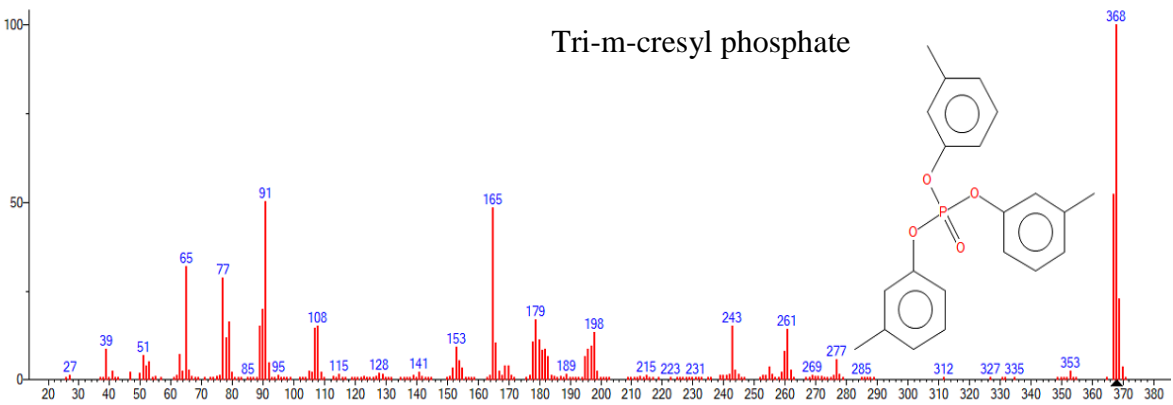
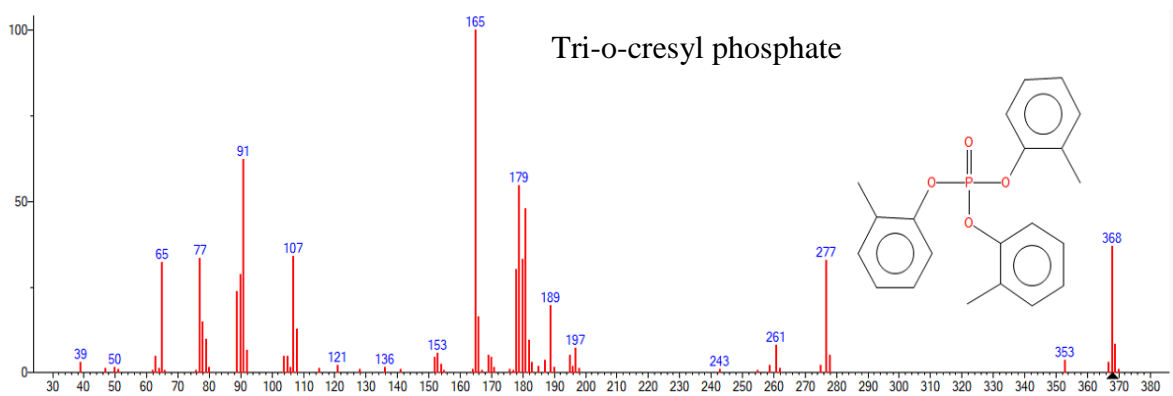
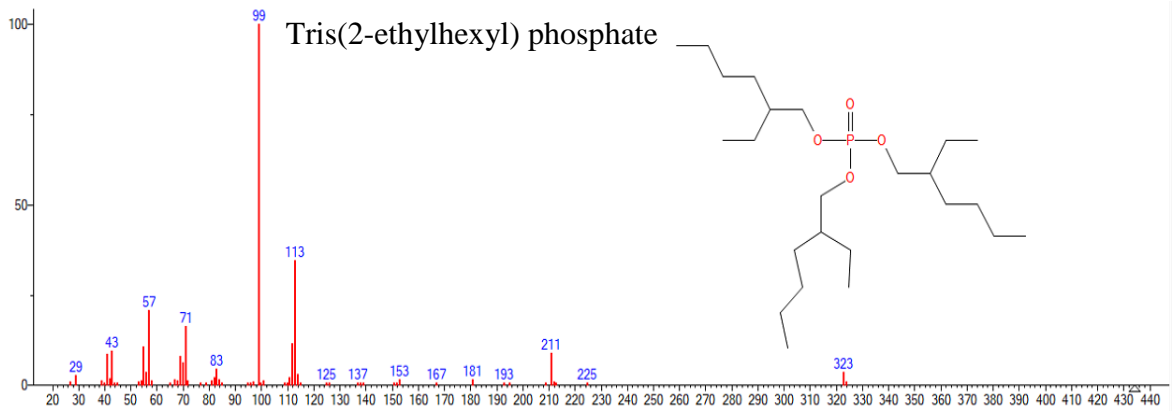


#### Phụ lục 4. Phổ khối EI của các hợp chất OPFRs









**Phụ lục 5.** Nồng độ PBDEs trong các mẫu không khí trong nhà ở Hà Nội (ng/m<sup>3</sup>)

<b>Mẫu</b>	<b>BDE-28</b>	<b>BDE-47</b>	<b>BDE-99</b>	<b>BDE-100</b>	<b>BDE-153</b>	<b>BDE-154</b>	<b>BDE-183</b>	<b>BDE-196</b>	<b>BDE-197</b>	<b>BDE-203</b>	<b>BDE-206</b>	<b>BDE-207</b>	<b>BDE-209</b>
<b>N1</b>	0,011	ND	0,025	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,038	0,032	0,608
<b>N2</b>	0,012	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,039	0,043	0,660
<b>N3</b>	0,014	ND	0,032	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,047	0,036	0,729
<b>N4</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,038	0,024	0,311
<b>N5</b>	0,011	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,031	0,023	0,400
<b>N6</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>N7</b>	ND	ND	0,156	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,050	0,043	0,889
<b>N8</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>N9</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,021	0,025	0,182
<b>N10</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>N11</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>N12</b>	ND	ND	0,017	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,031	0,034	0,666
<b>N13</b>	ND	0,013	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,034	0,029	0,602
<b>N14</b>	0,013	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,022	0,021	0,332
<b>N15</b>	0,011	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,023	0,021	0,330
<b>N16</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,038	0,309
<b>N17</b>	0,011	0,019	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,021	0,024	0,304
<b>N18</b>	ND	0,015	0,016	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,037	0,033	0,450
<b>N19</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>N20</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,031	0,027	0,415

ND: không phát hiện được

**Phụ lục 5.** Nồng độ PBDEs trong các mẫu không khí trong nhà ở Hà Nội (ng/m<sup>3</sup>) (tiếp)

<b>Mẫu</b>	<b>BDE-28</b>	<b>BDE-47</b>	<b>BDE-99</b>	<b>BDE-100</b>	<b>BDE-153</b>	<b>BDE-154</b>	<b>BDE-183</b>	<b>BDE-196</b>	<b>BDE-197</b>	<b>BDE-203</b>	<b>BDE-206</b>	<b>BDE-207</b>	<b>BDE-209</b>
<b>N21</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>N22</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>N23</b>	0,015	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,042	0,038	0,904
<b>N24</b>	ND	ND	0,012	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,024	0,023	0,282
<b>N25</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,037	0,281
<b>N26</b>	0,012	ND	0,025	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,038	0,053	0,531
<b>N27</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,026	0,184
<b>N28</b>	0,012	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,031	0,030	0,636

ND: không phát hiện được

**Phụ lục 6.** Nồng độ BDE-209 và PBDEs trong không khí trong nhà tại Việt Nam và trên thế giới (ng/m<sup>3</sup>)

Địa điểm nghiên cứu	BDE-209	ΣPBDEs	TLTK
	GTTB/Trung vị Khoảng nồng độ	GTTB/Trung vị Khoảng nồng độ	
Việt Nam (n = 28)	0,357 ND - 0,904	0,418 ND - 1,14	Nghiên cứu này
Tây Ban Nha (n = 20)	0,046 ND - 0,202	0,159 ND - 0,413	(Esplugas và cs., 2021) [159]
Cộng hòa séc (n = 30)	0,011 ND - 0,015	0,016 0,001 - 0,028	(Venier và cs., 2016) [110]
Na Uy (n = 47)	0,323	0,584	(Cequier và cs., 2014) [73]
Anh (n = 15)	0,660 0,023 - 3,80	1,02	(Tao và cs., 2016) [112]
Ireland (n = 28)	0,880 ND - 5,50	0,930	(Wemken và cs., 2019) [158]
Canada (n = 33)	0,083 ND - 0,217	0,155 0,008 - 1,149	(Venier và cs., 2016) [110]
Mỹ (n = 30)	0,836 ND - 5,46	1,11 0,049 - 5,76	(Venier và cs., 2016) [110]

ND: không phát hiện được

**Phụ lục 7.** Nồng độ các OPFRs trong các mẫu không khí trong nhà ở Hà Nội (ng/m<sup>3</sup>)

<b>Mẫu</b>	<b>TnBP</b>	<b>TCEP</b>	<b>TCIPP</b>	<b>DBPP</b>	<b>TDCIPP</b>	<b>TPhP</b>	<b>TBOEP</b>	<b>EHDPP</b>	<b>TEHP</b>	<b>TOCP</b>	<b>TMCP</b>	<b>TPCP</b>
<b>N1</b>	1,38	1,07	60,2	ND	7,20	5,64	6,42	0,21	ND	ND	ND	ND
<b>N2</b>	1,81	1,20	98,0	ND	5,98	3,74	22,7	0,49	ND	ND	ND	ND
<b>N3</b>	7,83	13,7	269	ND	9,35	2,49	3,12	0,51	ND	ND	0,28	ND
<b>N4</b>	ND	ND	43,2	ND	0,74	1,81	7,03	0,34	ND	ND	ND	ND
<b>N5</b>	0,82	ND	36,2	ND	2,37	1,71	37,7	0,55	ND	ND	0,35	ND
<b>N6</b>	1,24	0,94	82,5	ND	4,64	2,13	15,5	0,55	ND	0,34	ND	ND
<b>N7</b>	1,08	0,46	115	ND	ND	2,78	125	1,53	ND	0,20	0,61	ND
<b>N8</b>	0,92	1,39	47,2	3,02	3,89	2,48	33,8	0,40	ND	ND	ND	ND
<b>N9</b>	1,37	0,27	57,9	ND	7,81	3,27	23,7	0,38	ND	ND	ND	ND
<b>N10</b>	1,00	0,46	35,2	ND	6,62	5,36	10,9	0,34	ND	ND	ND	ND
<b>N11</b>	ND	0,34	37,3	ND	1,66	1,63	2,35	0,56	ND	ND	ND	ND
<b>N12</b>	ND	0,32	23,3	ND	6,73	4,63	10,7	ND	ND	ND	ND	ND
<b>N13</b>	0,86	ND	141	ND	ND	1,06	21,7	0,26	ND	ND	ND	ND
<b>N14</b>	1,29	ND	129	ND	9,92	5,53	18,9	0,34	ND	ND	ND	ND
<b>N15</b>	3,26	0,41	117	ND	1,42	3,30	13,1	0,42	ND	ND	ND	ND
<b>N16</b>	5,60	1,22	146	0,47	6,20	2,40	99,5	0,66	ND	ND	ND	ND
<b>N17</b>	2,13	0,89	276	ND	ND	4,42	70,9	0,89	ND	ND	0,21	ND
<b>N18</b>	3,51	1,36	68,1	ND	5,31	2,10	11,5	0,35	ND	ND	ND	ND
<b>N19</b>	ND	ND	35,9	ND	ND	0,56	5,87	ND	ND	ND	ND	ND
<b>N20</b>	1,73	1,34	85,2	ND	9,00	7,05	6,78	0,26	ND	ND	ND	ND

ND: không phát hiện được

**Phụ lục 7.** Nồng độ các OPFRs trong các mẫu không khí trong nhà ở Hà Nội (ng/m<sup>3</sup>) (tiếp)

<b>Mẫu</b>	<b>TnBP</b>	<b>TCEP</b>	<b>TCIPP</b>	<b>DBPP</b>	<b>TDCIPP</b>	<b>TPhP</b>	<b>TBOEP</b>	<b>EHDPP</b>	<b>TEHP</b>	<b>TOCP</b>	<b>TMCP</b>	<b>TPCP</b>
<b>N21</b>	ND	0,74	213	ND	ND	1,50	29,4	0,50	ND	ND	ND	ND
<b>N22</b>	1,02	0,35	27,6	ND	9,95	2,44	17,1	0,41	ND	ND	ND	ND
<b>N23</b>	3,21	1,29	309	ND	ND	1,98	35,4	0,87	ND	ND	ND	ND
<b>N24</b>	ND	ND	17,2	ND	10,9	3,55	15,1	0,28	ND	ND	ND	ND
<b>N25</b>	ND	ND	21,1	ND	1,52	0,88	25,4	ND	ND	ND	ND	ND
<b>N26</b>	5,30	0,99	316	ND	ND	2,35	14,7	0,53	ND	ND	ND	ND
<b>N27</b>	ND	0,25	31,4	ND	3,94	2,43	21,3	ND	ND	ND	ND	ND
<b>N28</b>	4,48	5,59	188	ND	6,15	1,74	0,216	0,46	ND	ND	0,19	ND

ND: không phát hiện được

**Phụ lục 8.** So sánh nồng độ trung bình các OPFRs trong không khí trong nhà với các nghiên cứu khác trên thế giới (ng/m<sup>3</sup>)

Nghiên cứu	TCIPP	TDCIPP	TCEP	TBOEP	TPhP	EHDPP	TnBP	ΣOPFRs	TLTK
Việt Nam (n = 28)	75,3	4,29	0,457	16,3	2,44	0,404	1,16	101	Nghiên cứu này
Trung Quốc (n = 15)	1,6	-	0,36	-	0,02	0,17	0,57	4,6	(Tang và cs., 2020) [175]
Nepal (n = 34)	0,63	0,07	0,33		0,23	0,41	0,21	5,23	(Yadav và cs., 2017) [120]
Nhật Bản (n = 41)	89,2	-	15,5	23	-		27,1		(Kanazawa và cs., 2010) [93]
Tây Ban Nha (n = 20)	35,5	0,165	0,539	-	0,146	0,356	1,155	58,33	(Esplugas và cs., 2021) [159]
Na Uy (n = 58)	128	-	3		1		14	163	(Xu và cs., 2016) [33]
Thụy Điển (n = 10)	123,2		1,42	5,6	0,18	6,3	19,5	160	(Tao và cs., 2019) [165]
Mỹ (n = 10)	273	2,75	11,8	-	-	-	-	343	(Schreder và cs., 2016) [162]

n: số mẫu phân tích

**Phụ lục 9.** Nồng độ PBDEs trong các mẫu bụi trong nhà ở Hà Nội (ng/g)

<b>Mẫu</b>	<b>BDE-28</b>	<b>BDE-47</b>	<b>BDE-99</b>	<b>BDE-100</b>	<b>BDE-153</b>	<b>BDE-154</b>	<b>BDE-183</b>	<b>BDE-196</b>	<b>BDE-197</b>	<b>BDE-203</b>	<b>BDE-206</b>	<b>BDE-207</b>	<b>BDE-209</b>
<b>N1</b>	4,12	0,51	0,90	1,00	ND	0,39	0,32	0,67	0,82	0,75	7,80	6,53	112
<b>N2</b>	5,33	0,58	1,03	1,15	ND	ND	ND	0,77	0,95	0,86	8,97	7,36	133
<b>N3</b>	2,70	0,92	2,24	ND	8,12	1,02	9,50	0,75	0,62	0,66	8,06	7,24	110
<b>N4</b>	1,26	2,16	1,08	0,35	0,25	0,26	0,63	0,73	0,71	0,92	9,31	8,65	125
<b>N5</b>	4,34	2,09	1,14	0,47	0,32	0,46	0,69	0,68	0,61	0,79	12,5	9,36	160
<b>N6</b>	0,67	2,11	0,45	0,33	ND	0,40	ND	0,36	0,35	0,42	4,70	4,22	52,9
<b>N7</b>	2,52	1,06	1,47	0,24	0,40	0,44	0,96	1,10	0,99	1,23	14,9	11,8	264
<b>N8</b>	0,84	0,76	0,54	0,20	0,55	0,27	0,61	0,36	0,46	0,36	3,82	3,34	50,8
<b>N9</b>	1,30	2,02	0,60	0,52	0,32	ND	0,42	0,70	0,68	0,77	5,32	5,61	64,0
<b>N10</b>	0,35	1,17	0,52	0,76	0,31	0,26	0,28	0,37	0,35	0,45	3,02	2,77	29,0
<b>N11</b>	0,69	2,39	2,84	0,33	ND	ND	0,52	0,35	0,44	0,38	2,90	2,61	48,9
<b>N12</b>	1,03	2,10	2,03	1,22	1,59	2,01	0,67	0,83	0,77	0,70	6,33	6,18	124
<b>N13</b>	1,40	2,09	0,93	0,36	0,25	0,46	ND	0,53	0,57	0,56	4,56	4,76	62,7
<b>N14</b>	1,78	1,86	2,21	0,41	0,31	0,24	0,57	1,02	0,87	1,00	12,6	12,5	266
<b>N15</b>	2,00	1,34	0,37	0,35	0,24	0,29	0,33	0,50	0,47	0,85	9,30	8,35	132
<b>N16</b>	1,25	1,41	62,3	1,73	0,43	0,36	0,54	0,69	0,85	0,94	19,9	14,2	356
<b>N17</b>	2,79	1,77	0,66	ND	0,35	0,33	0,52	1,00	0,75	1,04	16,9	15,3	361
<b>N18</b>	1,92	3,80	4,07	0,44	0,54	0,61	0,61	0,90	0,89	1,04	13,5	12,6	180
<b>N19</b>	1,67	2,36	2,26	0,43	ND	ND	0,38	0,56	0,59	0,66	12,0	11,0	241
<b>N20</b>	1,20	2,29	3,28	0,62	1,26	3,88	2,69	1,46	1,97	1,33	12,0	9,95	166

ND: không phát hiện được



**Phụ lục 9.** Nồng độ PBDEs trong các mẫu bụi trong nhà ở Hà Nội (ng/g) (tiếp)

<b>Mẫu</b>	<b>BDE-28</b>	<b>BDE-47</b>	<b>BDE-99</b>	<b>BDE-100</b>	<b>BDE-153</b>	<b>BDE-154</b>	<b>BDE-183</b>	<b>BDE-196</b>	<b>BDE-197</b>	<b>BDE-203</b>	<b>BDE-206</b>	<b>BDE-207</b>	<b>BDE-209</b>
<b>N21</b>	0,82	1,21	0,38	ND	0,25	0,53	ND	0,35	0,35	0,36	2,26	2,15	33,7
<b>N22</b>	3,71	1,46	0,88	0,72	0,32	0,25	0,70	0,61	0,70	0,76	5,70	5,27	60,3
<b>N23</b>	4,16	7,41	1,40	2,29	0,60	2,29	0,40	0,65	0,78	0,96	8,47	9,64	121
<b>N24</b>	5,31	1,08	12,8	0,36	0,72	0,30	2,33	1,34	1,95	1,23	18,9	13,3	292
<b>N25</b>	4,22	0,94	10,2	0,36	0,66	0,28	2,00	1,30	2,18	1,32	14,2	10,6	243
<b>N26</b>	3,86	0,83	9,81	0,38	0,56	0,26	1,79	1,03	1,50	0,95	15,1	9,86	212
<b>N27</b>	1,62	2,04	0,89	0,35	0,24	0,44	0,32	0,51	0,54	0,54	4,56	4,72	64,3
<b>N28</b>	2,15	1,42	0,49	ND	ND	0,24	0,39	0,74	0,56	0,77	12,5	11,8	254

ND: không phát hiện được

**Phụ lục 10.** Hệ số tương quan Pearson đối với nồng độ PBDEs và tổng PBDEs trong bụi nhà ở Hà Nội

Tên chất	BDE-28	BDE-47	BDE-99	BDE-100	BDE-153	BDE-154	BDE-183	BDE-196	BDE-197	BDE-203	BDE-206	BDE-207	BDE-209	ΣPBDEs
<b>BDE-28</b>	1	-0,032	-0,007	0,208	0,045	-0,087	0,169	0,456*	0,522**	0,517**	0,459*	0,396*	0,336	0,346
<b>BDE-47</b>	-0,032	1	-0,095	0,515**	-0,093	0,454*	-0,170	-0,071	-0,097	0,084	-0,058	0,116	-0,078	-0,068
<b>BDE-99</b>	-0,007	-0,095	1	0,410*	-0,008	-0,048	0,029	0,238	0,172	0,234	0,534**	0,401*	0,501**	0,570**
<b>BDE-100</b>	0,208	0,515**	0,410*	1	-0,090	0,376*	-0,183	0,012	0,022	0,115	0,033	0,049	-0,004	0,049
<b>BDE-153</b>	0,045	-0,093	-0,008	-0,090	1	0,278	0,954**	0,137	0,052	0,010	-0,009	-0,006	-0,048	-0,014
<b>BDE-154</b>	-0,087	0,454*	-0,048	0,376*	0,278	1	0,259	0,361	0,331	0,310	0,012	0,071	-0,043	-0,018
<b>BDE-183</b>	0,169	-0,170	0,029	-0,183	0,954**	0,259	1	0,313	0,274	0,176	0,144	0,105	0,069	0,104
<b>BDE-196</b>	0,456*	-0,071	0,238	0,012	0,137	0,361	0,313	1	0,895**	0,932**	0,777**	0,744**	0,703**	0,711**
<b>BDE-197</b>	0,522**	-0,097	0,172	0,022	0,052	0,331	0,274	0,895**	1	0,813**	0,593**	0,495**	0,474*	0,491**
<b>BDE-203</b>	0,517**	0,084	0,234	0,115	0,010	0,310	0,176	0,932**	0,813**	1	0,806**	0,808**	0,711**	0,718**
<b>BDE-206</b>	0,459*	-0,058	0,534**	0,033	-0,009	0,012	0,144	0,777**	0,593**	0,806**	1	0,954**	0,951**	0,964**
<b>BDE-207</b>	0,396*	0,116	0,401*	0,049	-0,006	0,071	0,105	0,744**	0,495**	0,808**	0,954**	1	0,949**	0,947**
<b>BDE-209</b>	0,336	-0,078	0,501**	-0,004	-0,048	-0,043	0,069	0,703**	0,474*	0,711**	0,951**	0,949**	1	0,995**
<b>ΣPBDEs</b>	0,346	-0,068	0,570**	0,049	-0,014	-0,018	0,104	0,711**	0,491**	0,718**	0,964**	0,947**	0,995**	1

\*\* Mối tương quan có ý nghĩa ở mức 0,01

\* Mối tương quan có ý nghĩa ở mức 0,05

**Phụ lục 11.** Nồng độ BDE-209 và  $\Sigma$ PBDEs trong bụi trong nhà tại các địa điểm nghiên cứu khác nhau (ng/g)

Địa điểm nghiên cứu	BDE-209	$\Sigma$ PBDEs	TLTK
	GTTB/Trung vị Khoảng	GTTB/Trung vị Khoảng	
Việt Nam (n = 28)	154 29,0 - 361	187 39,5 – 460	Nghiên cứu này
Việt Nam, HN-Urban (n = 6)	160 23 - 200	230 40 – 270	(Tue et al., 2013) [167]
Trung Quốc (n = 28)	2050 333 -19300	2360 186 - 20,400	(He et al., 2017) [176]
Hàn Quốc (n = 111)	640 <LOQ-24000	830 24 - 32,000	(Lee et al., 2020) [125]
Nhật Bản (n = 10)	1284	1300 200 – 5100	(Mizouchi et al., 2015) [106]
Ả rập Saudi (n = 15)	275 25 - 1670	350 50 – 5300	(Ali et al., 2016) [51]
Úc (n = 24)	1100 290 - 13000	2000 400 – 13000	(McGrath et al, 2018) [177]
Cộng hòa Séc (n = 30)	139 16 - 788	163 18 – 797	(Venier et al., 2016) [110]
Tây Ban Nha (n = 21)	151	-	(de la Torre et al., 2020) [144]
Đức (n=20)	419 11 - 929	-	(Fromme et al., 2014) [133]
Na Uy (n = 48)	325	426	(Cequier et al. 2014) [73]
Anh (n = 45)	45000 160 - 370000	4850	(Tao et al., 2016) [112]
Canada (n = 35)	713 223 - 4860	1770 284-9610	(Venier et al., 2016) [110]
Mỹ (n = 30)	2220 75 - 7450	3650 122-9730	(Venier et al., 2016) [110]

n: số lượng mẫu phân tích

< LOQ: Dưới giới hạn định lượng

**Phụ lục 12.** Nồng độ các OPFRs trong các mẫu bụi trong nhà ở Hà Nội (ng/g)

<b>Mẫu</b>	<b>TnBP</b>	<b>TCEP</b>	<b>TCIPP</b>	<b>DBPP</b>	<b>TDCIPP</b>	<b>TPhP</b>	<b>TBOEP</b>	<b>EHDPP</b>	<b>TEHP</b>	<b>TOCP</b>	<b>TMCP</b>	<b>TPCP</b>
<b>N1</b>	64	111	3500	ND	683	457	1880	79,0	ND	110	78,0	ND
<b>N2</b>	152	111	3340	ND	1090	655	3240	72,0	100	348	ND	ND
<b>N3</b>	866	583	4670	ND	2020	1830	5920	410	ND	1230	ND	ND
<b>N4</b>	21,0	58,0	492	ND	270	194	97,0	51,0	33,0	77,0	ND	ND
<b>N5</b>	41,0	46,0	4280	54,0	ND	184	2510	35,0	ND	291	ND	ND
<b>N6</b>	7,00	35,0	3960	ND	ND	251	2160	408	421	230	ND	ND
<b>N7</b>	72,0	132	6700	ND	ND	387	2280	150	ND	229	ND	ND
<b>N8</b>	53,0	399	5120	ND	156	561	1680	146	165	185	ND	ND
<b>N9</b>	17,0	48,0	442	ND	370	219	310	31,0	33,0	97,0	ND	ND
<b>N10</b>	74,0	39,0	4450	ND	ND	324	2480	51,0	ND	151	ND	ND
<b>N11</b>	124	43,0	2420	ND	676	245	2400	93,0	ND	93,0	ND	ND
<b>N12</b>	24,0	59,0	930	ND	237	114	2590	34,0	74,0	42,0	ND	ND
<b>N13</b>	128	287	5320	ND	177	577	3390	84,0	135	31,0	72,0	ND
<b>N14</b>	19,0	51,0	4770	ND	ND	230	2090	84,0	80,0	108	ND	ND
<b>N15</b>	111	248	4480	ND	ND	525	3680	103	ND	ND	ND	ND
<b>N16</b>	12,0	38,0	3710	ND	ND	366	5590	37,0	ND	18,0	ND	ND
<b>N17</b>	39,0	75,0	3750	ND	1180	510	5270	147	ND	43,0	ND	ND
<b>N18</b>	16,0	57,0	3540	ND	ND	485	4820	234	215	162	ND	ND
<b>N19</b>	27,0	220	2750	ND	58,0	250	742	73,0	82,0	92,0	ND	ND
<b>N20</b>	23,0	85,0	1160	ND	ND	412	5390	77,0	49,0	32,0	ND	ND

ND: không phát hiện được

**Phụ lục 12.** Nồng độ các OPFRs trong các mẫu bụi trong nhà ở Hà Nội (ng/g) (tiếp)

<b>Mẫu</b>	<b>TnBP</b>	<b>TCEP</b>	<b>TCIPP</b>	<b>DBPP</b>	<b>TDCIPP</b>	<b>TPhP</b>	<b>TBOEP</b>	<b>EHDPP</b>	<b>TEHP</b>	<b>TOCP</b>	<b>TMCP</b>	<b>TPCP</b>
<b>N21</b>	71,0	82,0	2560	20,0	301	330	3660	220	213	118	ND	ND
<b>N22</b>	19,0	56,0	1460	5,00	294	338	1870	35,0	ND	143	ND	ND
<b>N23</b>	395	113	7340	ND	ND	810	5030	229	ND	83,0	ND	ND
<b>N24</b>	19,0	25,0	2080	14,0	213	420	1600	140	ND	73,0	ND	ND
<b>N25</b>	16,0	21,0	1730	12,0	177	350	118	117	ND	61,0	ND	ND
<b>N26</b>	ND	77,0	8870	ND	ND	504	4200	280	411	79,0	ND	ND
<b>N27</b>	ND	137	134	ND	206	272	3510	191	157	164	ND	ND
<b>N28</b>	16,0	521	6680	35,0	ND	688	305	442	ND	ND	ND	ND

ND: không phát hiện được

**Phụ lục 13.** So sánh nồng độ trung bình các OPFRs trong bụi trong nhà với các nghiên cứu khác trên thế giới (ng/g)

<b>Nghiên cứu</b>	<b>TCIPP</b>	<b>TDCIPP</b>	<b>TCEP</b>	<b>TBOEP</b>	<b>TPhP</b>	<b>EHDPP</b>	<b>TnBP</b>	<b>ΣOPFRs</b>	<b>TLTK</b>
Việt Nam (n = 12)	3640	290	134	2810	446	145	86,6	7850	Nghiên cứu này
Trung Quốc (n = 15)	520	54	92	141	101	443	-	1410	(Tang et al., 2020) [175]
Nepal (n = 18)	61,7		15,7	-	71,3	76,7		732	(Yadav và cs., 2017) [120]
Ả rập Saudi (n = 23)	1000	899	721	629	107	113	42	5310	(Li và cs. 2019) [66]
Hàn Quốc (n = 111)	1100		980	1000	1100	2600		7700	(Lee và cs. 2020) [125]
Nhật Bản (n = 14)	1630	1500	960	19400	199	77	79	29800	(Li và cs. 2019) [66]
Romani (n = 23)	745	81	105	712	203	47	84	4110	(Li và cs. 2019) [66]
Đức (n = 15)	5000		1300	4300	1200	-		14000	(Zhou và cs. 2017) [49]
Tây Ban Nha (n = 9)	3261	519	3255	-	1518	14.0	20.0	17231	(Esplugas và cs. 2021) [159]
Nauy (n = 10)	1997	397	435	8146	722	420	-	20500	(Xu và cs., 2016) [33]
Brazil (n = 20)	771	1370	230	15900	3900	150	12	26400	(Crisstale và cs., 2018) [70]
Mỹ (n = 8)	946	2470	285	20500	1630	262	59	30600	(Kim et al. 2019) [41]

n = số mẫu phân tích

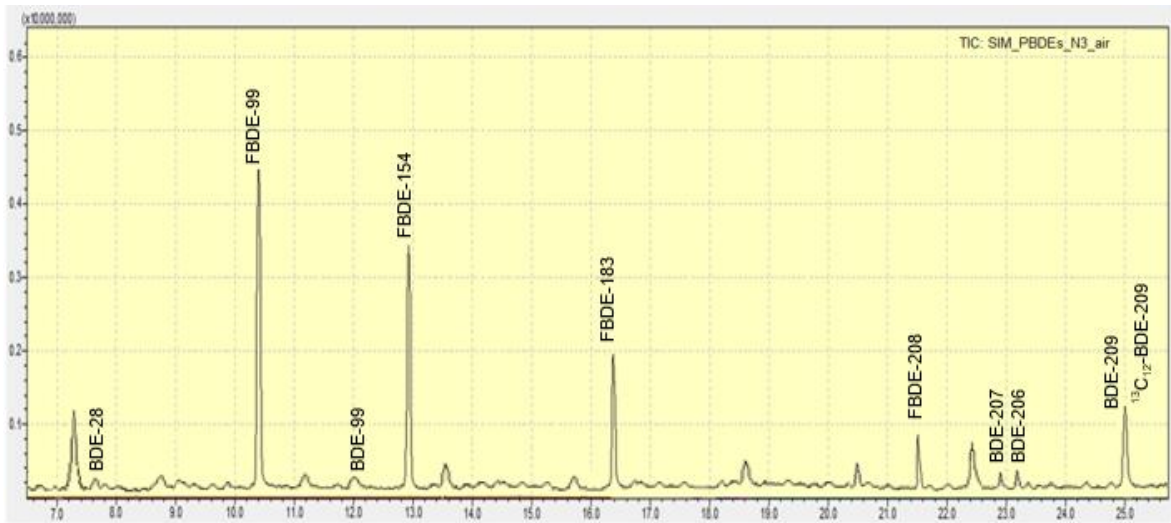
**Phụ lục 14.** Các phương trình và tham số được sử dụng để tính  $K_{p-g/p}$

Kí hiệu	Phương trình	Tài liệu tham khảo
$K_{p-cw}$	$K_{p-cw} = 3600 \times 10^{0.7 \times \log K_{ow} - 0.0722 \times MW^{2/3} - 5.252}$	Weschler và cs [172] Little và cs [173]
$K_{p-g/p}$	$K_{p-g/p} = 1 / \left[ \frac{2.6 + (MW^{0.5} \times K_{p-cw})}{0.026(RT/H) \times K_{p-cw}} + \frac{1}{V_{d(g/p)}} \right]$	
Kí hiệu	Thông số	Giá trị
MW	Khối lượng phân tử	Các giá trị MW, Log $K_{ow}$ , và H của PBDEs và OPFRs được trình bày trong bảng 1.1 và bảng 1.2
$K_{ow}$	Hệ số phân bố octanol/nước	
H	Hằng số Henry ( $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	
R	Hằng số khí lý tưởng	$8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
T	Nhiệt độ bề mặt da	305 K
$V_{d(g/p)}$	hệ số truyền khối ( $\text{m h}^{-1}$ )	$6 \text{ m h}^{-1}$ (PBDEs và OPFRs trong pha hơi)
$K_{p-g/p}$	hệ số thấm qua da ( $\text{m h}^{-1}$ )	0,11; 0,45; 1,14; 1,95; 1,94; 0,98; 4,84; 4,84 và 5,31 lần lượt cho BDE-28; BDE-47; BDE-99; BDE-100; BDE-153; BDE-154; BDE-206; BDE-207 và BDE-209 5,80; 0,01; 1,50; 3,19; 5,51; 0,77; 6,00; 0,16; 2,00 và 4,33 lần lượt cho TnBP; TCEP; TCIPP; DBPP; TDCIPP; TPhP; TBOEP; EHDPP; TOCP; and TMCP.

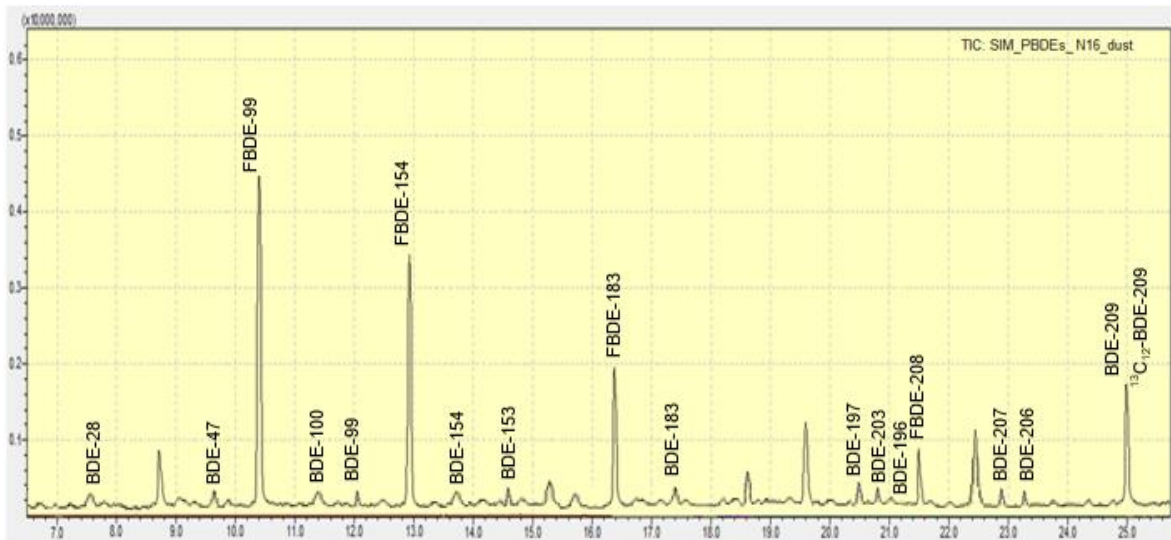
Giá trị R and T được tham khảo từ nghiên cứu của Cao và cs [178]

Giá trị  $V_{d(g)}$  được tham khảo từ nghiên cứu của Tao và cs [165]; Lao và cs [174]

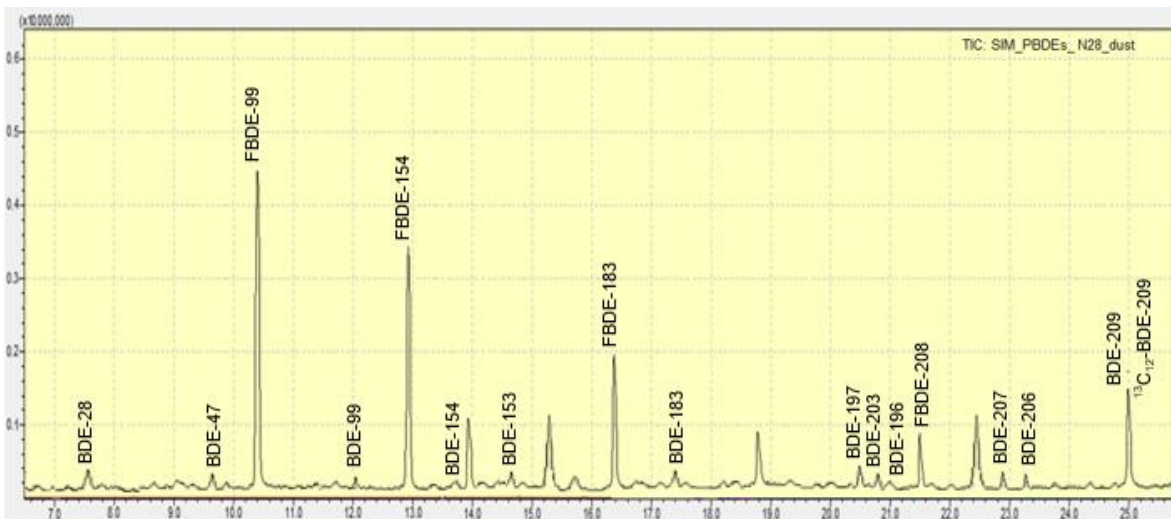
**Phụ lục 15.** Một số sắc đồ phân tích PBDEs trong mẫu bụi và không khí trong nhà



Sắc ký đồ phân tích PBDEs trong mẫu không khí trong nhà-N3



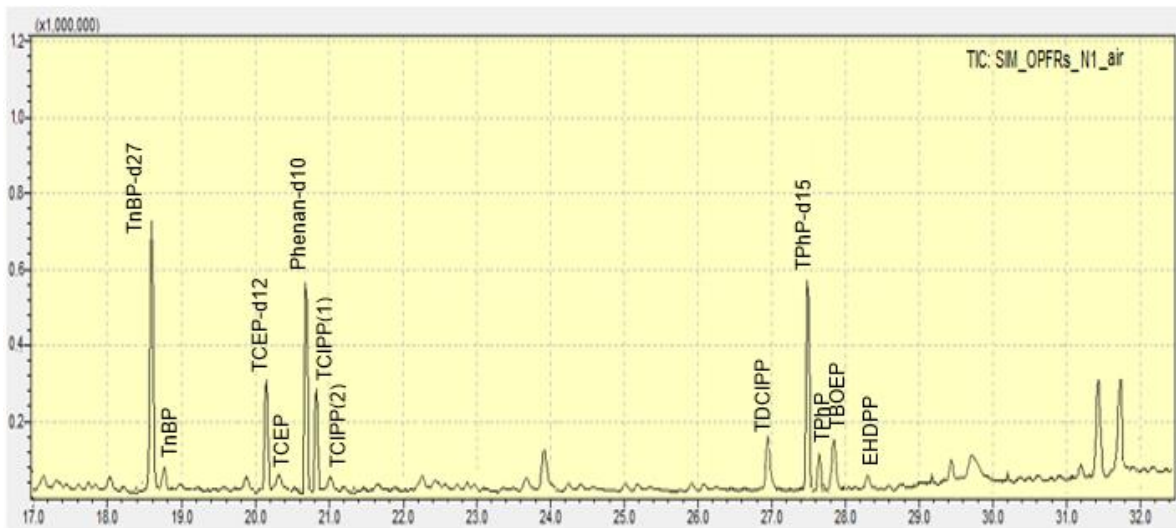
Sắc ký đồ phân tích PBDEs trong mẫu bụi trong nhà-N16



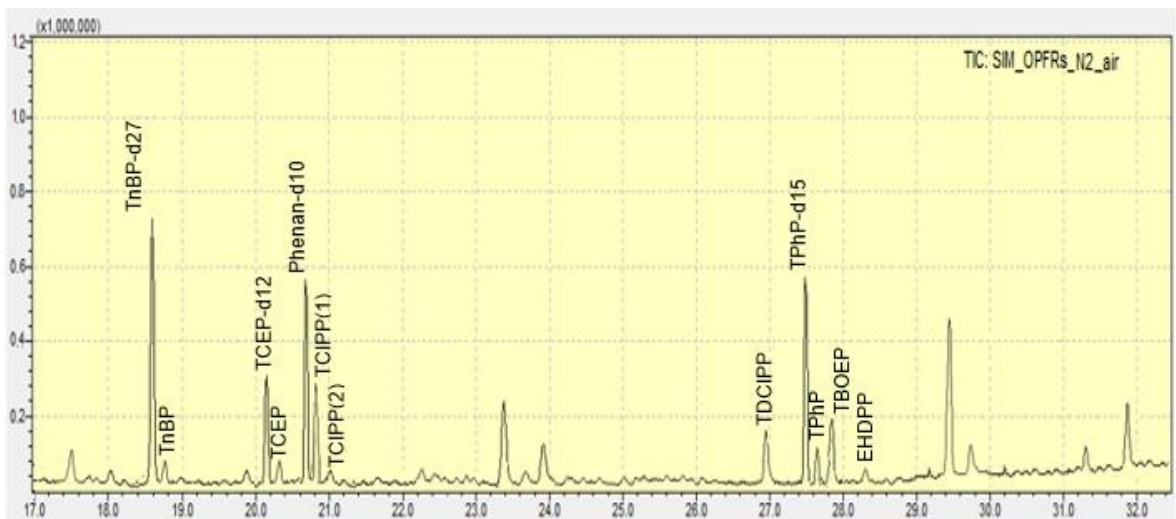
Sắc ký đồ phân tích PBDEs trong mẫu bụi trong nhà-N28



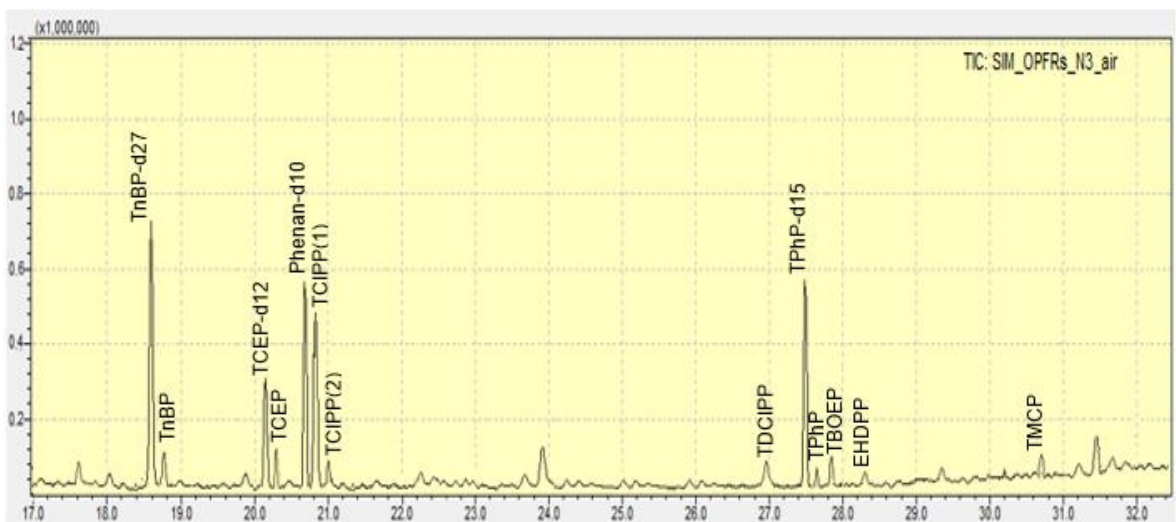
**Phụ lục 16.** Một số sắc đồ phân tích OPFRs trong mẫu bụi và không khí trong nhà



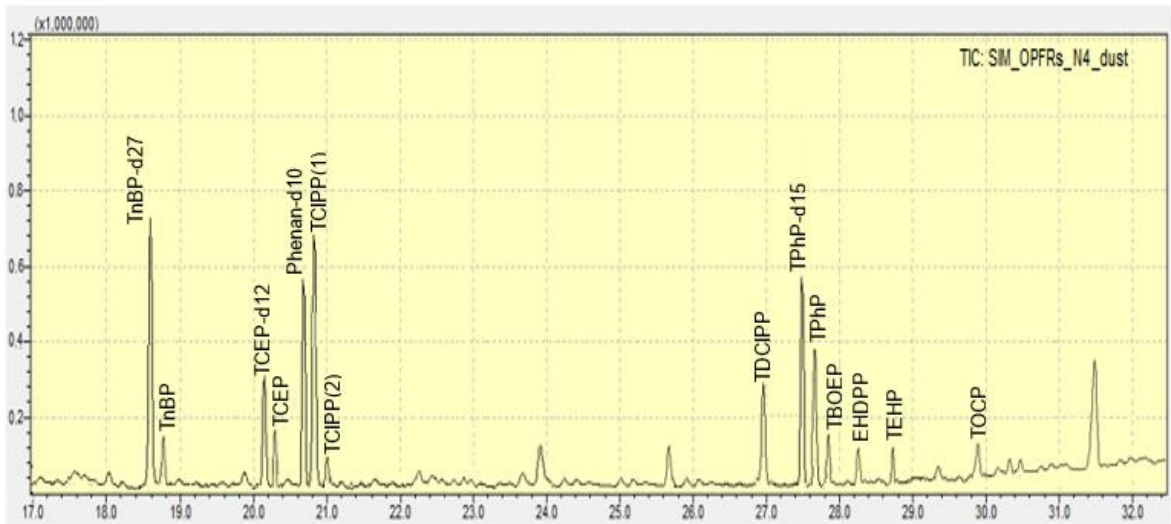
Sắc ký đồ phân tích OPFRs trong mẫu không khí trong nhà-N1



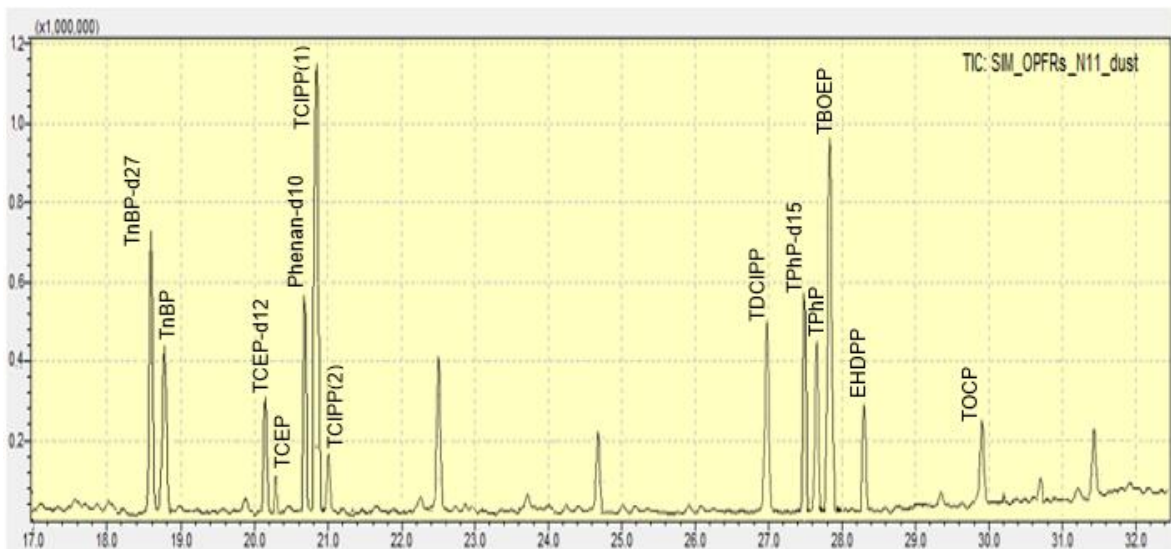
Sắc ký đồ phân tích OPFRs trong mẫu không khí trong nhà-N2



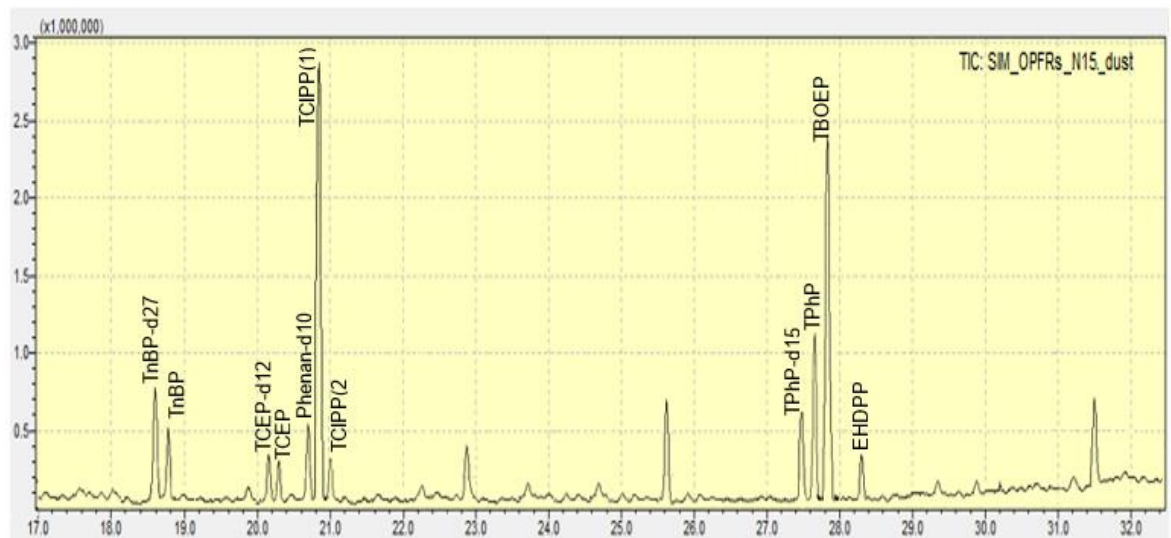
Sắc ký đồ phân tích OPFRs trong mẫu không khí trong nhà-N3



Sắc ký đồ phân tích OPFRs trong mẫu bụi trong nhà-N4



Sắc ký đồ phân tích OPFRs trong mẫu bụi trong nhà-N11



Sắc ký đồ phân tích OPFRs trong mẫu bụi trong nhà-N15

## Phụ lục 17. Các dụng cụ, thiết bị thu thập và xử lý mẫu



Mẫu bụi trước và sau khi xử lý sơ bộ



Hộp teflon

Màng lọc thạch anh



Ống PUF



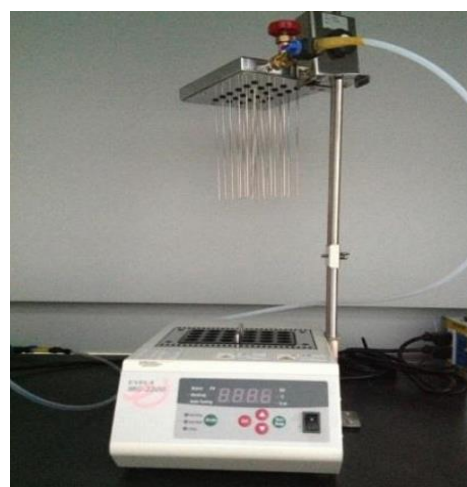
Dụng cụ và sơ đồ thu mẫu không khí



Thiết bị chiết tăng tốc dung môi (ASE)



Hệ chiết pha rắn (cột Florisil 500mg)



Bộ cô mẫu bằng dòng khí N<sub>2</sub>