

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



**Nguyễn Thu Uyên**

**NGHIÊN CỨU, PHÂN TÍCH MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ KHÓ  
PHÂN HỦY TỪ MẪU THỊT LỢN HUN KHÓI**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

*Hà Nội - 2024*

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



**Nguyễn Thu Uyên**

**NGHIÊN CỨU, PHÂN TÍCH MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ KHÓ  
PHÂN HỦY TỪ MẪU THỊT LỢN HUN KHỐI**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

**Ngành: Hóa hữu cơ**

**Mã số: 8 44 01 14**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

A handwritten signature in blue ink, consisting of a stylized 'J' followed by a long horizontal stroke that curves upwards at the end.

**PGS. TS. Nguyễn Tiến Đạt**

*Hà Nội - 2024*

## LỜI CAM ĐOAN

*Tôi xin cam đoan:*

Đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn của PGS. TS. Nguyễn Tiến Đạt. Các kết quả nghiên cứu hoàn toàn trung thực và chưa từng xuất hiện trong bất cứ một công bố nào khác. Toàn bộ các trích dẫn trong bản luận văn này đều có trích dẫn rõ ràng. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

*Hà Nội, ngày 11 tháng 11 năm 2024*

Tác giả



**Nguyễn Thu Uyên**

## LỜI CẢM ƠN

Luận văn này được thực hiện trong khuôn khổ của đề tài TĐDIOX.03/22-24 của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với sự hỗ trợ tận tình của toàn thể lãnh đạo và anh chị em trong Trung tâm Nghiên cứu Nông Dược, thuộc Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao.

Trước hết, tôi xin chân thành cảm ơn Học viện Khoa học và Công nghệ đã tạo những điều kiện tốt nhất trong suốt quá trình học tập và để tôi có thể hoàn thành đề tài này.

Tôi xin dành lời cảm ơn sâu sắc đến PGS. TS. Nguyễn Tiến Đạt, người thầy, người lãnh đạo đã luôn tin tưởng, hết lòng chỉ bảo và tạo điều kiện cho tôi trong suốt quá trình làm việc và hoàn thành luận văn thạc sĩ. Xin chân thành cảm ơn anh chị em đồng nghiệp trong Trung tâm Nghiên cứu Nông Dược và Phòng Thí nghiệm trọng điểm nghiên cứu về Dioxin đã giúp đỡ tôi trong quá trình thực nghiệm.

Cảm ơn gia đình đã luôn yêu thương, bao dung cho những béc đong của con, luôn đồng hành và ủng hộ con trong suốt chặng đường vừa qua. Cảm ơn Quỳnh đã tin tưởng tôi hơn chính bản thân mình. Cảm ơn Nguyên, người luôn lắng nghe, ủng hộ tôi theo đuổi con đường này và luôn bên cạnh tôi những lúc tôi khó khăn nhất. Cảm ơn Sơn và Quân đã luôn kiên nhẫn giảng giải cho tôi từng chút một về thông kê và lập trình. Cảm ơn anh Giang đã dìu dắt em từ những ngày đầu tiên, cho em những lời khuyên về chuyên môn và cả cuộc sống. Và không thể thiếu được, xin cảm ơn những người thầy, người bạn, người đồng nghiệp đã động viên và cho tôi những bài học quý báu trên con đường khoa học của mình.

Xin được tri ân tất cả!

*Hà Nội, ngày 11 tháng 11 năm 2024*

Tác giả



**Nguyễn Thu Uyên**

## MỤC LỤC

<b>DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT .....</b>	<b>I</b>
<b>DANH MỤC CÁC BẢNG .....</b>	<b>III</b>
<b>DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ .....</b>	<b>IV</b>
<b>MỞ ĐẦU .....</b>	<b>1</b>
<b>CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU .....</b>	<b>3</b>
1.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới .....	3
1.1.1. Các hợp chất hữu cơ khó phân hủy .....	3
1.1.2. Tổng quan phương pháp phân tích POP trên nền mẫu thực phẩm .....	7
1.1.3. Phương pháp xử lý số liệu .....	11
1.2. Tình hình nghiên cứu ở Việt Nam .....	12
1.2.1. PAH .....	12
1.2.2. PCB .....	14
1.2.3. PCDD/F .....	14
<b>CHƯƠNG 2: ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....</b>	<b>17</b>
2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu .....	17
2.2. Phương pháp nghiên cứu .....	17
2.2.1. Phương pháp tổng quan tài liệu .....	17
2.2.2. Phương pháp thực nghiệm .....	17
2.3. Thực nghiệm .....	17
2.2.1. Hóa chất .....	17
2.2.2. Dụng cụ - thiết bị .....	19
2.2.3. Chuẩn bị hóa chất .....	20
2.2.4. Chuẩn bị mẫu phân tích .....	20
2.2.5. Xử lý mẫu .....	21
2.2.6. Phân tích PAH và PCB trong các mẫu thịt lợn hun khói .....	22
2.2.7. Phân tích hàm lượng PCDD/F trong các mẫu thịt lợn hun khói .....	24
<b>CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....</b>	<b>26</b>
3.1. Đánh giá hàm lượng PAH có trong mẫu thịt lợn hun khói .....	26
3.1.1. Hàm lượng PAH .....	26
3.1.2. Kết quả phân tích số liệu bằng các kỹ thuật thống kê đa biến .....	30
3.2. Đánh giá hàm lượng PCB có trong mẫu thịt lợn hun khói .....	34
3.2.1. Hàm lượng PCB .....	34

3.2.2. Kết quả phân tích số liệu bằng các kỹ thuật thống kê đa biến.....	40
3.3. Đánh giá hàm lượng PCDD/F có trong mẫu thịt lợn hun khói .....	43
3.4. Thảo luận.....	49
<b>KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ .....</b>	<b>52</b>
Kết luận .....	52
Kiến nghị.....	52
<b>DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>54</b>
<b>PHỤ LỤC .....</b>	<b>66</b>

**DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT**

<b>Kí hiệu</b>	<b>Tiếng Anh</b>	<b>Tiếng Việt</b>
AHR	Aryl hydrocarbon receptor	Thụ thể aryl hydrocarbon
ASE	Accelerated solvent extraction	Thiết bị chiết nhanh
CE	Collision energy	Năng lượng va chạm
CRM	Certificated reference material	Mẫu chuẩn đối chứng
DDT	Dichlorodiphenyltrichloroethane	dichlorodiphenyltrichloroethane
DRC	Dioxin-related compound	Các hợp chất tương tự dioxin
GC-EI-MS/MS	Gas chromatography electron impact ionization tandem mass spectrometry	Sắc kí khí ion hóa điện tử khối phổ hai lần
GC-HRMS	Gas chromatography-high resolution mass spectrometry	Sắc kí khí khối phổ phân giải cao
GC-MS	Gas chromatography-mass spectrometry	Sắc kí khí ghép nối detector khối phổ
HCA	Hierarchical clustering analysis	Kĩ thuật phân cụm thứ bậc
IS	Internal standard	Chất nội chuẩn
MQL	Method quantification limit	Giới hạn định lượng của phương pháp
MDL	Method detection limit	Giới hạn phát hiện của phương pháp
OCP	Organochlorine pesticide	Thuốc trừ sâu organochlorine
P/N	Part number	Số lô
PAH	Polyaromatic hydrocarbon	Hydrocarbon thơm đa vòng
PBDE	polybrominated diphenyl ether	polybrominated diphenyl ether
PC	Principal component	Thành phần chính
PCA	Principal component analysis	Kĩ thuật phân tích thành phần chính
PCB	Polychlorinated biphenyl	Polychlorinated biphenyl
PCDD/F	Polychlorinated dioxins and furan	Dioxin và dioxin furan
PFO	Perfluorooctanesulfonate	perfluorooctanesulfonate

## II

POP	Persistent organic pollutant	Hợp chất hữu cơ khó phân hủy
PSA	primary secondary amine	Amin bậc một và bậc 2
QuEChERS	Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe	Nhanh chóng, dễ dàng, rẻ, hiệu quả và an toàn
rpm	Revolutions per minute	Vòng trên phút
S/N	Ration of signal to noise	Tỉ lệ tín hiệu trên nhiễu nền
SHIME	Simulator of the Human Intestinal Microbial Ecosystem	Mô hình hệ vi sinh vật đường ruột mô phỏng
SIM	Selected ion monitoring	Chế độ giám sát ion chọn lọc
SPE	Solid phase extraction	Chiết pha rắn
SRM	Multiple reaction monitoring	Chế độ giám sát phản ứng chọn lọc
TDI	Tolerable Daily Intake	Lượng chất gây ô nhiễm tối đa có thể ăn trong ngày
TEF	Toxic equivalency factor	Hệ số độc tương đương
TEQ	Toxic equivalency	Độ độc tương đương
US EPA	United States Environment Protection Agency	Cục Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ
WHO	World Health Organization	Tổ chức Y tế thế giới



## DANH MỤC CÁC BẢNG

<b>Bảng 2.1.</b> Kí hiệu và tên các PAH được định lượng trong nghiên cứu .....	18
<b>Bảng 2.2.</b> Thông tin 26 mẫu thịt lợn hun khói.....	21
<b>Bảng 2.3:</b> Thông tin về quá trình chiết trên thiết bị chiết nhanh E-916 .....	22
<b>Bảng 3.1.</b> Hàm lượng các PAH được định lượng trong các mẫu thịt lợn hun khói (ppb) .....	27
<b>Bảng 3.2:</b> Thông tin định lượng 17 PAH và các chất chuẩn đồng vị đánh dấu .	28
<b>Bảng 3.3:</b> Thông tin định lượng của 28 PCB và các chất chuẩn đồng vị đánh dấu .....	36
<b>Bảng 3.4.</b> Hàm lượng các PCB được định lượng trong các mẫu thịt lợn hun khói (ppb) .....	38
<b>Bảng 3.5.</b> Hàm lượng các PCB được định lượng trong các mẫu thịt lợn hun khói (ppb) (tiếp).....	39
<b>Bảng 3.6.</b> Hàm lượng các PCDD/Fs được định lượng trong các mẫu thịt lợn hun khói (ppt) .....	44
<b>Bảng 3.7:</b> Thông tin định lượng của 17 PCDD/F và các chất chuẩn đồng vị đánh dấu .....	45
<b>Bảng S1:</b> Phương trình đường chuẩn, MDL và MQL của các PAH.....	66
<b>Bảng S2:</b> Phương trình đường chuẩn, MDL và MQL của các PCB .....	67
<b>Bảng S3:</b> Phương trình đường chuẩn, MDL và MQL của các PCDD/F.....	68
<b>Bảng S4:</b> Giá trị TEF của các PCDD/F và một số PCB theo công bố của WHO (2022) [34].....	69

## DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

<b>Hình 1.1.</b> Các con đường phơi nhiễm PAH ở thực phẩm .....	5
<b>Hình 1.2.</b> Cấu trúc hóa học chung của các hợp chất dioxin và tương tự dioxin ..	6
<b>Hình 3.1.</b> 17 PAH được định lượng trong nghiên cứu .....	26
<b>Hình 3.2.</b> Biểu đồ hộp về tổng hàm lượng PAH trong các nhóm mẫu .....	29
<b>Hình 3.3.</b> Biểu đồ cây của các mẫu thịt lợn hun khói dựa trên hàm lượng PAH được định lượng .....	30
<b>Hình 3.4.</b> Biểu đồ sụt giảm phương sai của các thành phần chính biểu diễn hàm lượng PAH trong các mẫu thịt lợn hun khói .....	31
<b>Hình 3.5.</b> Biểu đồ kép PCA (PC1-PC2) của các mẫu thịt lợn hun khói do hàm lượng các PAH trong các mẫu thịt lợn hun khói.....	32
<b>Hình 3.6.</b> Biểu đồ kép PCA (PC1-PC3) của các mẫu thịt lợn hun khói do hàm lượng các PAH trong các mẫu thịt lợn hun khói.....	33
<b>Hình 3.7.</b> Cấu trúc của 28 PCB được định lượng.....	35
<b>Hình 3.8.</b> Biểu đồ hộp về tổng hàm lượng PCB trong các nhóm mẫu.....	37
<b>Hình 3.9.</b> Biểu đồ cây của các mẫu thịt lợn hun khói dựa trên hàm lượng PCB được định lượng .....	40
<b>Hình 3.10.</b> Biểu đồ sụt giảm phương sai của các thành phần chính biểu diễn hàm lượng PCB được định lượng .....	41
<b>Hình 3.11.</b> Biểu đồ kép PCA (PC1-PC2) của các mẫu thịt lợn hun khói do hàm lượng các PCB được định lượng.....	42
<b>Hình 3.12.</b> Giá trị TEQ của từng nhóm mẫu do hàm lượng PCB .....	43
<b>Hình 3.13.</b> Cấu trúc của 17 PCDD/F được định lượng .....	43
<b>Hình 3.14.</b> Tổng hàm lượng PCDD/F trong các nhóm mẫu .....	47
<b>Hình 3.15.</b> Giá trị TEQ của từng nhóm mẫu do hàm lượng PCDD/F.....	48

## MỞ ĐẦU

### 1. Lí do chọn đề tài

Hun khói là một trong những phương pháp bảo quản thực phẩm lâu đời và vẫn tiếp tục được sử dụng đến hiện nay. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng, các hợp chất sinh ra từ quá trình hun khói thể hiện nhiều hoạt tính sinh học đáng chú ý như hoạt tính chống oxy hóa, chống nấm mốc và ức chế sản sinh vi sinh vật trong thực phẩm. Ngoài ra, hun khói cũng là một phương pháp làm tăng các yếu tố cảm quan cho các món ăn, như cải thiện hình thức của món ăn thông qua các phản ứng giữa amino acid trong thịt với các hợp chất carbonyl từ các quá trình chuyển hóa nhiệt của carbohydrate và tạo ra mùi vị đặc trưng cho các món hun khói. Thêm vào đó, các quá trình chế biến nhiệt như chiên, nướng, hun khói hay các quá trình chế biến khác góp phần làm giảm hàm lượng thuốc trừ sâu có trong thực phẩm do các phương pháp chế biến nhiệt kể trên đều làm giảm lượng mỡ có trong thực phẩm, theo đó, hàm lượng thuốc trừ sâu trong các món ăn từ thịt giảm đáng kể do được giải phóng cùng với mỡ trong khi chế biến.

Tuy nhiên, hun khói cũng được coi là một trong những nguồn gây ô nhiễm đáng kể cho thực phẩm do lượng lớn các chất có khả năng gây ung thư hay đột biến gen sinh ra từ quá trình chế biến thực phẩm này đặc biệt là PAH (polyaromatic hydrocarbon). Trên thực tế, ở một số vùng của nước ta, nguyên liệu hun khói rất đa dạng và được tận dụng từ nhiều nguồn như: phế phẩm nông nghiệp, hay các loại mùn cưa công nghiệp có lẫn sơn, chất bảo quản, chất chống nấm mốc, thậm chí một số loại vật liệu polymer có lẫn trong mùn cưa như polyethylene, polystyrene... Quá trình đốt cháy không hoàn toàn các hợp chất này có thể sinh ra lượng lớn các hợp chất hữu cơ khó phân hủy (POP) như PAH, PCB (polychlorinated biphenyl) và PCDD/F (polychlorinated dioxin and furan)... chuyển hóa vào thức ăn và tích lũy trong cơ thể sống nhờ quá trình hấp thụ thức ăn. Thêm vào đó, POP còn có thể gây ra các tác động xấu đến gan, quá trình sinh sản và phát triển, hành vi, thần kinh, nội tiết, tim mạch và miễn dịch, gây ra những vấn đề nghiêm trọng về sức khỏe, làm tăng nguy cơ mắc các bệnh ung thư và có khả năng di truyền từ thế hệ này đến thế hệ khác ngay ở liều lượng rất nhỏ ở mức độ vết (ppb) hoặc siêu vết (ppt) và có thể gây ra tác động nghiêm trọng đến môi trường.

Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu trước đây tập trung vào việc nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện của quá trình hun khói, như thời gian, nhiệt độ, loại mùn cưa hun khói, bọc hay không bọc... đến hàm lượng của từng các nhóm riêng lẻ. Thêm vào đó, các nghiên cứu về PCDD/F ở Việt Nam chủ yếu tập trung vào hàm lượng trong các nền mẫu môi trường hoặc trên các nền mẫu sinh

phẩm ở những nơi được xác định là phơi nhiễm mà ít có những nghiên cứu về nguy cơ phơi nhiễm các hợp chất này trên nền mẫu thực phẩm do các phương pháp chế biến truyền thống như nướng, hun khói hay sấy khô. Điều này làm hạn chế bức tranh tổng quát về khả năng phơi nhiễm cũng như tác động trực tiếp hoặc gián tiếp của nó đến sức khỏe con người và môi trường sống. Vì vậy, đề tài “*Nghiên cứu, phân tích một số hợp chất hữu cơ khó phân hủy từ mẫu thịt lợn hun khói*” được chọn để tiến hành nghiên cứu.

## **2. Mục tiêu nghiên cứu**

- Xác định hàm lượng một số hợp chất PAH, PCB và PCDD trong các mẫu thịt lợn được hun khói bằng các nguyên liệu đốt khác nhau.
- Xác định ảnh hưởng của nguyên liệu đốt đến hàm lượng một số POP trong các mẫu thịt lợn hun khói.
- Xác định thành phần đặc trưng của từng nhóm mẫu bằng các kỹ thuật phân tích thống kê đa biến như HCA (kỹ thuật phân cụm thứ bậc) và PCA (kỹ thuật phân tích thành phần chính) được sử dụng để.

## **3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu**

- Đối tượng nghiên cứu: hàm lượng 17 PAH, 28 PCB và 17 PCDD/F
- Phạm vi nghiên cứu: Mẫu thịt lợn được hun khói bằng các nguyên liệu khác nhau: mùn cưa, mùn cưa lẫn polyethylene, polystyrene và củi tạp.

## **4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài**

Kết quả của nghiên cứu cũng góp phần đánh giá nguy cơ đối với sức khỏe môi trường, từ đó có những khuyến nghị cho người dân về việc lựa chọn nguyên liệu cũng như phương pháp chế biến nhằm đảm bảo sức khỏe cho người tiêu dùng.

## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

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

Hun khói là một trong những phương pháp chế biến thực phẩm truyền thống đồng thời đây cũng là phương pháp kéo dài thời gian sử dụng của thực phẩm bằng cách giảm độ ẩm và ngăn chặn sự phát triển của vi sinh vật [1]. Phương pháp này còn giúp cải thiện các đặc tính cảm quan của thực phẩm như hương vị, mùi thơm và hình thức bên ngoài [2]. Trong quá trình hun khói, thực phẩm được làm chín bằng cách cho tiếp xúc trực tiếp hoặc gián tiếp với khói từ quá trình đốt cháy của các loại nhiên liệu, như mùn cưa, than củi, mùn cưa, bã mía, lõi ngô, vỏ dừa... Theo Toth và cộng sự, khói là một hỗn hợp gồm khoảng 380 hợp chất khác nhau chưa làm các nhóm chất như phenol, aldehyde, ketone, acid hữu cơ, rượu, ester, hydrocarbon và các hợp chất dị vòng khác [3]. Trong số đó, các hợp chất phenolic, carbonyl, dẫn xuất furan, acid hữu cơ và ester được chứng minh về những tác động đến chất lượng cảm quan mà còn hỗ trợ cải thiện thời hạn sử dụng của sản phẩm nhờ khả năng ức chế sự phát triển của vi khuẩn gây hư hỏng [4-6].

Tuy nhiên, tại Việt Nam, các loại nhiên liệu dùng để hun khói có thể bao gồm củi tạp, và có nguy cơ lẫn các thành phần như nhựa, nilon, sơn, chất bảo quản và chống nấm mốc. Việc đốt cháy không hoàn toàn những nguyên liệu này có thể tạo ra các hợp chất hữu cơ khó phân hủy (POP), bao gồm dioxin và dioxin furan (PCDD/F), polychlorinated biphenyl (PCB), hợp chất hữu cơ đa vòng thơm (PAH)... Các hợp chất này có thể xâm nhập vào thực phẩm và tích lũy trong cơ thể sinh vật khi tiêu thụ [7]. Hơn nữa, những đặc tính của POP như độ phân cực thấp và khả năng hòa tan trong dung môi hữu cơ, đặc biệt là dầu mỡ, các hợp chất này dễ dàng tích lũy trong thực phẩm và cơ thể sinh vật.

Vì vậy việc phơi nhiễm với các hợp chất này gây ra nguy cơ lớn không chỉ cho sức khỏe con người mà còn gây nguy hại cho môi trường ngay cả khi tiếp xúc ở liều thấp. Ở người, các hợp chất này gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến hệ hô hấp, miễn dịch, sinh sản và có thể di truyền qua nhiều thế hệ. Vì những lý do này, các hợp chất hữu cơ khó phân hủy là mối đe dọa nghiêm trọng đối với sức khỏe và cần phải được loại bỏ theo công ước Stockholm [8].

#### 1.1.1. Các hợp chất hữu cơ khó phân hủy

Theo Công ước Stockholm [8], POP sở hữu các đặc điểm chính như sau: tồn tại lâu trong tự nhiên, có khả năng phát tán rộng rãi nhờ các quá trình trình tự nhiên trong đất, nước và đặc biệt trong không khí, tích lũy trong cơ thể sinh vật sống và độc tính cao đối với người và động vật.

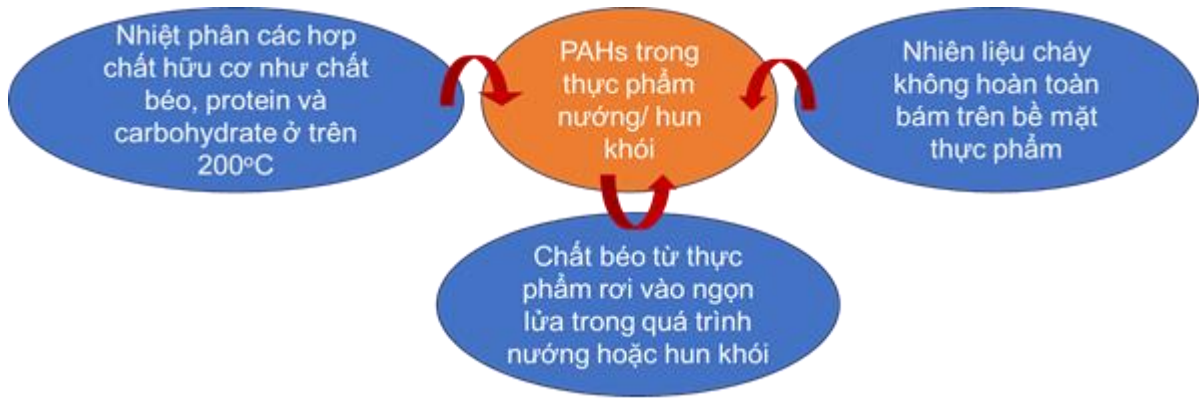
Dựa vào nguồn phát thải, POP được chia thành 3 nhóm hợp chất chính [8, 9]: (1) Các hợp chất có nguồn gốc từ thuốc trừ sâu, đặc biệt là các loại thuốc trừ sâu organochlorine (organochlorine pesticide - OCP) như dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) và các sản phẩm chuyển hóa của nó. (2) Các loại hóa chất công nghiệp và kỹ thuật: polychlorinated biphenyl (PCB), polybrominated diphenyl ether (PBDE) và perfluorooctanesulfonate (PFOS). (3) Phụ phẩm của các quá trình sản xuất công nghiệp, bao gồm: polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin và polychlorinated dibenzofuran (PCDD/F) và các hợp chất hữu cơ đa vòng thơm (PAH).

Ban đầu, PAH không được xếp vào liệt kê vào danh mục POP do khả năng chuyển hóa hiệu quả liên tục và do đó, ngăn chặn được sự tích lũy lâu dài ở cơ thể sống và ở môi trường [10, 11]. Tuy nhiên, do một số các đặc tính tương tự như POP (khả năng gây độc cao, tính ưa mỡ) và được giải phóng liên tục vào môi trường, PAH thường coi là POP theo Nghị định thư Aarhus [12]. PAH cũng đã được bổ sung vào danh sách các POP cần loại bỏ theo Công ước Stockholm từ năm 2001 [8].

#### ***a. Các hợp chất hydrocarbon thơm đa vòng (PAH)***

Hydrocarbon thơm đa vòng (polycyclic aromatic hydrocarbon- PAH) là một nhóm các hợp chất hữu cơ có cấu tạo bao gồm các vòng thơm không chứa các dị tố hay các nhóm thế. Chúng có thể gồm hai hay nhiều vòng thơm gắn với nhau tạo thành các hợp chất hữu cơ bền, độ độc cao, ít tan trong nước nhưng tan nhiều trong các dung môi hữu cơ phân cực có độ phân cực thấp [13]. PAH được tạo ra từ quá trình đốt cháy không hoàn toàn các chất hữu cơ, đặc biệt trong các phương pháp chế biến thực phẩm như hun khói, nướng hoặc rang cá và thịt [13-15]. Một số nghiên cứu cho rằng chất béo rơi vào ngọn lửa trong quá trình nướng là nguyên nhân của sự hình thành và phơi nhiễm PAH trong thực phẩm do quá trình chế biến [16, 17]. Ngoài ra, thành phần và hàm lượng PAH phụ thuộc vào loại nhiên liệu, phương pháp xông khói, mức độ tiếp xúc và nhiệt độ cháy [6, 16, 18]. Các nghiên cứu trước đây cho thấy hun khói hoặc nướng truyền thống là tác nhân quan trọng tạo ra lượng PAH lớn trong thịt và cá [19-21].

Con người có thể tiếp xúc với PAH theo ba con đường: hô hấp, tiếp xúc qua da và tiêu thụ thực phẩm bị nhiễm PAH nhưng chủ yếu là qua đường ăn uống [13, 22]. Thực phẩm có thể bị nhiễm PAH do các yếu tố môi trường như khí thải từ động cơ, cháy rừng, hoặc qua các phương pháp chế biến thực phẩm như sấy khô, hun khói, nướng. Mặc dù cơ thể có khả năng chuyển hóa và đào thải PAH, nhưng việc tiêu thụ nhiều và liên tục thực phẩm nhiễm loại hợp chất này có thể gây ra các mối quan ngại sâu sắc cho sức khỏe con người.



**Hình 1.1.** Các con đường phơi nhiễm PAH ở thực phẩm

PAH là chất gây độc gen, gây ung thư và gây đột biến. Trong số các PAH, bốn hợp chất được quan tâm nhiều nhất do thường xuyên xuất hiện trong thực phẩm và có độc tính cao là benzo[a]anthracene (PAH 9), chrysene (PAH 10), benzo[b]fluoranthene (PAH 11), và benzo[a]pyrene (PAH 14) [13]. Theo Carpenter và cộng sự, PAH được chuyển hóa trong gan bởi enzyme cytochrome P450 (đặc biệt là CYP1A1) thành các hợp chất có tên là epoxide. Những epoxide này có khả năng liên kết với các đại phân tử sinh học như protein và nucleic acid và gây ra các tác động xấu đến cơ thể [13]. Trước khi đến gan, PAH tiếp xúc với hệ vi sinh vật có vai trò chuyển hóa trong đường ruột. Van de Wiele và cộng sự đã nghiên cứu quá trình chuyển hóa sinh học của PAH trong ruột người thông qua mô hình hệ vi sinh vật đường ruột mô phỏng (SHIME) [23]. Kết quả cho thấy PAH có thể được chuyển hóa thành hợp chất chuyển hóa estrogen trong quá trình tiêu hóa ở ruột già, trong khi quá trình tiêu hóa ở dạ dày và ruột non không tạo ra bất kỳ chất chuyển hóa estrogen nào. Hơn nữa, khi hệ vi sinh vật ở ruột kết bị ức chế, hoạt tính estrogen của PAH cũng biến mất, chứng tỏ hệ vi sinh vật ở đại tràng có vai trò quan trọng trong việc kích hoạt sinh học các PAH và tạo ra các chất có tác động estrogen [23].

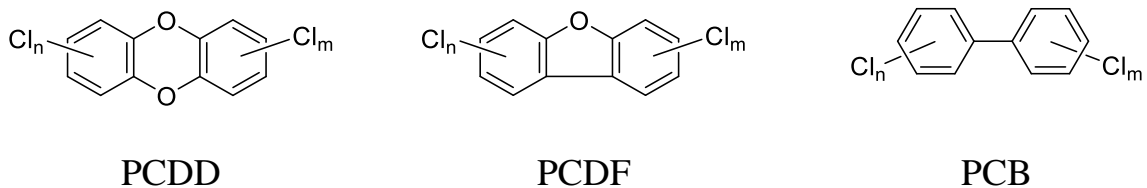
Trong số các hợp chất PAH, benzo[a]pyrene (PAH 14) được sử dụng phổ biến nhất cho các nghiên cứu về độc tính *in vivo*. Khi chuột cái được cho dùng liều PAH 14 lớn hơn 10 mg/kg trọng lượng cơ thể mỗi ngày, khả năng sinh sản của thế hệ con bị suy giảm rõ rệt. Các nghiên cứu về khả năng gây ung thư của PAH 14 cho thấy rằng nhiều loại ung thư có thể phát triển tùy thuộc vào con đường tiếp xúc. Chẳng hạn, phơi nhiễm qua da có thể gây ra khối u trên da, còn phơi nhiễm qua đường uống có thể gây khối u ở dạ dày. Khi các động vật thí nghiệm tiếp xúc với PAH 14 qua đường miệng, các khối u ở đường tiêu hóa, gan, và phổi đã được ghi nhận [13, 22]. Trong một thí nghiệm khác, khi Culp và cộng sự cho chuột cái ăn ở chế độ ăn có chứa PAH 14 với các nồng độ khác nhau trong vòng 2 năm, các khối u nhú và ung thư biểu mô đã xuất hiện ở dạ

dày, thực quản, và lưỡi [24]. Một số tác giả cũng nghiên cứu liên kết giữa ung thư đại trực tràng với việc tiêu thụ thịt và một số trong số họ đã phát hiện ra bệnh ung thư đại trực tràng có liên quan đến liều lượng PAH 14 tiêu thụ [25-27]. Sinha và cộng sự (2005) báo cáo rằng nguy cơ mắc u tuyến đại trực tràng gia tăng khi lượng PAH 14 tiêu thụ từ thịt và các nguồn thực phẩm khác tăng lên [27].

### **b. Polychlorinated biphenyl (PCB)**

Polychlorinated biphenyl được coi là một nhóm hợp chất thuộc nhóm DRC cùng với PCDD và PCDF.

Dioxin và các hợp chất tương tự dioxin (dioxin related compound – DRC) là một trong những chất hữu cơ độc hại và khó phân hủy nhất. Chúng chủ yếu được thải vào khí quyển dưới dạng phụ phẩm của quá trình đốt cháy không hoàn toàn và các hoạt động công nghiệp khác nhau chẳng hạn như đốt chất thải rắn đô thị và y tế, đốt cháy nhiên liệu ở các nhà máy nhiệt điện, tẩy trắng bằng chlorine, cũng như từ các quá trình tự nhiên như cháy rừng [28]. Ngoài ra, những hợp chất này cũng xuất trong một số loại thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ và thuốc diệt nấm [29].



**Hình 1.2.** Cấu trúc hóa học chung của các hợp chất dioxin và tương tự dioxin

PCB có tới hơn 200 dẫn xuất, tùy thuộc vào số lượng nguyên tử chlorine và vị trí thay thế của chúng trong cấu trúc hóa học. PCB được chia thành ba nhóm chính: *ortho*-PCB, *mono-ortho* PCB và *non-ortho*-PCB. Trong đó, *ortho*-PCB được đặc trưng bởi hai nguyên tử clo ở vị trí *ortho* còn *mono-ortho* PCB (tức là PCB 105, PCB 114, PCB 118, PCB 123, PCB 156, PCB 157, PCB 167 và PCB 189) được đặc trưng bởi một nguyên tử chlorine trong vị trí *ortho*. Trong cấu trúc hóa học của *non-ortho* PCB (PCB 77, PCB 81, PCB 126 và PCB 169), các nguyên tử H ở vị trí *ortho* không bị thay thế bởi các nguyên tử chlorine. Do cấu trúc đồng phẳng, *ortho* và *non-ortho* PCB có độc tính cao hơn vì khả năng tạo liên kết với thụ thể AhR cao hơn [30]. Đặc biệt, PCB 77 có khả năng tạo liên kết với thụ thể AhR và kích hoạt biểu hiện các gen liên quan đến chuyển hóa tương tự như TCDD [31]. Ngoài ra, PCB được biết đến là chất gây rối loạn nội tiết, làm thay đổi chức năng tuyến giáp và ảnh hưởng đến khả năng sinh sản ở nam và nữ, đồng thời thúc đẩy ung thư và tăng cường tác của các tác



nhân gây ung thư khác [32]. Vì vậy, việc tiếp xúc với PCB trong thời gian dài dẫn đến suy giảm hệ thống miễn dịch và tăng nguy cơ phát triển bệnh tật.

### ***c. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin (PCDD), polychlorinated dibenzofuran (PCDF)***

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin (PCDD - gọi tắt là dioxin), polychlorinated dibenzofuran (PCDF hay còn gọi là dioxin-furan) là hai trong số ba nhóm hợp chất thuộc nhóm DRC (dioxin và các hợp chất tương tự dioxin).

Điểm giống nhau trong cấu trúc của PCDD và PCDF là đều gồm hai vòng benzene được liên kết với nhau thông qua một dị vòng oxygen trong cấu trúc. Trong khi hai vòng benzene trong PCDD được liên kết bởi vòng dioxan (chứa hai nguyên tử O) thì trong PCDF chúng được liên kết với nhau thông qua vòng furan (chỉ chứa một nguyên tử O). Ngoài ra, các nguyên tử H trên vòng benzene có thể được thay thế bởi một hay nhiều các nguyên tử chlorine để tạo ra các dẫn xuất tương ứng (75 dẫn xuất PCDD và 135 dẫn xuất PCDF). Khả năng phản ứng với các tế bào mục tiêu của các dẫn xuất này có sự khác biệt rõ rệt do số lượng và vị trí thế chlorine trong các cấu trúc. Trong số 210 dẫn xuất này, 2,3,7,8-TCDD có độc tính cao nhất. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng độ độc của các dẫn xuất PCDD giảm đáng kể khi có nguyên tử chlorine ở một bên hoặc khi các nguyên tử chlorine ở bên được loại bỏ khỏi hai vòng thơm [33]. Hệ số độc tương đương (toxicity equivalent factor - TEF) được dùng để thể hiện độc tính của PCDD/F và PCB [34]. Theo đó, 2,3,7,8-TCDD và 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzo-*p*-dioxin là những chất có độc tính cao nhất với giá trị TEF được đặt bằng 1 và độ độc của các dẫn xuất khác được tính dựa trên tương quan với hai hợp chất trên. Các nghiên cứu về cơ chế gây độc đã chỉ ra rằng TCDD và các PCDD/F khác có khả năng tác động đến quá trình sao mã các di truyền và tổng hợp protein ở nhân tế bào. Đây là nguyên nhân chính gây ra nhiều bệnh tật cho cơ thể sống, và là nguyên nhân chính gây ra nhiều bệnh lý, đặc biệt là các ung thư. Hơn nữa, sự rối loạn trong quá trình sao mã này có thể dẫn đến các thay đổi di truyền và gây đột biến gen, gây dị tật và để lại hậu quả di truyền từ thế hệ này sang thế hệ khác [35-37].

#### **1.1.2. Tổng quan phương pháp phân tích POP trên nền mẫu thực phẩm**

Trên thực tế, việc phân tích POP trên nền mẫu thực phẩm gặp nhiều thách thức do nhiều nguyên nhân. Trong đó, một trong những lý do quan trọng nhất là cường độ tín hiệu của các tạp chất trong nền mẫu sinh phẩm thường lớn hơn tín hiệu của các chất phân tích. Điều này khiến cho việc phân tích hàm lượng POP ở mức độ vết (ppb) hay siêu vết (ppt) trong các mẫu thực phẩm trở nên khó khăn

và tốn kém, đòi hỏi kỹ thuật cao, trang thiết bị hiện đại, hóa chất và dung môi chuyên dụng trong quá trình phân tích và xử lý mẫu. Đặc biệt, năng lực của phòng thí nghiệm cũng phải đạt tiêu chuẩn cao. Theo Eric J. Reiner và cộng sự, các hợp chất POP đều có thể phân tích định tính và định lượng bằng kỹ thuật sắc ký khí kết hợp khối phổ liên tiếp (GC-MS/MS) hoặc khối phổ phân giải cao (GC-HRMS) kết hợp với phương pháp pha loãng đồng vị [38]. Phương pháp này có ưu điểm vượt trội về độ nhạy, độ chính xác, và khả năng phân tích đồng thời hàng chục hợp chất có tính chất hóa học tương tự một cách nhanh chóng.

Theo P. Rodríguez-González và cộng sự, phương pháp pha loãng đồng vị là một kỹ thuật trong đó một lượng đã biết của dạng  $^{13}\text{C}$  của một hợp chất ( $^{13}\text{C}_{12}$  – POP) được thêm vào mẫu phân tích trong các quá trình xử lý mẫu và phân tích mẫu trên thiết bị [39]. Việc này tạo ra một dung dịch chứa dạng đồng vị của các hợp chất có tính chất hóa học giống hệt nhau nhưng có thể được phân biệt và định lượng riêng biệt trên khối phổ. Phương pháp pha loãng đồng vị hiện nay là một trong những phương pháp định lượng phổ biến nhất, giúp kiểm soát chính xác mức độ hao hụt chất phân tích ở từng giai đoạn và đảm bảo độ tin cậy cho toàn bộ quy trình phân tích. Quy trình phân tích theo phương pháp này bao gồm ba bước chính: chiết xuất các chất phân tích từ nền mẫu, loại bỏ tạp chất, và cuối cùng là phân tích định lượng POP. Tuy nhiên, sự phức tạp của phương pháp này phần lớn gây ra bởi hàm lượng rất thấp của các hợp chất POP trong mẫu và yêu cầu cao đối với phương pháp. Vì vậy, theo Liem và cộng sự [40], các phương pháp phân tích cần đáp ứng một số yêu cầu cơ bản như:

- Độ nhạy cao và MDL (method detection limit – giới hạn phát hiện của phương pháp) thấp để có thể phát hiện POP ở nồng độ vết hoặc siêu vết. Đối với PCDD và PCDF, giá trị LOD (limit of quantification – giới hạn định lượng) phải nằm trong phạm vi ppt hoặc dưới ppt vì độc tính cực mạnh của chúng.
- Độ chọn lọc cao để có thể phân biệt được tín hiệu của POP cần phân tích với nhiều nền.
- Độ đặc hiệu cao để có thể phát hiện ra sự khác biệt giữa các đồng phân khác nhau, ví dụ như giữa hợp chất 2378-PCDD và PCDF và các đồng phân khác của chúng.
- Độ chụm và độ chính xác cao để phân tích những tín hiệu đặc trưng của các POP.
- Kiểm soát mức độ hao hụt trong toàn bộ quy trình: từ chiết mẫu, xử lý mẫu và phân tích trên thiết bị.

### ***a. Phương pháp chiết mẫu***

Quá trình chiết xuất bắt đầu bằng việc chuẩn bị mẫu, có thể đơn giản như cân một lượng mẫu cụ thể hoặc phức tạp hơn như đồng nhất hóa và phá vỡ thành tế bào của mẫu bằng máy trộn siêu âm. Sau khi mẫu đã được chuẩn bị để chiết, một lượng chất chuẩn được đánh dấu đồng vị với nồng độ đã biết (thường là  $^{13}\text{C}_{12}$ ) sẽ được thêm vào mẫu. Quá trình chiết xuất có thể diễn ra theo nhiều cách, từ các phương pháp đơn giản như hòa tan mẫu trong dung môi đến các quy trình chiết xuất kiểu Soxhlet phức tạp hơn [38] hoặc sử dụng thiết bị chiết hiện đại hơn như ASE (accelerated solvent extraction – thiết bị chiết nhanh). Trong bước này, các chất chuẩn đồng vị đánh dấu  $^{13}\text{C}_{12}$  vào nền mẫu từ ban đầu để đánh giá hiệu suất chiết của quá trình. Khi tỷ lệ giữa diện tích peak của chất phân tích với các đồng vị  $^{13}\text{C}_{12}$  tương ứng sẽ được xác định, không có quá trình hóa học hoặc vật lý nào sẽ thay đổi chất phân tích thành tỷ lệ chuẩn [39]. Sau khi các chất chuẩn được đánh dấu đồng vị thêm vào mẫu, các mẫu được xử lý theo một trình tự xác định để loại bỏ bớt các thành phần gây nhiễu nên làm tăng hàm lượng POP trong các mẫu phân tích để quá trình phân tích thuận lợi hơn.

### ***b. Phương pháp xử lý mẫu với nền mẫu thực phẩm***

Việc xác định hàm lượng POP trong nền mẫu thực phẩm gặp nhiều thách thức do các yếu tố như pH, nhiệt độ, và độ tan của các chất phân tích trong dung môi khác nhau. Độ phân cực thấp của POP khiến chúng dễ dàng tích lũy với nồng độ cao hơn trong các nền mẫu chứa hàm lượng chất béo cao hoặc chứa nhiều các cấu tử không phân cực [38]. Đối với các mẫu thực phẩm, do thành phần chính là chất béo và protein, quá trình xử lý mẫu bao gồm các bước như xà phòng hóa, chiết lỏng-lỏng, và làm sạch được chứng minh là hiệu quả để loại bỏ chất béo cũng như các tạp chất, từ đó định lượng chính xác POP trong các nền mẫu này. Chẳng hạn, khi phân tích hàm lượng PAH trong mẫu thịt, các chất như KOH hoặc NaOH được sử dụng để phân cắt protein và chất béo, giúp giải phóng PAH [41]. Sau đó, phương pháp chiết lỏng-lỏng với các dung môi hữu cơ như hexane hoặc hỗn hợp hexane-acetone được sử dụng để tách các chất phân tích, đồng thời loại bỏ các hợp chất phân cực không mong muốn.

Sau quá trình chiết, dịch chiết thô phải trải qua các bước làm sạch nhằm loại bỏ tạp chất như triglyceride và axit béo có thể gây nhiễu trong phân tích. Quá trình này cũng giúp tăng nồng độ các chất phân tích trong dịch chiết. Kỹ thuật chiết pha rắn (SPE) thường được áp dụng với các dung môi hữu cơ và các chất hấp phụ như silica gel, C18, florisil hoặc hỗn hợp của hai trong số các chất hấp phụ đã kể trên [41]. Một kỹ thuật khác cũng được sử dụng là QuEChERS

(quick, easy, cheap, effective, rugged và safe) do ưu điểm nhanh chóng, dễ dàng, rẻ tiền, hiệu quả, chắc chắn và an toàn [42]. Một số nghiên cứu khác còn sử dụng PSA (primary secondary amine) hoặc octadesyl cho bước làm sạch mẫu trước khi đưa vào hệ thống GC-MS [43, 44]. Mức độ phức tạp của quy trình chiết xuất và làm sạch càng lớn, khả năng hao hụt chất phân tích càng cao. Tuy nhiên, việc sử dụng chất chuẩn đồng vị đánh dấu giúp kiểm soát mức hao hụt, đảm bảo tỷ lệ chuẩn giữa chất phân tích và đồng vị, và từ đó duy trì độ chính xác của phép đo định lượng.

### *c. Định lượng và định tính bằng phương pháp GC-MS*

GC-MS là kỹ thuật phổ biến hiện nay để phân tích định tính cũng như định lượng các hợp chất hữu cơ khó phân hủy nhờ khả năng phân biệt giữa các dạng đồng vị của các nguyên tố dựa trên sự khác biệt về khối lượng nguyên tử [45]. Đó cũng chính là ưu điểm lớn nhất của phương pháp này khi nó cho phép xác định chính xác tỷ lệ giữa chất phân tích và đồng vị đánh dấu của nó, ngay cả khi thực hiện các phép đo ở những lần chạy khác nhau mà không mất đi độ chính xác. Các POP là những hợp chất rất bền về mặt cấu trúc phân tử, khi trải qua quá trình ion hóa, chúng tạo ra các mảnh ion giả phân tử như  $M^{+\bullet}$ ,  $[M-2H]^{+\bullet}$  hoặc  $M^{2+}$ ) [46, 47], làm cho GC-MS trở thành công cụ thích hợp để phân tích POP trong nền mẫu thực phẩm. Một số nghiên cứu còn sử dụng phương pháp sắc kí khí-khối phổ liên tục (GC-MS/MS) hoặc phương pháp sắc kí khí khối phổ phân giải cao (GC-HRMS) để nâng cao độ chính xác và độ nhạy khi phân tích POP trong các nền mẫu phức tạp hơn [48].

Để đảm bảo độ chính xác trong phân tích POP bằng GC-MS, các tiêu chuẩn của US EPA và EN đã đặt ra các yêu cầu cụ thể:

- Thời gian lưu của chất phân tích phải trong khoảng  $\pm 1s$  so với chất chuẩn đồng vị  $^{13}C_{12}$  tương ứng.
- Tỷ lệ ion thu được đối với chất phân tích phải nằm trong khoảng  $\pm 15\%$  tỷ lệ ion lý thuyết.
- Tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu nền (S/N) phải lớn hơn 3:1.
- Diện tích tín hiệu của các chất phân tích trong một mẫu phải lớn hơn 3 lần trong mẫu trắng.
- Độ thu hồi của chất chuẩn đồng vị  $^{13}C_{12}$  trong khoảng 25-150%.

Những tiêu chí này đảm bảo rằng kết quả phân tích POP không bị nhiễu bởi các yếu tố bên ngoài, từ đó cung cấp độ chính xác cao cho cả phân tích định tính và định lượng.

### 1.1.3. Phương pháp xử lý số liệu

#### a. Chuẩn hóa dữ liệu

Chuẩn hóa dữ liệu hay data standarization là kỹ thuật đưa dữ liệu về một vùng phân bố trong đó giá trị trung bình của các nhóm giá trị bằng 0 và độ lệch chuẩn bằng 1. Nhờ việc chuẩn hóa dữ liệu việc phân tích sự ảnh hưởng của các dữ liệu này được phân tích một cách khách quan và rõ ràng hơn.

Hàm lượng POP trong các mẫu thịt lợn hun khói được chuẩn hóa theo công thức sau đây:

$$x' = \frac{x - \bar{x}}{\sigma}$$

Trong đó  $x$  là giá trị hàm lượng POP trong các mẫu thịt lợn hun khói,  $\bar{x}$  là giá trị trung bình hàm lượng của từng nhóm hợp chất, và  $\sigma$  là phương sai của thành phần đó.

#### b. Kỹ thuật phân cụm thứ bậc (Hierarchical clustering analysis)

Trong kỹ thuật phân cụm thứ bậc (Hierarchical clustering analysis - HCA), có hai cách tiếp cận chính, đó là tiếp cận hội tụ (agglomerative Approach-phương pháp tiếp cận từ dưới lên) và tiếp cận phân tán (divisive approach-phương pháp tiếp cận từ trên xuống) [49]. Trong cách tiếp cận hội tụ, mỗi đối tượng được xem là một nhóm và nhóm gồm hai đối tượng gần nhất hợp lại thành một nhóm. Quá trình này lặp lại cho đến khi tất cả các đối tượng được nhóm vào một nhóm cuối cùng. Ngược lại, với cách tiếp cận phân tán, ban đầu tất cả các đối tượng được xem là một nhóm, sau đó tiến hành phân thành hai nhóm (thường dựa vào khoảng cách lớn nhất). Quá trình này được thực hiện cho đến khi mỗi nhóm chỉ còn một đối tượng. Trong khuôn khổ luận văn thạc sĩ, cách tiếp cận hội tụ được chọn để phân tích dữ liệu theo HCA.

Các bước tiến hành bao gồm: chuyển đổi các thuộc tính đặc trưng của đối tượng vào ma trận khoảng cách, xem mỗi đối tượng là một nhóm và cuối cùng, lặp lại hai bước trên cho đến khi số lượng nhóm bằng 1 [50]. Kết quả của kỹ thuật HCA được biểu diễn dưới dạng biểu đồ cây. Trong đó các nhóm có nhiều điểm tương đồng sẽ ở vị trí gần nhau trong ma trận khoảng cách và do đó, sẽ được đặt cạnh nhau trên biểu đồ cây HCA [51].

#### c. Phân tích thành phần chính (Principal component analysis)

Phương pháp phân tích thành phần chính (principal component analysis – PCA) được coi là phương pháp đơn giản nhất để sử dụng thuật toán để giảm chiều dữ liệu. Kỹ thuật này được xây dựng dựa trên quan sát rằng dữ liệu thường

không phân bố ngẫu nhiên trong không gian mà thường phân bố gần các đường hay mặt đặc biệt nào đó.

Một cách đơn giản để giảm chiều dữ liệu đây là chỉ giữ lại những phân tử quan trọng nhất. Tuy nhiên việc này có nhược điểm chính là chúng ta chưa xác định được đâu là thành phần quan trọng hơn. Hoặc trường hợp xấu hơn chính là lượng thông tin mà mỗi thành phần biểu diễn là như nhau, điều này dẫn đến việc dù bỏ đi thành phần nào cũng làm mất đi một lượng lớn thông tin của dữ liệu. Vì vậy, việc xây dựng một hệ cơ sở mới để biểu diễn các dữ liệu ban đầu, sao cho tầm quan trọng giữa các thành phần có sự khác biệt rõ rệt là cần thiết, từ đó, chúng ta có thể loại bỏ đi các thành phần ít quan trọng hơn. Đó chính là nhiệm vụ của PCA: xây dựng hệ trục chuẩn mới sao cho phần lớn thông tin của dữ liệu tập trung ở một vài chiều, phần còn lại chỉ biểu diễn một lượng nhỏ thông tin [52].

Sau khi dữ liệu được phân tích bằng PCA, kết quả được biểu diễn dưới 3 dạng : biểu đồ biểu đồ sụt giảm phương sai (scree plot), biểu đồ phân bố (score plot hay scatter plot), biểu đồ tải (loading plot) [53]. Biểu đồ sụt giảm phương sai cho biết phần trăm phương sai được giải thích trên mỗi thành phần (principal component - PC) của hệ cơ sở mới với phần trăm phương sai biểu diễn trên các PC giảm dần. Trong đó PC1 là PC biểu diễn được nhiều dữ liệu nhất với phần trăm phương sai được giải thích là lớn nhất. Số lượng PC được chọn dùng để biểu diễn dữ liệu sao cho tổng % phương sai được giải thích lớn hơn 50% hoặc áp dụng quy tắc Kaiser về điểm “khuỷu tay” [54] để lựa chọn. Biểu đồ phân tán biểu diễn dữ liệu dưới dạng các điểm trong không gian tạo bởi các PC được chọn để biểu diễn dữ liệu. Biểu đồ tải cho biết sự ảnh hưởng của các thuộc tính của dữ liệu lên mỗi PC được chọn. Một dạng biểu đồ khác cũng thường được sử dụng chính là biểu đồ kép (biplot). Biểu đồ kép là sự kết hợp của biểu đồ phân tán và biểu đồ tải trên cùng một hệ tọa độ. Từ đó cho phép ta xác định được tương quan giữa dữ liệu và các yếu tố ảnh hưởng đến nó.

## **1.2. Tình hình nghiên cứu ở Việt Nam**

### **1.2.1. PAH**

Phơi nhiễm POP cũng là một hướng nghiên cứu nhận được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học ở Việt Nam trong nhiều năm trở lại đây. Để xác định hàm lượng POP trong các nền mẫu sinh học và thực phẩm, phương pháp phân tích được sử dụng chủ yếu là kỹ thuật GC-MS và pha loãng đồng vị.

Riêng về PAH, các nghiên cứu ở Việt Nam hầu hết tập trung vào phơi nhiễm PAH trong các đối tượng môi trường khác nhau như nước, trầm tích, bụi và tro bầy, các nghiên cứu về sự phơi nhiễm PAH ở các nền mẫu thực phẩm và sinh học ở Việt Nam vẫn còn hạn chế. Năm 2020, Quỳnh và cộng sự đã phân tích

hàm lượng của 15 PAH trong các mẫu cà phê rang và cà phê hòa tan ở Việt Nam. Kết quả cho thấy, tổng hàm lượng các PAH trong cà phê rang Việt Nam dao động trong từ 3,20 đến 143 ppb, trong khi đó, cà phê hòa tan có hàm lượng từ 1,30 đến 14,9 ppb. Đặc biệt, benzo[a]pyrene được phát hiện trong cà phê rang với hàm lượng cao nhất là 1,2 ppb, nhưng không được phát hiện trong cà phê hòa tan. So sánh với quy định của Ủy ban Châu Âu về mức hàm lượng tối đa cho phép của benzo[a]pyrene và nhóm 4 PAH có độ độc cao (bao gồm benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[a]pyrene và benzo[b]fluoranthene) trong các sản phẩm từ thực vật, tất cả các mẫu cà phê được phân tích đều có hàm lượng PAH độc hại dưới giới hạn cho phép. Dựa trên hàm lượng PAH trong các mẫu cà phê, nhóm nghiên cứu tiến hành đánh giá rủi ro sức khỏe khi tiêu thụ cà phê. Kết quả cho thấy, các mẫu cà phê ở Việt Nam có  $HQ < 1$  và  $ILCR < 1.10^{-5}$ , có nghĩa là người tiêu dùng cà phê ở Việt Nam an toàn khi tiếp xúc với PAH có trong các loại cà phê được phân tích. Không chỉ ở cà phê, PAH còn có mặt trong các loại thực phẩm hàng ngày khác như mì ăn liền, bánh ngọt, rau củ sấy, trà và thịt nướng. Thanh và cộng sự đã tiến hành nghiên cứu trên 198 mẫu thuộc các nhóm thực phẩm trên và đã chỉ ra phơi nhiễm PAH trong các loại thực phẩm có mối liên hệ mật thiết với đặc tính và phương pháp chế biến thực phẩm [55]. Các phương pháp chế biến gây ra nhiễm PAH trong thực phẩm bao gồm chiên trong dầu và rang, đặc biệt là sấy khô và nướng. Đặc biệt khi nướng hoặc sấy khô thực phẩm trực tiếp với lửa (thịt nướng, chè và cà phê sấy), hàm lượng PAH trung bình trong các nhóm thực phẩm này cao hơn hẳn so với các nhóm thực phẩm còn lại. Có thể kết luận rằng hàm lượng PAH và benzo[a]pyrene trong thực phẩm phụ thuộc rất nhiều vào nguyên liệu thô, phương pháp chế biến an toàn, nguồn gốc và xuất xứ của thực phẩm.

Mặc dù PAH có thể chuyển hóa trong cơ thể sinh vật sống nhờ các quá trình sinh hóa trong cơ thể, tuy nhiên do lượng phát thải ra môi trường thường xuyên thông qua các hoạt động sản xuất công nghiệp và sinh hoạt của con người, PAH có thể tích lũy trong cơ thể của sinh vật thông qua quá trình tích lũy sinh học. Thủy và cộng sự đã nghiên cứu về khả năng tích lũy PAH của loài vẹm xanh (*Perna viridis*) ở khu vực Cần Giờ, Thành phố Hồ Chí Minh trong khoảng thời gian từ tháng 09/2017 đến 04/2018 [56]. Kết quả cho thấy hàm lượng PAH ở các mẫu vẹm xanh ở mức thấp, tuy nhiên 6 đồng phân PAH (naphthalene, phenanthrene, fluoranthene, chrysene, benzo[b]fluoranthene và benzo[a]pyrene) được phát hiện ở tất cả các mẫu phân tích. Tổng hàm lượng PAH ở các mẫu khá thấp (2,97-15,79 ng/g) so với các khu vực khác trên thế giới và đạt tiêu chuẩn EC No 1881/2006 [57]. Khi phân tích hàm lượng 24 PAH trong các mẫu cá thu thập tại các hồ ở Hà Nội, Quang và cộng sự đã chỉ ra rằng

sự tích lũy các hợp chất PAH không đồng đều giữa các loài cá khác nhau [58]. Theo đó, hàm lượng PAH tích lũy và kích thước của các loài cá tỉ lệ thuận với nhau, trong đó cao nhất trong mẫu cá mè (183,17 ng/g), tiếp theo là cá trê (174,11 ng/g), cá vàng (168,09 ng/g) và cá chép (128,92 ng/g) và thấp nhất là cá trôi (90,52 ng/g). Từ đó có thể khẳng định PAH có khả năng tích lũy trong cơ thể sinh vật sống, cụ thể là các sinh vật có kích thước càng lớn, hoặc ở vị trí càng cao trong chuỗi thức ăn thì hàm lượng PAH có thể phát hiện càng lớn.

### 1.2.2. PCB

Ở Việt Nam, nhiều nghiên cứu về sự phân bố của PCB trong môi trường, sinh vật và con người được tiến hành từ những năm 1990. Tuy nhiên, dữ liệu về hàm lượng PCB trong các nền mẫu sinh học và số lượng các hợp chất PCB nghiên cứu còn hạn chế. Hơn nữa, những nghiên cứu này tập trung chủ yếu vào hàm lượng PCB trên các mẫu sinh vật được thu thập ở những vùng khác nhau. Theo Quỳnh và cộng sự, tổng hàm lượng của PCB được nghiên cứu trong các mẫu cá thu thập ở một số tỉnh phía Bắc dao động trong khoảng 1,24 đến 3,15 ng/g [59]. Hàm lượng PCB trong các mẫu cá thu thập tại Phá Tam Giang dao động trong khoảng từ 63 đến 150 ng/g mẫu tươi [60]. Nghị và cộng sự cũng đã đánh giá sự thay đổi hàm lượng PCB trong mùa khô và mùa mưa trên các mẫu ngao ở các vùng biển phía Bắc và châu thổ sông Hồng. Từ đó, các tác giả cũng đã đánh giá sự tích tụ PCB theo mùa trên các nền mẫu sinh phẩm khác nhau [61]. Các nghiên cứu này đều sử dụng kỹ thuật GC-MS để phát hiện và định lượng PCB trên các nền mẫu sinh học. Quá trình xử lý mẫu cũng bao gồm các bước cơ bản như thu thập và bảo quản mẫu, chiết mẫu, làm sạch làm giàu mẫu trước khi phân tích trên hệ thống GC-MS.

### 1.2.3. PCDD/F

PCDD/F là một chủ đề nghiên cứu được các nhà khoa học trong nước chú ý, đặc biệt liên quan đến tác động của chúng đối với môi trường và sức khỏe con người tại Việt Nam. Một trong những trọng tâm nghiên cứu là làm rõ ảnh hưởng của dioxin đến sức khỏe, đặc biệt ở các khu vực từng bị phun rải nhiều chất da cam, như thung lũng A Shau, A Lưới, và các căn cứ quân sự cũ của Mỹ tại Đà Nẵng, Phù Cát, Biên Hòa [62]. Cả các nhà khoa học quốc tế và Việt Nam đều nhận thấy sự tích lũy sinh học của dioxin qua các nghiên cứu về thực phẩm và máu của người dân sống tại những "điểm nóng" này.

Đối với người dân sống gần các điểm nóng dioxin, một số dữ liệu về nồng độ dioxin trong máu tại Đà Nẵng và Biên Hòa đã được công bố. Tại Đà Nẵng, phân tích máu và sữa mẹ của người dân xung quanh sân bay Đà Nẵng cho thấy



một số mẫu máu có nồng độ dioxin vượt quá 10 ppt, cao hơn mức 3–7 ppt trong máu người dân tại các nước công nghiệp [63]. Tuy nhiên, không phải tất cả các mẫu máu đều vượt ngưỡng này, và tỷ lệ % của TCDD trong máu thấp hơn 48%, cho thấy khả năng phơi nhiễm trực tiếp từ chất da cam qua đất, trầm tích, nước hoặc thực phẩm là không rõ ràng. Về sữa mẹ, 08 trong số 14 mẫu thu thập năm 2009 vượt quá ngưỡng 18 pg TCDD/ngày, với giá trị cao nhất lên tới 263 ppt, cho thấy sự tích lũy dioxin do tiêu thụ cá từ các khu vực bị phơi nhiễm [64].

Nghiên cứu tại Biên Hòa cho thấy nồng độ TCDD trong máu người dân tại phường Trung Dũng dao động từ 70,2–93,8 ppt, chiếm tới 71,1% giá trị TEQ trong mẫu, khẳng định sự tồn lưu của dioxin từ chiến tranh [65, 66]. Cư dân tại đây có nguy cơ phơi nhiễm cao từ thực phẩm chăn nuôi tại địa phương như vịt, gà, cá và các động vật thủy sinh, gây nguy cơ cao về lượng dioxin hàng ngày [67]. Dioxin có thể xâm nhập vào cơ thể qua việc hít phải bụi, hấp thụ qua da, và ăn phải đất, đặc biệt đối với trẻ em. Một báo cáo gần đây từ Bộ Tài nguyên và Môi trường cho thấy hàm lượng dioxin cao trong thực phẩm tại thung lũng A Chau, một trong những khu vực bị phun rải nhiều chất da cam/dioxin trong thời chiến.

Do không có bất kỳ quy định nào của Việt Nam về mức độ nền của dioxin và tiêu chuẩn về ngưỡng phơi nhiễm Báo cáo “Đánh giá nguy cơ sức khỏe của dioxin: đánh giá lại lượng tiếp nhận hàng ngày có thể chịu đựng được (TDI)” do WHO công bố đã được sử dụng để làm tiêu chuẩn tham chiếu về mức độ phơi nhiễm dioxin ở người ở nước ta. Đến nay, trong các nghiên cứu phơi nhiễm ở Việt Nam và trên thế giới đều áp dụng các khuyến nghị của WHO.

Nghiên cứu về tồn lưu dioxin tại các điểm nóng như sân bay Đà Nẵng và Biên Hòa đã được Trần Thị Tuyết Hạnh và các cộng sự tại Phòng phân tích dioxin, Bộ Tài nguyên và Môi trường, tiến hành trong khuôn khổ chương trình Khoa học Công nghệ 33 [68]. Nhóm nghiên cứu tập trung đánh giá hàm lượng và liều lượng dioxin mà người dân sinh sống quanh hai khu vực này tiếp nhận hàng ngày. Tổng cộng có 46 mẫu thực phẩm tiêu thụ phổ biến tại Biên Hòa và Đà Nẵng, được chia thành hai nhóm: (1) nhóm thực phẩm có nguy cơ cao, bao gồm thịt gà, trứng gà ta, thịt và trứng vịt chần thả, cá nước ngọt, ốc bắt ở các hồ quanh sân bay (2) nhóm thực phẩm nguy cơ thấp, gồm các loại thực phẩm mua tại chợ địa phương như thịt gà, trứng gà công nghiệp, trứng vịt, cá và tôm biển, thịt lợn, rau ăn lá, hoa quả và gạo. Kết quả cho thấy độ độc tương đương (TEQ) gây ra bởi hàm lượng PCDD/F trong nhóm thực phẩm nguy cơ cao dao động từ 3,8 ppt đến 95 ppt, trong khi nhóm còn lại chỉ có giá trị từ 0,03 ppt đến 6,1 ppt. Ước tính giá trị TEQ của người dân xung quanh khu vực này nếu không tiêu thụ

thực phẩm nguy cơ cao dao động là từ 3,2 đến 6,2 pg/kg thể trọng/ngày. Tuy nhiên, nếu tiêu thụ thực phẩm nguy cơ cao, mức phơi nhiễm có thể lên tới 60,4–102,8 pg/kg thể trọng/ngày, vượt xa ngưỡng TDI (Tolerable Daily Intake – lượng chất gây ô nhiễm tối đa tiêu thụ trong ngày) khuyến cáo của WHO (1–4 pg/kg thể trọng/ngày) [69].

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

### 2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

- Đối tượng nghiên cứu: Hàm lượng POP trong các mẫu thịt lợn được hun khói bằng các vật liệu khác nhau.
- Phạm vi nghiên cứu: 28 mẫu thịt lợn hun khói được chia thành 4 nhóm với 4 nguyên liệu đốt khác nhau. Thông tin chi tiết về điều kiện chế biến các mẫu được trình bày ở bảng *Bảng 2.2*.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.2.1. Phương pháp tổng quan tài liệu

Tổng quan về cấu trúc, tính chất vật lý, hóa học và độc tính của POP, đặc biệt là các hợp chất thuộc nhóm PAH, PCB và PCDD/F, các phương pháp chiết và xử lý mẫu sinh phẩm, các phương pháp định tính và định lượng POP trên nền mẫu sinh phẩm và các phương pháp xử lý dữ liệu.

#### 2.2.2. Phương pháp thực nghiệm

Thu thập mẫu, xử lý và phân tích mẫu bằng kỹ thuật pha loãng đồng vị kết hợp với phương pháp GC-MS

Xác định hàm lượng của một số hợp chất nhóm PAH, PCB và PCDD/F bằng phần mềm chuyên dụng.

Số liệu thu được sẽ được xử lý trên phần mềm Microsoft Excel 2016 (Microsoft Corporation, USA).

Quá trình chuẩn hóa dữ liệu và các kỹ thuật phân tích thống kê đa biến (PCA - Principal component analysis - kỹ thuật phân tích thành phần chính và HCA-Hierarchical clustering analysis - kỹ thuật phân cụm thứ bậc) được triển khai bằng ngôn ngữ R (R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Áo).

### 2.3. Thực nghiệm

#### 2.2.1. Hóa chất

##### a. Phân tích PAH và PCB

Hỗn hợp chất chuẩn PAH (2000 $\mu$ g/mL với độ sạch 99,2%): Sigma Aldrich (Singapore)

Hỗn hợp chất nội chuẩn được sử dụng làm chất chuẩn đồng vị đánh dấu (pha trong dichloromethane với nồng độ 2000 $\mu$ g/mL theo phương pháp EPA 8270): LGC (Đức)

Dung dịch chuẩn làm việc PAH được pha ở các nồng độ 2, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, và 2000 ng/mL với nồng độ 200 ng/mL của tất cả các nội chuẩn đồng vị đánh dấu trong hexane (độ sạch theo tiêu chuẩn GC-MS): Merck, Singapore.

Mẫu chuẩn đối chứng (TCL Polynuclear Aromatic hydrocarbon mix) với độ sạch 95,9%: Supelco (Singapore).

Chất chuẩn PCB bao gồm: hỗn hợp 28 PCB (WHO/NIST/NOAA). Dung dịch hỗn hợp các chất chuẩn PCB được pha với nồng độ 10 µg/mL trong *n*-hexane: Accustandard (USA, P/N: C-WNN)

Hỗn hợp các đồng vị đánh dấu: hỗn hợp đồng vị  $^{13}\text{C}_{12}$  đánh dấu (bao gồm PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180, PCB-209) với nồng độ 5 µg/mL được pha trong *n*-hexane: CIL (Germany), hỗn hợp đồng vị  $^{13}\text{C}_{12}$  đánh dấu (bao gồm PCB-77, PCB-81, PCB-123, PCB-126, PCB-169) với nồng độ 1 µg/mL được pha trong *n*-hexane: LGC (Germany, P/N: EC-4938)

Dung môi được sử dụng để phân tích PAH và PCB gồm hexane, acetone, dichloromethane và methanol và các loại hóa chất khác  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , silica gel và  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% (tiêu chuẩn phân tích): Merck (Singapore).

**Bảng 2.1.** Kí hiệu và tên các PAH được định lượng trong nghiên cứu

Kí hiệu	Tên đầy đủ
PAH 1	Naphthalene
PAH 2	Acenaphthylene
PAH 3	Acenaphthene
PAH 4	Fluorene
PAH 5	Phenanthrene
PAH 6	Anthracene
PAH 7	Fluoranthene
PAH 8	Pyrene
PAH 9	Benzo[a]anthracene
PAH 10	Chrysene
PAH 11	Benzo[b]fluoranthene
PAH 12	Benzo[k]fluoranthene
PAH 13	Benzo[e]pyrene
PAH 14	Benzo[a]pyrene
PAH 15	Indeno[1,2,3-cd]pyrene

PAH 16	Dibenz[a,h]anthracene
PAH 17	Benzo[g,h,i]perylene

**b. Phân tích PCDD/F**

Hỗn hợp 17 chất chuẩn PCDD/F được sản xuất phương pháp US EPA 1613B [70] và phương pháp US EPA 23 [71] được cung cấp bởi Cerilliant Corporation, Cambridge Isotope Laboratories, Inc., USA (hay công ty CIL) bao gồm các dung dịch chuẩn, đồng vị đánh dấu  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$ -labelled isotopes), dung dịch nội chuẩn (Part Numbers (P/N): EDF-9999 và EDF- 4052).

Chất chuẩn hiệu chỉnh thiết bị: Perfluorotributylamine (FC-43): Thermo Scientific (USA)

Khí Nitrogen và khí Helium với độ tinh khiết 99,99%

Dung môi dùng cho phân tích PCDD/F bao gồm dichloromethane, acetone, toluene, nonane và *n*-hexane (tiêu chuẩn phân tích dioxin) và các hóa chất khác như ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  khan, KOH,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%,  $\text{AgNO}_3$  (tiêu chuẩn phân tích): Merck (Đức)

Silica gel 60-200 mesh: VWR International (USA).

Than hoạt tính tẩm trên silica gel: Wako (Japan).

**2.2.2. Dụng cụ - thiết bị**

Hệ thống sắc kí khí (GC Trace 1310, Thermo Scientific, USA) bao gồm:

Hệ thống bơm mẫu tự động TriPlus RSH

Detector khối phổ EI-MS/MS Model TSQ 9000, Thermo Scientific, USA

Detector khối phổ phân giải cao HRMS: Magnetic Scetor/Double-Focusing System (DFS), Thermo Scientific, USA

Cột mao quản Thermo DB-5MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ , 5% methylphenyl polysiloxane), Thermo Scientific, USA dùng cho phân tích PAH và PCB.

Cột mao quản TG-Dioxin (60 m  $\times$  0,25 mm I.D.  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ), Thermo Scientific, USA dùng cho phân tích PCDD/F.

Phần mềm điều khiển hệ thống GC-MS: X-Calibur.

Cột chiết pha sẵn: cột SPE (Agilent, USA)

Thiết bị chiết nhanh E916 (Büchi)

Thiết bị cô quay chân không (R300, Büchi)

Máy ly tâm CF7D2, Hitachi Koki, Nhật Bản.

Và các dụng cụ thí nghiệm khác như ống nghiệm, lọ/ống đựng mẫu phân tích, micropipette, ống eppendorf, đầu tuýp....

### 2.2.3. Chuẩn bị hóa chất

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  khan dùng cho thí nghiệm được chuẩn bị như sau: nung  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  được ở  $450^\circ\text{C}$  trong 3 giờ và bảo quản trong lọ thủy tinh đầy nắp kín ở trong desiccator.

Chất nội chuẩn PCDD/F được thêm vào dung dịch và dung dịch gốc của các đồng vị đánh dấu được chuẩn bị theo phương pháp US EPA 1613B [70] và phương pháp US EPA 23 [71] được sử dụng để xác định độ thu hồi của phương pháp (P/N CIL EDF-5999, EDF-8999, EDF-4053 and EDF-4055).

Các chất hấp phụ để làm sạch mẫu và cột hấp phụ đa lớp silicagel dùng cho phân tích PCDD/F được chuẩn bị theo quy trình được đề cập trong nghiên cứu trước đây [72], chi tiết như sau:

- Các chất hấp phụ dùng để làm sạch mẫu được chuẩn bị như sau: silica gel hoạt hóa cỡ hạt 60-200 mesh, nung ở  $180^\circ\text{C}$  trong ít nhất 1 giờ, để nguội trong bình hút ẩm và bảo quản trong lọ thủy tinh đã làm sạch có nắp vặn [70]. Để chuẩn bị gel silica tẩm 2% KOH (w/w): một hỗn hợp gồm 2g KOH và 98g silica gel hoạt hóa được chuẩn bị trong một lọ thủy tinh sạch tối màu. Silica gel tẩm 44%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (w/w) được chuẩn bị như sau: 44,0g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc được trộn đều với 56,0g silica gel hoạt hóa trong một lọ sạch. Silica tẩm 22%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (w/w) được chuẩn bị theo quy trình 22,0g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc được trộn đều với 78,0g silica gel đã hoạt hóa trong một lọ thủy tinh sạch tối màu. Cuối cùng, để chuẩn bị silica gel tẩm 10%  $\text{AgNO}_3$  (w/w), một hỗn hợp gồm 10,0g  $\text{AgNO}_3$  và 90,0g silica gel hoạt hóa được chuẩn bị trong một lọ thủy tinh sạch tối màu. Các chất hấp phụ này được trộn đều trên máy lắc trong 8 giờ cho đến khi có được các hỗn hợp đồng nhất, sau đó được bảo quản trong lọ thủy tinh tối màu có nắp vặn lót bằng chất fluoropolymer.

Cột hấp phụ silica gel đa lớp được chuẩn bị bằng cách nhồi các vật liệu hấp phụ trong một cột sắc ký thủy tinh mở (đường kính trong 1 cm và dài 60 cm) có khóa Teflon. Đáy của cột được lót bằng một bộ lọc thạch anh đã nung sẵn, sau đó lần lượt cho 3g silica gel tẩm KOH 2%, 4g gel silica tẩm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  44%, 6g silica gel tẩm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  22%, và 3g silica gel tẩm  $\text{AgNO}_3$  10%, và lớp trên cùng là 5g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  khan và bộ lọc thạch anh đã nung sẵn. 1g silica gel trung tính được thêm vào giữa mỗi lớp. Cột gel silica nhiều lớp được điều kiện hóa trung gian với 150 mL *n*-hexane trước khi sử dụng cho quy trình làm sạch.

### 2.2.4. Chuẩn bị mẫu phân tích

Các mẫu thịt lợn được thu thập trên thịt trường sau đó được hun khói bằng

các vật liệu khác nhau. Thông tin mẫu chi tiết được biểu diễn trong bảng sau:

**Bảng 2.2. Thông tin 26 mẫu thịt lợn hun khói**

STT	Vật liệu hun khói	Phân loại	Kí hiệu mẫu	STT	Vật liệu hun khói	Phân loại	Kí hiệu mẫu
<b>Nhóm mẫu PS</b> mùn cưa / polystyrene = 20/1 (w/w/)				<b>Nhóm mẫu NP</b> Mùn cưa			
1	Mùn cưa + nhựa PS	PS	PS1	13	Mùn cưa	NP	NP1
2	Mùn cưa + nhựa PS	PS	PS2	14	Mùn cưa	NP	NP2
3	Mùn cưa + nhựa PS	PS	PS3	15	Mùn cưa	NP	NP3
4	Mùn cưa + nhựa PS	PS	PS4	16	Mùn cưa	NP	NP4
5	Mùn cưa + nhựa PS	PS	PS5	17	Mùn cưa	NP	NP5
6	Mùn cưa + nhựa PS	PS	PS6	<b>Nhóm mẫu M</b> Củ tạp			
<b>Nhóm mẫu PE</b> mùn cưa / polyethylene = 20/1 (w/w/)				18	Củ tạp	M	P1
7	Mùn cưa + nhựa PE	PE	PE1	19	Củ tạp	M	P2
8	Mùn cưa + nhựa PE	PE	PE2	20	Củ tạp	M	P3
9	Mùn cưa + nhựa PE	PE	PE3	21	Củ tạp	M	P4
10	Mùn cưa + nhựa PE	PE	PE4	22	Củ tạp	M	P5
11	Mùn cưa + nhựa PE	PE	PE5	23	Củ tạp	M	P6
12	Mùn cưa + nhựa PE	PE	PE6	24	Củ tạp	M	P7
				25	Củ tạp	M	P8
				26	Củ tạp	M	P9

### 2.2.5. Xử lý mẫu

Các mẫu thịt lợn hun khói được làm sâu xuống dưới 0°C, thường trong khoảng -50°C đến -5°C. Ở điều kiện này mẫu sẽ đông cứng lại và được hút chân không để loại bỏ toàn bộ hơi nước trong các mẫu thịt. Sau đó, mẫu thịt đông khô được nghiền nhỏ thành dạng bột vô hình hình và bảo quản trong tủ đông ở nhiệt độ -18°C cho đến khi tiến hành xử lý các bước tiếp theo.

Phương pháp pha loãng đồng vị và kĩ thuật sắc kí khí ghép nối khối phổ (GC-MS) được sử dụng để phát hiện và định lượng PAH, PCB và PCDD/F

trong các mẫu thịt lợn hun khói. Tuy nhiên, với mỗi nhóm hợp chất, quá trình xử lý mẫu và thiết bị, điều kiện phân tích trên hệ thống GC-MS được điều chỉnh cho phù hợp với yêu cầu phân tích và giới hạn phát hiện của phương pháp tương ứng với từng nhóm hợp chất.

### 2.2.6. Phân tích PAH và PCB trong các mẫu thịt lợn hun khói

- *Chiết mẫu*

Các mẫu thịt lợn được chiết trên thiết bị chiết nhanh E-916 (Büchi). Sau khi đông khô và nghiền nhỏ, 5 g mẫu mỗi loại được thêm 25  $\mu\text{L}$  dung dịch chuẩn đồng vị đánh dấu của PAH (10  $\text{pg}/\mu\text{L}$ ), 25  $\mu\text{L}$  dung dịch chuẩn đồng vị đánh dấu của PCB (10  $\text{pg}/\mu\text{L}$ ) trước khi tiến hành chiết. Sau đó mẫu thịt lợn hun khói sau khi thêm chuẩn được chiết trên thiết bị chiết nhanh E-916 cùng với hỗn hợp dung môi bao gồm toluene và acetone (7:3, v/v) với các thông số của quá trình chiết được cài đặt như *Bảng 2.3* dưới đây.

Sau đó, toàn bộ dịch chiết mẫu được chia thành hai phần bằng nhau. Một phần được sử dụng để xác định hàm lượng chất béo và phần còn lại được phân tích để xác định hàm lượng POP trong mẫu thịt lợn hun khói.

**Bảng 2.3:** Thông tin về quá trình chiết trên thiết bị chiết nhanh E-916

Dung môi	Toluene : acetone = 7 : 3 (v/v)
Nhiệt độ	120°C
Áp suất	100 bar
Chu kỳ chiết	3
<i>Thời gian gia nhiệt</i>	<i>4/1/1 phút</i>
<i>Thời gian ngâm chiết</i>	<i>5 phút</i>
<i>Thời gian xả</i>	<i>3 phút</i>
Xả rửa dung môi	0 phút
Xả bằng khí	3 phút

- *Xác định hàm lượng chất béo*

Hàm lượng chất béo tổng số của các mẫu thịt lợn hun khói được xác định bằng phương pháp trọng lượng. Theo đó, sau khi dung môi được loại bỏ hoàn toàn, dịch chiết tiếp tục được sấy khô ở 80°C trong vòng 5h. Khối lượng cao chiết thu được được sử dụng để xác định hàm lượng chất béo trong các mẫu phân tích.

- *Làm sạch và làm giàu mẫu*

Phần dịch chiết còn lại được loại bớt dung môi cho đến khi thu được thể tích dịch chiết khoảng 0,5 mL bằng dòng khí  $\text{N}_2$ . Toàn bộ dịch chiết được



chuyển sang ống falcon sạch, thêm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc cho đến khi mẫu chuyển tối màu, vortex rồi ly tâm với tốc độ 4000 rpm trong 5 phút. Phần dịch hữu cơ nổi bên trên được chuyển sang ống falcon mới, rửa với nước nhiều lần nhằm loại bỏ hết acid có lẫn trong phần dịch hữu cơ.

Cột chiết pha rắn (Cột SPE) với chất hấp phụ là silica gel đã được acid hóa (đã chuẩn bị ở trên) được hoạt hóa bằng 20 mL *n*-hexane trước khi nạp mẫu lên cột. Các cột SPE trên được điều hòa bằng 10 mL MeOH và sau đó là 10 mL *n*-hexane với tốc độ dòng khoảng 3 mL/phút. Dịch chiết được chuyển sang cột SPE và rửa giải bằng 12 mL dung môi là hỗn hợp hexane/dichloromethane (1/1, v/v). Dung dịch rửa giải được cô đặc dưới dòng nitơ nhẹ đến gần khô và sau đó định mức đến 1 mL bằng hexane. Lặp lại thao tác lắc mẫu với H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc để loại chất béo khỏi mẫu rồi tiến hành rửa hết acid trong mẫu bằng cách lắc mẫu nhiều lần với nước sạch. Sau đó mẫu được làm khô bằng cách sử dụng Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> khan. Dòng khí N<sub>2</sub> nhẹ được dùng để làm khô mẫu. Trước khi được phân tích trên hệ thống GC-EI-MS/MS, mẫu phân tích được định lượng đến 50 µL bằng *n*-hexane. Hàm lượng PAH và PCB trong các mẫu thực được định lượng bằng cách sử dụng đường cong hiệu chuẩn của các chất chuẩn đồng vị đánh dấu.

• *Chương trình phân tích định lượng PAH và PCB trong các mẫu thịt lợn hun khói bằng phương pháp GC-MS*

Thiết bị sắc ký khí (GC Trace 1310, Thermo Scientific, USA) bao gồm thiết bị bơm mẫu chất lỏng tự động TriPlus RSH kết hợp với detector ion hóa điện tử khối phổ liên tục (GC-EI-MS/MS) (Model TSQ 9000, Thermo Scientific, USA) đã được sử dụng để thu thập dữ liệu. Độ nhạy của máy quang phổ khối được kiểm tra thường xuyên bằng cách sử dụng FC-43 làm dung dịch hiệu chỉnh thiết bị. Cột mao quản Thermo TG-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm, pha tĩnh 5% methylphenyl polysiloxane) được sử dụng để phân tích 17 PAH và 28 PCB trong các mẫu thịt lợn hun khói. Thể tích bơm mẫu 1 µL thu được bằng cách sử dụng thiết bị bơm mẫu tự động dạng lỏng và sử dụng chế độ không chia dòng. Nhiệt độ của kim phun được giữ ở 280°C. Khí He (độ tinh khiết 99,999%) được sử dụng làm khí mang và được giữ ổn định ở tốc độ dòng 1,0 mL/phút trong toàn bộ thời gian sắc ký khí. Các hợp chất này được phân tích theo chương trình nhiệt độ như sau: nhiệt độ ban đầu giữ từ 80°C trong 3 phút, sau đó tăng lên 200°C với tốc độ 15°C/phút, rồi tiếp tục tăng với tốc độ 8°C/phút cho đến khi đạt 300°C, và cuối cùng giữ trong 5 phút để ổn định cột GC. Nhiệt độ chuyển tiếp của GC kết hợp với detector khối phổ được cài đặt ở 300°C. Nhiệt độ của nguồn ion hóa và chày điện tử và tứ cực được giữ ổn định lần lượt ở 280°C và 150°C. Năng lượng ion hóa được giữ ở mức 70eV. PAH và PCB đều

được phát hiện bởi đầu dò EI-MS/MS ở chế độ ion dương và chế độ giám sát phản ứng chọn lọc (selected reaction monitoring - SRM).

### 2.2.7. Phân tích hàm lượng PCDD/F trong các mẫu thịt lợn hun khói

- *Chiết mẫu*

Các mẫu thịt lợn hun khói được chiết theo quy trình tương tự quá trình chiết nhanh cho nhóm chất PAH và PCB. Tuy nhiên, trong quá trình chiết, dung dịch chuẩn đồng vị đánh dấu của PCDD/F được thêm vào mẫu thô với thể tích 50  $\mu\text{L}$  ở nồng độ 2  $\text{pg}/\mu\text{L}$ , trước khi chiết mẫu trên thiết bị chiết nhanh E-916.

Các chất chuẩn đồng vị đánh dấu  $^{13}\text{C}$  của PCDD/F được thêm vào các mẫu thịt lợn hun khói trước khi chiết nhằm đánh giá hiệu suất chiết của phương pháp được thực hiện theo hướng dẫn trong phương pháp 1613B của cơ quan bảo vệ môi trường (US EPA – United States Environmental Protection Agency) vào năm 1991 [70].

Các mẫu mẫu phân tích được thêm các đồng vị đánh dấu  $^{13}\text{C}$  (CIL EDF 4053) theo hướng dẫn được trình bày trong phương pháp 23 ban hành bởi US EPA vào năm 1994 [71].

- *Loại bỏ chất béo*

Dịch chiết được loại bỏ chất béo trước khi tinh chế và làm giàu hàm lượng POP trong mẫu. Phần dịch chiết còn lại sau khi xác định hàm lượng chất béo được chuyển sang ống li tâm 15mL rồi thêm khoảng 5 mL n-hexane vào ống. Sau đó,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc được thêm từ từ vào ống li tâm có chứa mẫu. Sau khi li tâm với tốc độ 4000 rpm trong 5 phút, phần chất lỏng trong ống li tâm được phân thành 2 lớp trong đó lớp acid sẽ ở dưới và phần dung môi hữu cơ sẽ nổi ở bên trên. Phần dung môi hữu cơ được chuyển sang một ống nghiệm khác rồi thêm 1mL nước deion, li tâm trong 5 phút. Lặp lại thí nghiệm 2 lần để loại được acid ra khỏi mẫu phân tích.

- *Làm sạch và làm giàu mẫu*

Sau khi loại acid, mẫu phân tích được đưa lên hệ cột silica gel đa lớp ghép nối với cột than hoạt tính để loại bỏ tạp chất ra khỏi mẫu. Mẫu phân tích sau khi làm sạch được tiến hành cất loại dung môi với áp suất giảm đến khi thể tích giảm còn dưới 1mL thì được chuyển tiếp vào ống nghiệm. Khí  $\text{N}_2$  được thổi vào ống nghiệm trên để làm khô mẫu. Sau đó, 50  $\mu\text{L}$  dung dịch IS với nồng độ 2  $\text{pg}/\mu\text{L}$  được thêm vào mẫu rồi tiếp tục được làm khô bằng khí  $\text{N}_2$ . Mẫu được định mức đến 10  $\mu\text{L}$  bằng nonane trước khi chuyển vào ống được mẫu và phân tích trên thiết bị GC-HRMS.

- *Quy trình phân tích định lượng PCDD/F trong các mẫu thịt lợn hun khói*

Quá trình phân tích PCDD/F được tiến hành trên hệ thống sắc kí khí Model 1310 Trace GC (Thermo Scientific, USA) ghép nối đầu dò khối phổ phân giải cao (DFS Magnetic Sector, Thermo Scientific, USA) (GC-HRMS). Hệ thống Trace GC được trang bị cùng với hệ thống bơm mẫu lỏng tự động và bộ ổn nhiệt.

Sự phân tách các PCDD/F được thực hiện trên cột mao quản TG-Dioxin (60m x 0,25 mm I.D. x 0,25  $\mu$ m, Thermo Scientific, USA). Chương trình nhiệt độ của quá trình phân tích đồng thời 17 PCDD/F được cài đặt như sau: ban đầu, nhiệt độ được giữ ở 140°C trong 2 phút, sau đó nhiệt độ tăng từ 14°C đến 228°C với tốc độ 40°C/phút và tiếp tục tăng từ 228°C đến 290°C với tốc độ 1,6°C/phút, gia nhiệt từ 290°C đến 315°C ở 5°C/phút, rồi giữ ở nhiệt độ không đổi ở 315°C trong 9 phút và sau đó làm nguội đến điểm bắt đầu của chương trình nhiệt độ. Độ trễ dung môi được cài đặt trong 17 phút. Detector khối phổ phân giải cao được kiểm tra và điều chỉnh thường xuyên bằng cách sử dụng dung dịch hiệu chỉnh thiết bị (FC-43) về độ chính xác khối lượng và hiệu quả phân giải khối lượng. Độ phân giải của khối phổ được đặt ở mức 10.000 ở 10% chiều cao cực đại. Các điều kiện sau đây được áp dụng để phân tách và phát hiện các hợp chất PCDD/F: chế độ giám sát ion chọn lọc (selected ion monitoring – SIM), He là khí mang ở tốc độ không đổi (1,3 mL/phút) trong suốt quá trình sắc kí khí, chế độ phun không chia dòng ở 250°C, nhiệt độ interface ở 260°C, và nhiệt độ chuyển tiếp và nhiệt độ nguồn ion hóa lần lượt là 280°C và 250°C. PCDD/F được xác định dựa trên thời gian lưu tương ứng kết hợp với hai khối lượng đặc trưng và tỷ lệ ion của hai ion liên quan đến độ không đảm bảo đo của phương pháp. Phân tích định lượng được thực hiện bằng phương pháp nội chuẩn, theo phương pháp 1613B [70] và phương pháp 23 được US EPA ban hành [71].

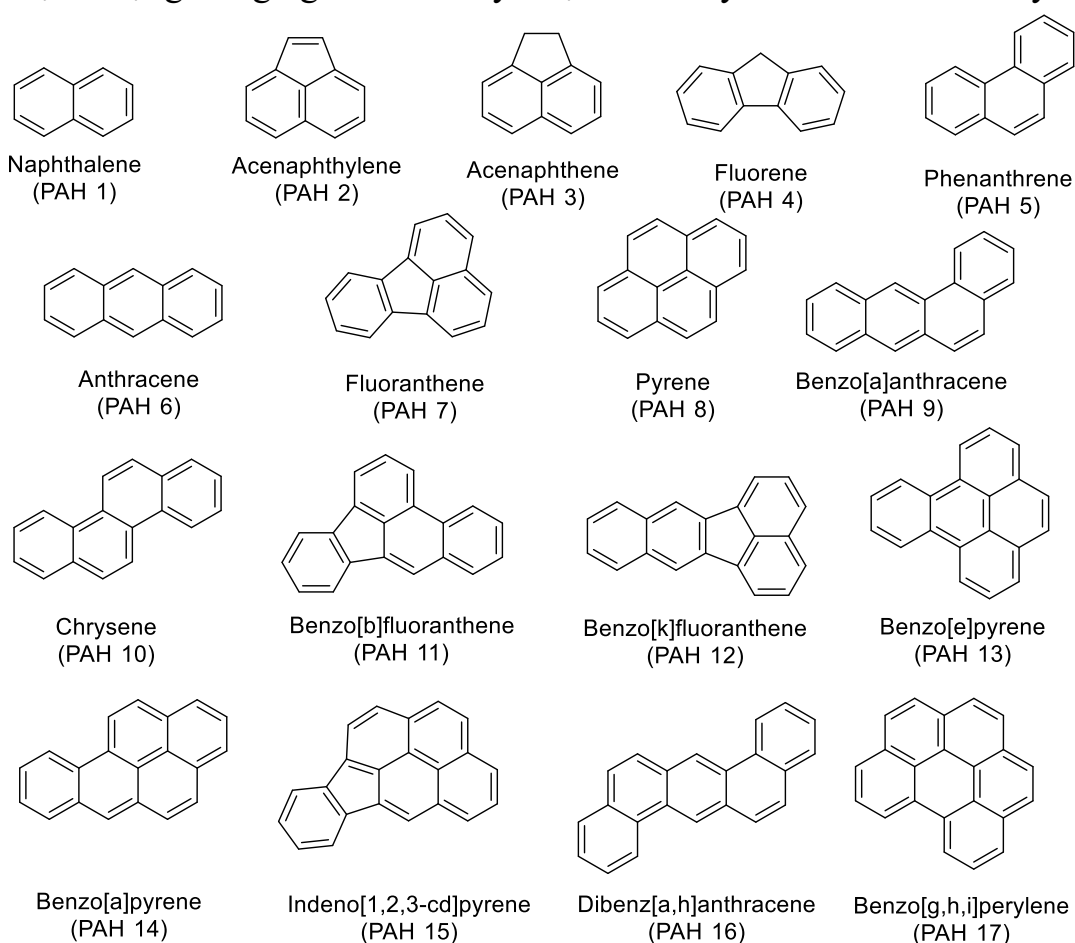
### CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hàm lượng POP trong các mẫu thịt lợn hun khói sẽ được phân tích bằng kỹ thuật thống kê đa biến không định hướng HCA (Hierarchical clustering analysis – kỹ thuật phân cụm thứ bậc) và PCA (Principal component analysis – kỹ thuật phân tích thành phần chính). HCA phân cụm các mẫu một cách có hệ thống dựa trên sự tương đồng giữa các mẫu nghiên cứu. Dựa trên dữ liệu về thành phần hóa học của từng mẫu, khoảng cách Euclide đã được tính toán, đồng thời, sự tương đồng giữa các đặc điểm được ghi lại và biểu diễn trên biểu đồ cây HCA. Trong khi đó, PCA đã sử dụng phép biến đổi không gian vector để giảm tính chiều của tập dữ liệu đa biến trước khi cung cấp cái nhìn tổng quan về dữ liệu trên mặt phẳng thứ nguyên thấp chỉ sử dụng các thành phần chính (PC).

#### 3.1. Đánh giá hàm lượng PAH có trong mẫu thịt lợn hun khói

##### 3.1.1. Hàm lượng PAH

Các hydrocarbon đa vòng thơm hay PAH (Polycyclic aromatic hydrocarbon) là nhóm các hợp chất hữu cơ có chứa ít nhất hai vòng thơm thuộc danh mục các chất ô nhiễm thực phẩm và môi trường [48]. Cấu trúc của 17 PAH được định lượng trong nghiên cứu này được trình bày ở *Hình 3.1* dưới đây.



**Hình 3.1.** 17 PAH được định lượng trong nghiên cứu

**Bảng 3.1.** Hàm lượng các PAH được định lượng trong các mẫu thịt lợn hun khói (ppb)

Mẫu	PAH 1	PAH 4	PAH 5	PAH 4	PAH 5	PAH 6	PAH 7	PAH 8	PAH 9	PAH 10	PAH 11	PAH 12	PAH 13	PAH 14	PAH 15	PAH 16	PAH 17
NP1	0	0	820	28	142	62	17	16	22	4	4	0	6	4	10	4	10
NP2	0	0	277	0	39	0	3	7	12	3	0	0	0	0	6	0	6
NP3	0	0	425	6	33	22	2	13	6	0	0	0	0	0	0	0	0
NP4	62	159	940	0	10	40	28	26	30	26	4	12	16	5	24	5	24
NP5	50	197	1027	3	468	59	8	25	11	4	0	0	0	0	0	0	0
PE1	1457	438	463	37	149	60	46	74	148	37	32	11	41	12	35	12	35
PE2	1890	385	236	32	143	67	249	76	165	29	42	49	43	13	41	12	68
PE3	2789	489	320	32	272	66	175	68	158	50	62	20	67	16	81	15	86
PE4	5242	580	750	0	20	48	36	95	143	27	28	26	10	5	17	2	38
PE5	4940	735	762	0	18	55	37	133	139	36	36	22	10	6	16	9	77
PE6	1720	307	462	38	217	79	119	80	170	41	41	15	47	11	47	11	47
PS1	1174	956	2253	28	594	234	294	337	0	57	0	4	56	36	34	36	34
PS2	1985	632	2497	23	430	317	303	519	0	50	0	23	93	49	130	49	30
PS3	2784	547	1806	26	217	416	168	308	0	91	0	18	48	90	49	90	49
PS4	1467	567	444	25	155	285	340	109	0	57	0	2	83	39	244	72	23
PS5	1928	438	841	65	177	216	243	98	0	61	0	2	48	35	89	51	41
PS6	1339	410	1054	17	276	311	346	776	0	66	0	33	46	41	80	41	78
M1	2491	162	2673	26	763	40	53	160	112	37	0	30	13	16	4	59	161
M2	2372	155	1357	0	417	11	144	427	132	0	14	4	25	11	6	11	63
M3	1448	542	3753	13	1084	340	6	168	94	20	0	0	20	6	12	6	12
M4	1699	685	276	0	87	12	23	46	24	7	5	0	4	2	38	5	17
M5	1025	246	2968	26	618	33	50	187	104	41	0	0	0	0	0	0	0
M6	2438	521	381	41	81	26	36	30	21	6	6	3	5	0	0	6	16
M7	2391	341	228	0	4	0	8	16	0	4	0	2	11	0	6	0	6
M8	2907	301	289	0	31	4	2	9	0	3	0	0	5	0	3	0	3
M9	2305	181	239	0	25	3	2	9	0	2	0	0	4	0	3	0	3

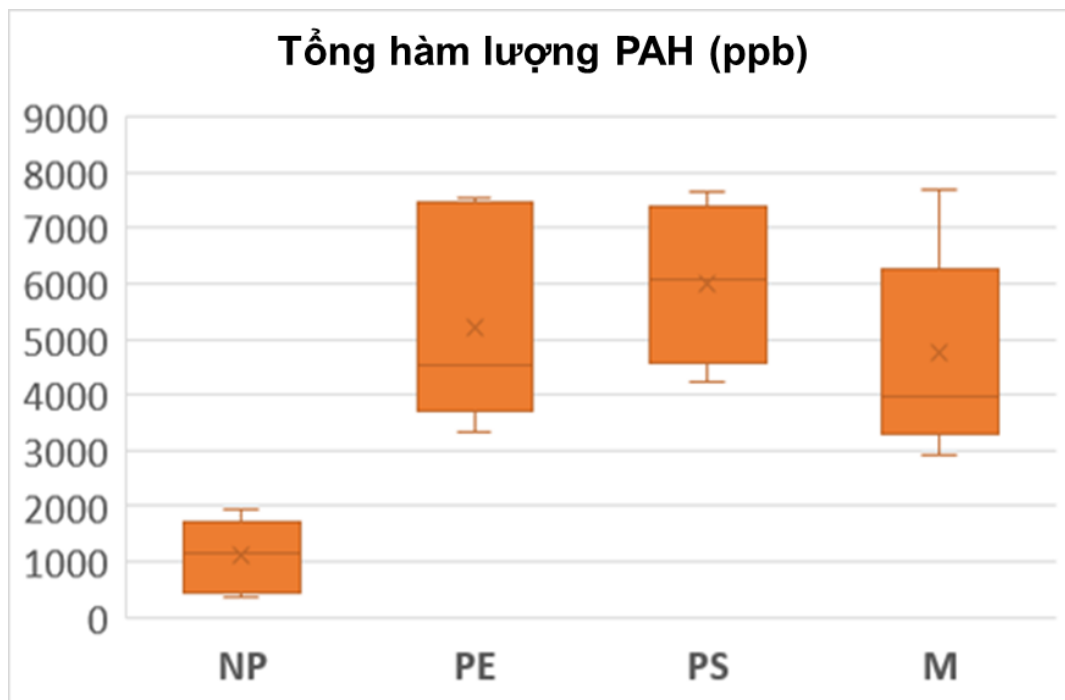
Để xác định hàm lượng PAH, kỹ thuật pha loãng đồng vị kết hợp với sắc kí khí ghép nối detector khối phổ được sử dụng trong nghiên cứu này. Thông tin định lượng của các PAH được trình bày chi tiết lần lượt trong *Bảng 3.2* dưới đây

**Bảng 3.2:** Thông tin định lượng 17 PAH và các chất chuẩn đồng vị đánh dấu

STT	Ký hiệu	Tên đầy đủ	Định lượng	CE (eV)	Định tính	CE (eV)	Thời gian lưu (phút)
<i>Naphthalene-D<sub>8</sub></i>			136,13 → 136,13	10			4,10
1	PAH 1	Naphthalene	128,08 → 102,06	15	128,08 → 127,09	15	4,10
<i>Acenaphthylene-D<sub>10</sub></i>			162,16 → 162,16	10	164,17 → 162,16	10	6,53
2	PAH 2	Acenaphthylene	152,08 → 151,10	15	152,08 → 150,08	30	6,53
3	PAH 3	Acenaphthene	153,11 → 152,11	15	154,12 → 152,12	30	6,80
4	PAH 4	Fluorene	166,10 → 165,10	15	166,10 → 163,08	40	7,64
<i>Phenanthrene-D<sub>10</sub></i>			188,17 → 188,17	10	188,17 → 160,14	20	9,21
5	PAH 5	Phenanthrene	178,11 → 152,09	20	178,11 → 176,11	25	9,21
6	PAH 6	Anthracene	178,11 → 152,08	20	178,11 → 176,10	25	9,31
7	PAH 7	Fluoranthene	202,08 → 200,10	30	202,08 → 201,10	20	11,44
8	PAH 8	Pyrene	202,11 → 200,10	35	202,11 → 201,11	20	11,88
<i>Chrysene-D<sub>12</sub></i>			240,19 → 236,18	30			14,58
9	PAH 9	Benzo[a]anthracene	228,11 → 226,12	30	228,11 → 224,09	40	14,50
10	PAH 10	Chrysene	228,12 → 226,11	30	228,12 → 224,09	40	14,58
<i>Perylene-D<sub>12</sub></i>			264,19 → 260,19	40			17,41
11	PAH 11	Benzo[b]fluoranthene	252,12 → 250,12	30	252,12 → 248,10	40	16,82
12	PAH 12	Benzo[k]fluoranthene	252,12 → 250,12	30	252,12 → 248,10	40	16,87
13	PAH	Benzo[e]pyrene	252,12 →	35	252,11 →	40	17,36

	13		250,11		248,09		
14	PAH 14	Benzo[a]pyrene	252,12 → 250,12	30	252,12 → 248,10	40	17,46
15	PAH 15	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276,15 → 274,12	40	274,12 → 272,08	35	20,07
16	PAH 16	Dibenz[a,h]anthracene	278,15 → 276,12	35	276,12 → 274,10	30	20,16
17	PAH 17	Benzo[g,h,i]perylene	276,14 → 274,10	40			20,79

Dựa vào kết quả của quá trình sắc kí, toàn bộ dữ liệu được thu thập và xử lí trên phần mềm X-Calibur để thu được hàm lượng của mỗi PAH trong các mẫu phân tích. Kết quả chi tiết được trình bày chi tiết trong Bảng 3.1 ở và tổng hàm lượng PAH trong các mẫu được biểu diễn bằng biểu đồ hộp trong Hình 3.2 dưới đây:



**Hình 3.2.** Biểu đồ hộp về tổng hàm lượng PAH trong các nhóm mẫu

Các nghiên cứu được công bố trước đây đã chỉ ra rằng một trong những nguồn ô nhiễm chính của PAH trong thực phẩm là các quá trình xử lí thực phẩm bằng nhiệt như hun khói, nướng hay sấy khói [73]. Lí do của hiện tượng này chính là quá trình nhiệt phân và oxi hóa sinh khối mùn cưa không hoàn toàn: thay vì đốt cháy hoàn toàn để tạo ra khí CO<sub>2</sub> và hơi nước, quá trình polymer hóa xảy ra và các PAH được tạo thành [74-76]. Sau đó, các hợp chất này được giải phóng và bám trên bề mặt thực phẩm nhờ quá trình hun khói thực phẩm.

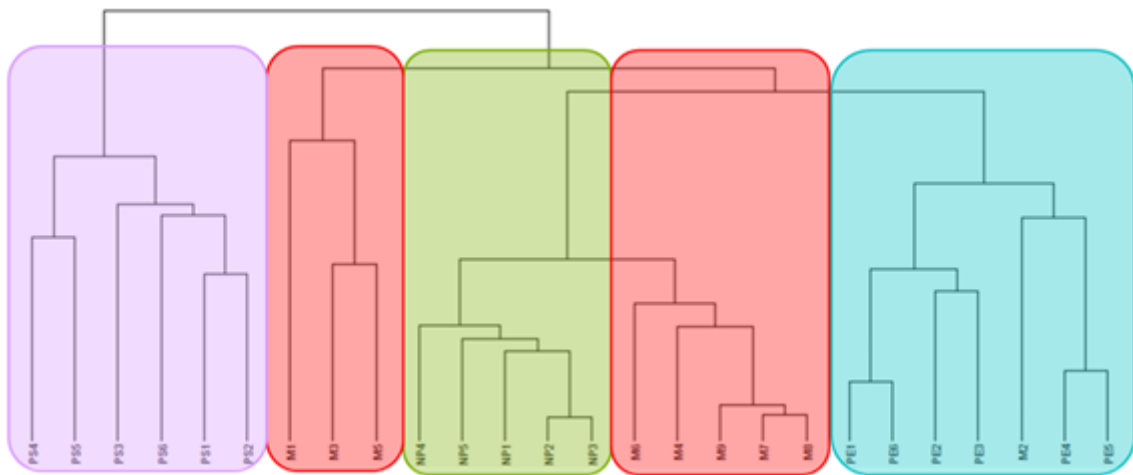
Có thể thấy rằng hàm lượng PAH trong các mẫu NP thấp hơn và có sự khác biệt đáng kể so với các nhóm mẫu còn lại. Trong khi tổng hàm lượng PAH trong các mẫu NP dao động trong khoảng 500 đến 1000 ppb thấp hơn hẳn so với

hàm lượng của nhóm chất này trong các nhóm mẫu PE, PS và M (dao động trong khoảng từ 3000 đến gần 7000 ppb). Sự khác biệt về hàm lượng PAH giữa các nhóm mẫu được dự đoán là do sự có mặt của các polymer và các chất ô nhiễm khác trong quá trình đốt cháy. Để chỉ rõ sự khác biệt này, các kỹ thuật phân tích thống kê đa biến được sử dụng để phân tích và đánh giá sự khác biệt giữa các nhóm mẫu.

### 3.1.2. Kết quả phân tích số liệu bằng các kỹ thuật thống kê đa biến

Dữ liệu về hàm lượng PAH trong các mẫu thịt lợn hun khói kết hợp với các kỹ thuật thống kê đa biến như HCA và PCA được tiến hành để đánh giá sự khác biệt về hàm lượng các hợp chất này trong các mẫu thịt lợn được hun khói với các nguyên liệu khác nhau và chỉ ra thành phần hóa học đặc trưng khi sử dụng các nguyên liệu hun khói khác nhau.

HCA (kỹ thuật phân cụm thứ bậc) là một trong những kỹ thuật phân tích thống kê đa biến nhằm phân cụm dữ liệu dựa trên sự tương đồng của các yếu tố phân tích giữa các mẫu. Trong nghiên cứu này, dựa trên hàm lượng POP trong các mẫu phân tích, khoảng cách Euclide được tính toán và sử dụng để biểu diễn sự tương đồng giữa các mẫu phân tích sau đó được ghi lại và hiển thị trên sơ đồ cây HCA trong *Hình 3.3* dưới đây. Có thể thấy rằng, sự phân bố của các nhóm NP, PE và PS trên biểu đồ cây HCA tương đối rõ ràng. Trong khi đó, các mẫu trong nhóm M được chia thành hai nhóm nhỏ hơn và nằm ở hai phía khác nhau của nhóm NP. Xu hướng này cũng xuất hiện ở cả hai biểu đồ kép PCA được tạo bởi: PC1 - PC2 và PC1 - PC3.

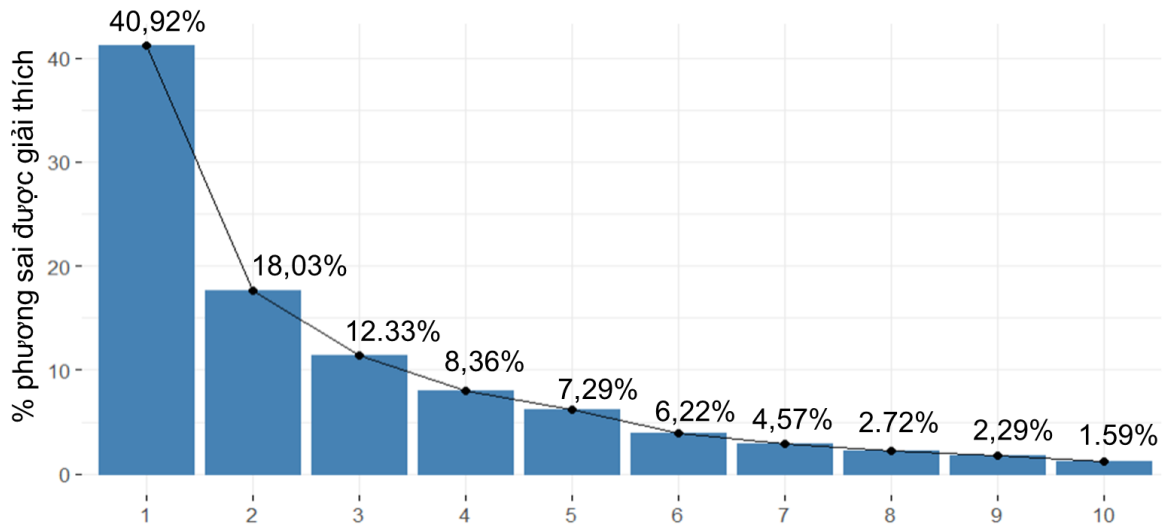


**Hình 3.3.** Biểu đồ cây của các mẫu thịt lợn hun khói dựa trên hàm lượng PAH được định lượng

Biểu đồ sụt giảm phương sai (scree plot) cho thấy tỉ lệ phương sai mà mỗi PC được giải thích giảm dần theo thứ tự từ PC đầu tiên đến PC cuối cùng. Từ *Hình 3.4* dưới đây cho thấy khoảng 40% phương sai được giải thích ở PC1, theo sau là PC2 và PC3 với tỉ lệ phương sai được biểu diễn giảm nhanh chóng xuống



lần lượt gần 18% và 12%. Vì tổng tỉ lệ phần trăm phương sai được giải thích trên PC1, PC2 và PC3 đạt trên 70% nên có thể sử dụng ba PC này để biểu diễn và phân tích toàn bộ dữ liệu.

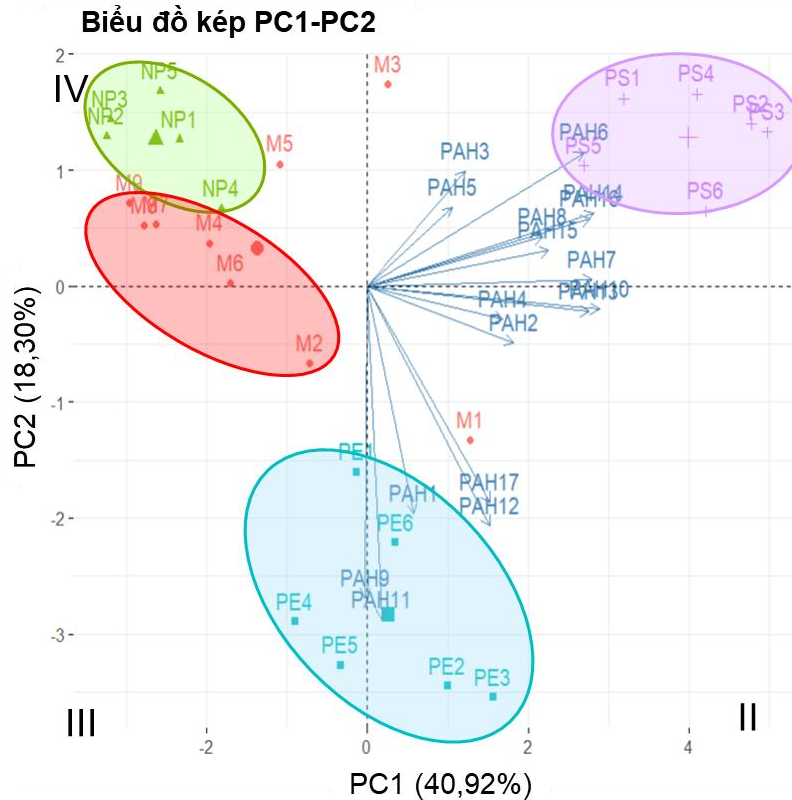


**Hình 3.4.** Biểu đồ sụt giảm phương sai của các thành phần chính biểu diễn hàm lượng PAH trong các mẫu thịt lợn hun khói

Biểu đồ kép (biplot) là sự kết hợp của biểu đồ phân tán (score plot) và biểu đồ tải (loading plot). Trong khi biểu đồ phân tán hai chiều cho phép trực quan hóa sự phân bố các nhóm mẫu trong không gian hai chiều mới theo kỹ thuật giảm chiều dữ liệu thì biểu đồ tải cho thấy cường độ ảnh hưởng của từng yếu tố khảo sát lên các PC dưới dạng vector. Vì vậy, biểu đồ kép có thể được sử dụng để thể hiện trực quan cả hai dữ liệu nói trên cùng lúc trên một biểu đồ.

Trên biểu đồ kép tạo bởi PC1 và PC2 ở trong Hình 3.5, các mẫu trong nhóm NP, PS và PE được đặt ở các vùng riêng biệt trên biểu đồ với các đặc tính hóa học khác nhau. Theo đó các mẫu thuộc nhóm PS nằm hoàn toàn ở góc phần tư thứ I với vector của một số PAH như anthracene (PAH 6), pyrene (PAH 8), benzo[a] pyrene (PAH 14) và dibenz[a,h]anthracene (PAH 16). Kết hợp với thông tin về hàm lượng PAH trong các mẫu phân tích, các hợp chất này có thể coi là các chỉ thị hóa học của nhóm PS. Trong khi đó, các mẫu PE phân bố chủ yếu xung quanh chiều âm của PC2 cùng với vector của hai PAH, bao gồm benzo[a]anthracene (PAH 9) và benzo[b]fluoranthene (PAH 11). Theo Bảng 3.1, hàm lượng anthracene (PAH 6), pyrene (PAH 8), benzo[a]pyrene (PAH 14) và dibenz[a,h]anthracene (PAH 16) trong các mẫu PS thay đổi trong khoảng từ 100 đến gần 800 ppb đối với anthracene (PAH 6) và pyrene (PAH 8); và từ 30 đến 90 ppb đối với benzo[a]pyrene (PAH 14) và dibenz[a,h]anthracene (PAH 16), cao hơn so với hàm lượng các chất này ở các nhóm khác. Đối với các mẫu PE, hàm lượng benzo[a] anthracene (PAH 9) và benzo[b]fluoranthene (PAH 11) thay đổi lần lượt khoảng 150 ppb và 40 ppb. Ngoài ra, mẫu của hai nhóm còn lại được phân bố chiều âm của PC1, chủ yếu nằm ở góc phần tư thứ IV của biểu đồ.

Các mẫu trong nhóm M bị phân tán khi biểu diễn trên biểu đồ kép PC1 - PC2 và cũng được chia thành 2 nhóm nhỏ hơn, tương tự như kết quả trên biểu đồ cây HCA, trong đó một nhóm gồm các mẫu M2, M4, M6, M7, M8, M9; còn các mẫu M1, M3, M5 nằm phân tán trên mặt phẳng của biểu đồ kép PC1-PC2.

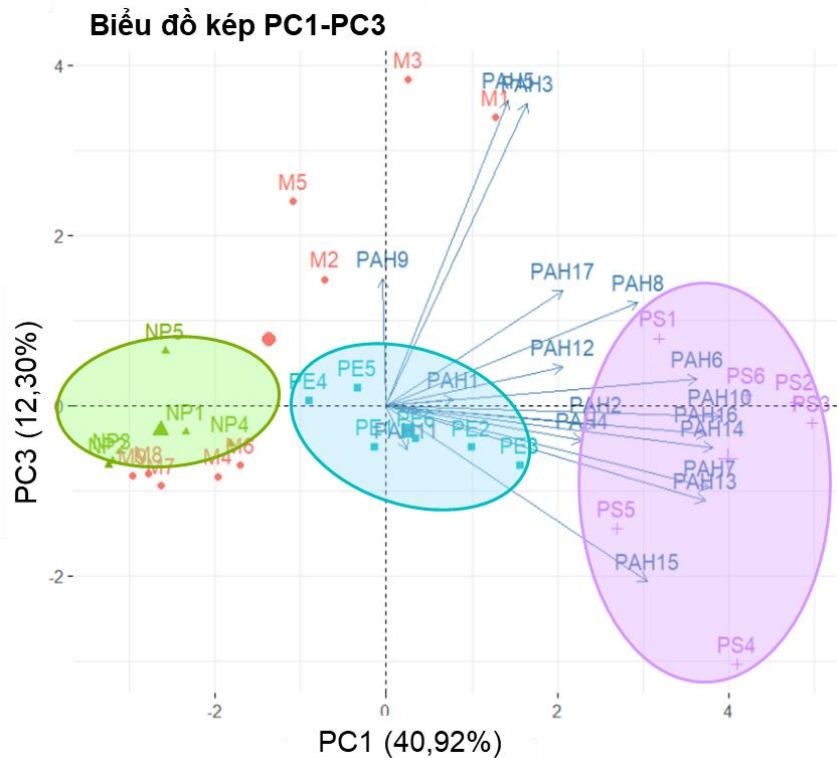


**Hình 3.5.** Biểu đồ kép PCA (PC1-PC2) của các mẫu thịt lợn hun khói do hàm lượng các PAH trong các mẫu thịt lợn hun khói.

Mặc dù các mẫu thuộc nhóm NP và một phần của nhóm M nằm ở góc phần tư IV trên mặt phẳng, sự phân biệt giữa hai nhóm này tương đối rõ ràng. Trong khi các mẫu thuộc nhóm NP phân bố ngược hướng với các vector đại diện cho naphthalene (PAH 1), benzo[k]fluoranthene (PAH 12) và benzo[g,h,i]perylene (PAH 17), thì các mẫu thuộc nhóm M phân bố ở phần mặt phẳng ngược với chiều của các vector của các hợp chất acenaphthylene (PAH 2), fluorene (PAH 4), chrysene (PAH 10), benzo[b]fluoranthene (PAH 11), and benzo[e]pyrene (PAH 13). Kết quả về sự phân bố của các mẫu thuộc nhóm NP và M cũng như hướng của các vector đại diện cho các PAH tham chiếu trên biểu đồ kép PC1-PC2 đã gợi ý về sự chênh lệch hàm lượng PAH trong các mẫu kể trên so với các nhóm mẫu còn lại. Kết hợp với dữ liệu trong *Bảng 3.1*, ta thấy hàm lượng của naphthalene (PAH 1), benzo[k]fluoranthene (PAH 12) và benzo[g,h,i]perylene (PAH 17) trong các mẫu NP thấp hơn đáng kể so với ba nhóm mẫu còn lại. Đặc biệt, hàm lượng của naphthalene của nhóm NP đều thấp hơn 100 ppb, trong khi hàm lượng của PAH này trong các mẫu khác đều trên 1000 ppb. Từ đó, ba PAH kể trên được coi là chỉ thị âm của nhóm mẫu NP: giúp

phân biệt các mẫu thuộc nhóm NP với các mẫu thuộc ba nhóm còn lại. Hiện tượng này tương tự với xu hướng về hàm lượng của acenaphthylene (PAH 2), fluorene (PAH 4), chrysene (PAH 10), benzo[b]fluoranthene (PAH 11) và benzo[e]pyrene (PAH 13) trong các mẫu thuộc nhóm M. Do đó, đây cũng được coi là các chỉ thị hóa học âm của nhóm mẫu này.

Trong biểu đồ kép PC1-PC3 của hàm lượng PAH ở Hình 3.6, nhóm M vẫn được chia thành hai nhóm nhỏ hơn và phân bố xen kẽ với các mẫu NP. Thêm vào đó, ngoại trừ các mẫu thuộc nhóm M, ba nhóm mẫu còn lại bao gồm NP, PE và PS phân bố dọc theo PC1 trên biểu đồ kép PC1-PC3 theo thứ tự từ trái sang phải. Hơn nữa, có thể thấy rằng, vector biểu diễn các PAH đều hướng về phía chiều dương của PC1. Biểu đồ kép PC1-PC3 kết hợp với dữ liệu về hàm lượng PAH trong các mẫu thịt lợn hun khói cho phép ta có cái nhìn toàn diện về sự chênh lệch hàm lượng của nhóm chất này giữa các mẫu được hun khói bằng các vật liệu khác nhau. Trong đó, hàm lượng PAH được phát hiện trong các mẫu thuộc nhóm PS là cao nhất, sau đó lần lượt là các mẫu thuộc nhóm PE và NP. Kết quả này cho thấy sự có mặt của các loại polymer (polyethylene và polystyrene) thúc đẩy sự hình thành PAH trong quá trình đốt cháy các loại nguyên liệu. Đồng thời, lượng PAH này được chuyển vào thực phẩm (thịt lợn hun khói) thông qua quá trình hun khói, từ đó gây ra sự khác biệt trong hàm lượng PAH phát hiện trong các nhóm mẫu NP, PE, PS và M.



**Hình 3.6.** Biểu đồ kép PCA (PC1-PC3) của các mẫu thịt lợn hun khói do hàm lượng các PAH trong các mẫu thịt lợn hun khói

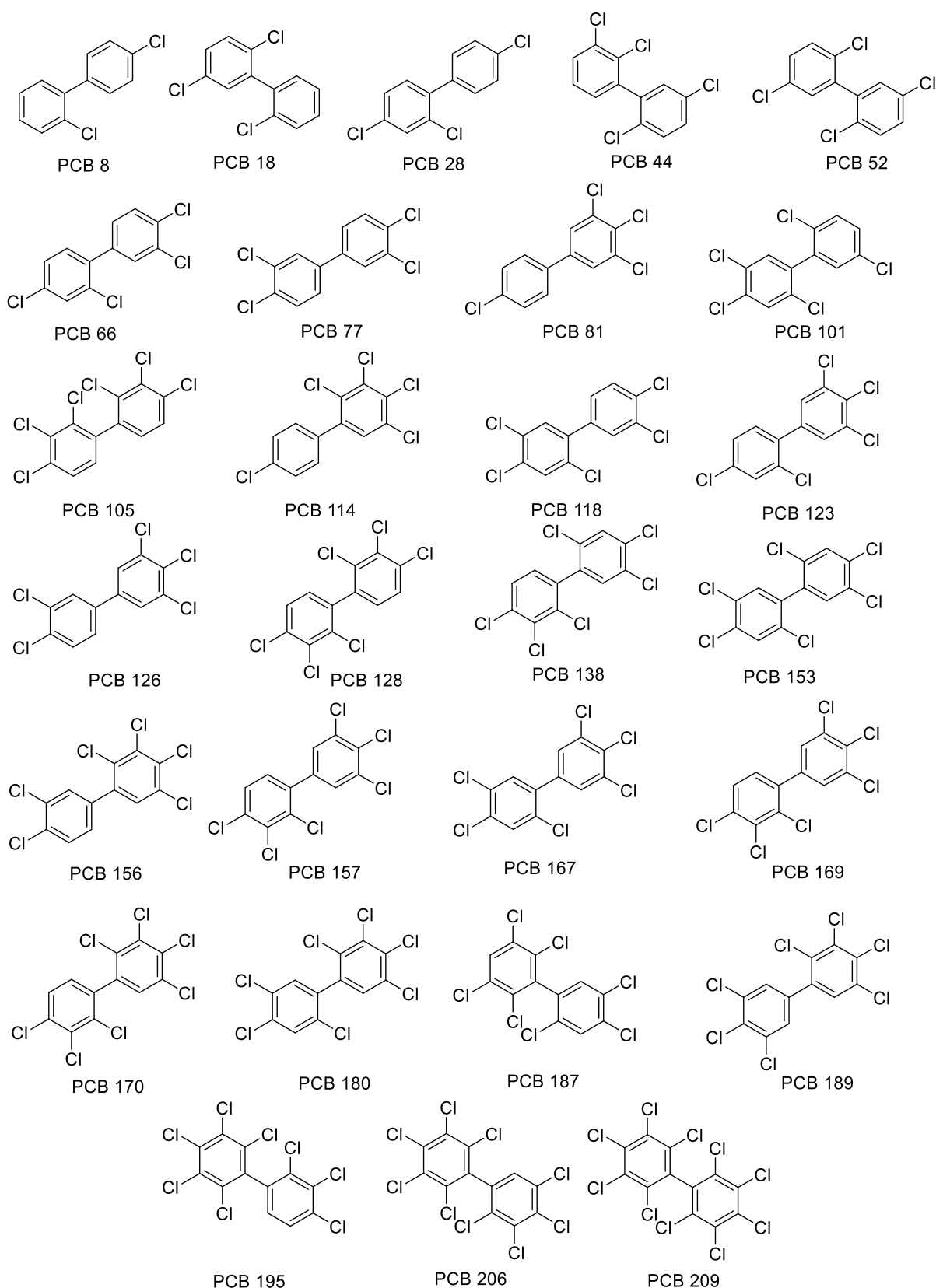
Hơn nữa, hàm lượng PAH trong các mẫu PS thường cao hơn so với các mẫu thuộc nhóm PE. Đó là lí do trong khi các mẫu nhóm PE có xu hướng phân bố xung quanh gốc tọa độ, trong khi các mẫu thuộc nhóm PS thường phân bố lệch về chiều dương của PC1 cũng như chiều dương của đa số các vector biểu diễn hàm lượng các PAH. Điều này có thể được giải thích rằng lượng dư styrene từ quá trình polymer hóa không hoàn toàn và quá trình depolymer hóa có thể trở thành tiền chất cho quá trình tổng hợp PAH [77, 78]. Vì vậy, quá trình đốt cháy polystyrene giải phóng lượng lớn PAH và chuyển vào các mẫu phân tích trong suốt quá trình hun khói [79].

Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng PAH được coi là tiền chất hữu cơ của PCDD/F và PCB được tạo ra trong quá trình đốt cháy, điều này gợi ý rằng các phương pháp hun khói có thể cung cấp các điều kiện cần thiết để thúc đẩy ô nhiễm các hợp chất này trong các mẫu thịt lợn hun khói [80-82]. Vì vậy, sự khác biệt về hàm lượng PCB cũng như PCDD/F giữa các nhóm mẫu và sự phân bố của các mẫu này trên biểu đồ cây HCA hay biểu đồ kép PCA có thể được dự đoán dựa trên tương quan về hàm lượng PAH.

## **3.2. Đánh giá hàm lượng PCB có trong mẫu thịt lợn hun khói**

### **3.2.1. Hàm lượng PCB**

Polychlorinated biphenyl hay PCB là các hợp chất hữu cơ có chứa các nguyên tử chlorine gắn vào các vòng biphenyl và là các chất độc hại đối với sức khỏe con người, ví dụ như gây ung thư, đột biến gen... [83]. Tùy thuộc vào vị trí của các nguyên tử chlorine, người ta chia PCB thành hai loại: PCB đồng phẳng (coplanar PCB) hoặc non-*ortho* PCB và PCB không đồng phẳng (non-planar PCB). Trong đó, PCB đồng phẳng có cấu trúc cứng nhắc với hai vòng phenyl nằm trong cùng một mặt phẳng, tương tự như PCDD/F và còn được gọi là PCB tương tự dioxin (dioxin-like PCB) [84]. Vì vậy chúng có cùng cơ chế kích hoạt thụ thể aryl hydrocarbon (AHR), nhưng ái lực liên kết của chúng với AHR rất khác nhau, dẫn đến sự khác biệt cao về độc tính và các tác động khác đến sức khỏe con người [85], các PCB đồng phẳng và mono-*ortho* PCB được coi là những tác nhân gây ra độc tính và được xếp vào nhóm các hợp chất liên quan đến dioxin (dioxin-related compounds hay DRC). Cấu trúc của 27 PCB được định lượng trong nghiên cứu này được thể hiện trên *Hình 3.7*.



**Hình 3.7. Cấu trúc của 28 PCB được định lượng**

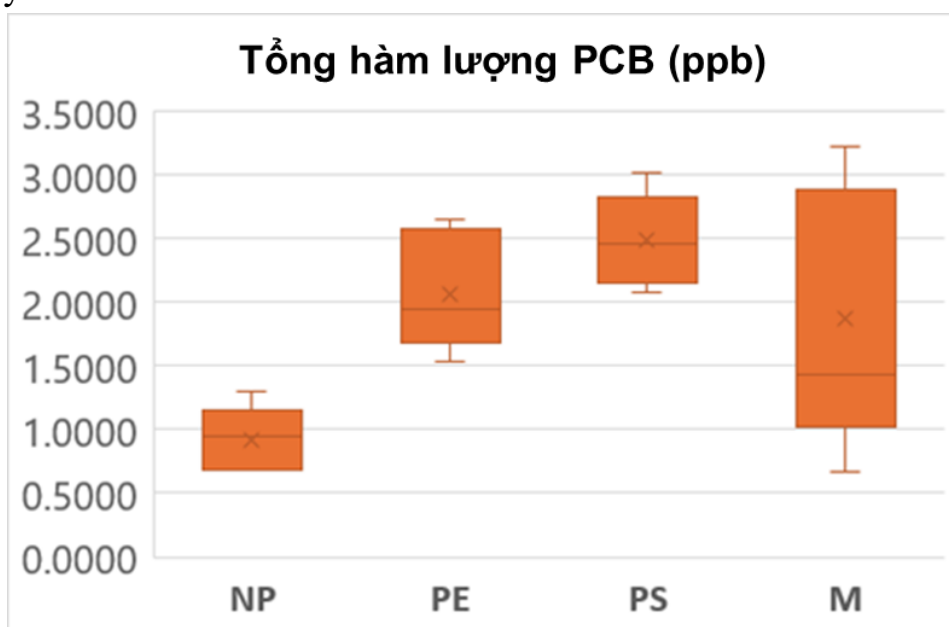
Kỹ thuật pha loãng đồng vị và kỹ thuật GC-MS cũng được sử dụng để xác định hàm lượng của 28 PCB có mặt trong các mẫu thịt lợn hun khói. Thông tin của các PCB được định lượng trong nghiên cứu này được trình bày chi tiết trong *Bảng 3.3* dưới đây.

**Bảng 3.3:** Thông tin định lượng của 28 PCB và các chất chuẩn đồng vị đánh dấu

STT	Ký hiệu	Định lượng	CE (eV)	Định tính	CE (eV)	Thời gian lưu (phút)
$^{13}\text{C-PCB28}$		270,0 → 198,0	35	270,0 → 163,0	40	9,83
1	PCB 8	222,0 → 152,0	22	224,0 → 152,0	22	8,48
2	PCB 18	256,0 → 186,0	22	258,0 → 188,0	22	9,09
3	PCB 28	256,0 → 186,0	22	258,0 → 188,0	22	9,83
$^{13}\text{C-PCB52}$		304,0 → 232,0	45	304,0 → 269,0	10	10,34
4	PCB 44	289,9 → 219,9	22	291,9 → 221,9	22	10,65
5	PCB 52	289,9 → 219,9	22	291,9 → 221,9	22	10,34
6	PCB 66	289,9 → 219,9	22	291,9 → 221,9	22	11,36
7	PCB 77	289,9 → 219,9	22	291,9 → 221,9	22	12,37
8	PCB 81	289,9 → 219,9	22	291,9 → 221,9	22	12,20
$^{13}\text{C-PCB101}$		338,0 → 268,0	30	338,0 → 303,0	10	11,72
9	PCB 101	323,9 → 253,9	22	325,9 → 255,9	22	11,72
10	PCB 105	323,9 → 253,9	22	325,9 → 255,9	22	13,20
11	PCB 114	323,9 → 253,9	22	325,9 → 255,9	22	12,94
12	PCB 118	323,9 → 253,9	22	325,9 → 255,9	22	12,77
13	PCB 123	323,9 → 253,9	22	325,9 → 255,9	22	12,70
14	PCB 126	323,9 → 253,9	22	325,9 → 255,9	22	13,77
$^{13}\text{C-PCB153}$		372,0 → 302,0	30	372,0 → 337,0	10	13,11
15	PCB 153	357,9 → 287,9	22	359,9 → 289,9	22	13,11
$^{13}\text{C-PCB138}$		372,0 → 302,0	40	372,0 → 337,0	10	13,57
16	PCB 128	357,9 → 287,9	22	359,9 → 289,9	22	14,02
17	PCB 138	357,9 → 287,9	22	359,9 → 289,9	22	13,57
18	PCB 156	357,9 → 287,9	22	359,9 → 289,9	22	14,45
19	PCB 157	357,9 → 287,9	22	359,9 → 289,9	22	14,53
20	PCB 167	357,9 → 287,9	22	359,9 → 289,9	22	14,07
21	PCB 169	357,9 → 287,9	22	359,9 → 289,9	22	15,11
$^{13}\text{C-PCB180}$		406,0 → 336,0	40	406,0 → 371,0	20	14,71
22	PCB 170	391,9 → 321,9	22	393,9 → 323,9	22	15,19

23	PCB 180	391,9 → 321,9	22	393,9 → 323,9	22	14,71
24	PCB 187	391,9 → 321,9	22	393,9 → 323,9	22	13,81
25	PCB 189	391,9 → 321,9	22	393,9 → 323,9	22	15,71
	<sup>13</sup> C-PCB209	507,7 → 437,8	28	509,7 → 439,8	28	17,36
26	PCB 195	427,8 → 355,8	22	429,8 → 357,8	22	15,91
27	PCB 206	461,7 → 391,8	22	463,8 → 393,8	22	16,86
28	PCB 209	497,7 → 427,8	22	495,7 → 425,8	22	17,36

Tín hiệu của 28 PCB được thu thập và được sử dụng làm cơ sở để xác định hàm lượng PCB trong các mẫu thịt lợn hun khói. Hàm lượng PCB trong các mẫu phân tích được trình bày chi tiết trong *Bảng 3.4* và *Bảng 3.5* ở phần phụ lục và tổng hàm lượng PAH trong các mẫu được biểu diễn bằng biểu đồ ở *Hình 3.8* dưới đây:



**Hình 3.8.** Biểu đồ hộp về tổng hàm lượng PCB trong các nhóm mẫu

Kết quả về hàm lượng PCB trong các mẫu thịt lợn hun khói cho thấy PCB được phát hiện ở tất cả các nhóm mẫu. Từ biểu đồ hộp ở *Hình 3.8* về hàm lượng PCB có thể thấy rằng sự khác biệt giữa các nhóm mẫu khá rõ ràng. Tương tự với tổng hàm lượng PAH trong các mẫu phân tích, tổng hàm lượng PCB được phát hiện trong các mẫu NP là thấp nhất, với khoảng giá trị từ 0,6 đến 1,2 ppb. Khoảng giá trị của các mẫu nhóm PE và PS dao động trong các khoảng khác nhau lần lượt là 1,5 đến 2,6 ppb và 2,0 đến 3,0 ppb. Sự khác biệt giữa tổng hàm lượng PAH và PCB nằm ở khoảng giá trị của nhóm mẫu M. Về hàm lượng PCB, các mẫu thuộc nhóm mẫu M biến đổi trong khoảng rộng nhất khi so sánh với các nhóm mẫu còn lại và không có sự khác biệt rõ rệt với các mẫu thuộc nhóm NP như với tổng hàm lượng PAH.

**Bảng 3.4.** Hàm lượng các PCB được định lượng trong các mẫu thịt lợn hun khói (ppb)

<b>Mẫu</b>	<b>PCB 8</b>	<b>PCB 18</b>	<b>PCB 28</b>	<b>PCB 44</b>	<b>PCB 52</b>	<b>PCB 66</b>	<b>PCB 77</b>	<b>PCB 81</b>	<b>PCB 101</b>	<b>PCB 123</b>	<b>PCB 118</b>	<b>PCB 114</b>	<b>PCB 105</b>	<b>PCB 126</b>
<b>NP1</b>	0,116	0,096	0,083	0,027	0,019	0,074	0,034	0,039	0,011	0,000	0,008	0,015	0,000	0,000
<b>NP2</b>	0,117	0,071	0,257	0,146	0,013	0,072	0,028	0,014	0,020	0,000	0,017	0,018	0,000	0,000
<b>NP3</b>	0,152	0,083	0,213	0,078	0,126	0,05	0,008	0,018	0,112	0,000	0,003	0,140	0,000	0,000
<b>NP4</b>	0,018	0,024	0,081	0,051	0,013	0,057	0,009	0,009	0,020	0,000	0,005	0,080	0,000	0,000
<b>NP5</b>	0,164	0,063	0,241	0,107	0,014	0,051	0,047	0,010	0,032	0,000	0,024	0,012	0,000	0,000
<b>PE1</b>	0,036	0,078	0,228	0,151	0,020	0,346	0,030	0,015	0,128	0,007	0,074	0,120	0,032	0,056
<b>PE2</b>	0,030	0,390	0,140	0,020	0,050	0,010	0,034	0,013	0,020	0,020	0,010	0,143	0,010	0,076
<b>PE3</b>	0,037	0,250	0,370	0,100	0,080	0,096	0,045	0,022	0,055	0,009	0,050	0,137	0,018	0,068
<b>PE4</b>	0,036	0,278	0,966	0,132	0,026	0,067	0,053	0,036	0,012	0,005	0,111	0,220	0,004	0,070
<b>PE5</b>	0,0300	0,390	0,310	0,120	0,019	0,090	0,051	0,020	0,007	0,008	0,020	0,130	0,003	0,070
<b>PE6</b>	0,055	0,094	0,168	0,287	0,271	0,082	0,006	0,025	0,114	0,006	0,028	0,127	0,039	0,022
<b>PS1</b>	0,042	0,430	0,230	0,080	0,080	0,034	0,023	0,015	0,043	0,042	0,042	0,157	0,034	0,080
<b>PS2</b>	0,063	0,305	0,621	0,082	0,200	0,045	0,028	0,008	0,050	0,043	0,082	0,244	0,025	0,080
<b>PS3</b>	0,100	0,214	0,279	0,084	0,054	0,094	0,011	0,026	0,028	0,039	0,026	0,209	0,024	0,070
<b>PS4</b>	0,249	0,175	0,516	0,067	0,017	0,195	0,083	0,021	0,078	0,126	0,050	0,008	0,018	0,112
<b>PS5</b>	0,040	0,516	0,310	0,060	0,060	0,020	0,023	0,010	0,050	0,020	0,056	0,100	0,026	0,040
<b>PS6</b>	0,035	0,470	0,540	0,080	0,097	0,050	0,018	0,010	0,062	0,051	0,034	0,150	0,040	0,050
<b>M1</b>	0,155	0,062	0,191	0,027	0,022	0,057	0,048	0,009	0,031	0,009	0,017	0,008	0,018	0,033
<b>M2</b>	0,123	0,256	0,249	0,064	0,071	0,009	0,142	0,018	0,178	0,016	0,060	0,056	0,000	0,031
<b>M3</b>	0,143	0,120	0,255	0,066	0,028	0,130	0,000	0,010	0,080	0,000	0,013	0,000	0,008	0,000
<b>M4</b>	0,070	0,270	0,290	0,021	0,120	0,184	0,024	0,010	0,070	0,000	0,020	0,130	0,020	0,090
<b>M5</b>	0,041	0,060	0,097	0,017	0,109	0,034	0,000	0,000	0,195	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>M6</b>	0,1500	0,240	0,270	0,070	0,070	0,055	0,100	0,010	0,210	0,010	0,010	0,050	0,000	0,040
<b>M7</b>	0,000	0,120	0,350	0,060	0,090	0,020	0,010	0,000	0,060	0,010	0,000	0,010	0,000	0,000
<b>M8</b>	0,200	0,290	0,450	0,030	0,160	0,240	0,000	0,000	0,120	0,020	0,000	0,000	0,000	0,100
<b>M9</b>	0,140	0,180	0,270	0,020	0,060	0,010	0,000	0,000	0,040	0,010	0,050	0,000	0,000	0,020



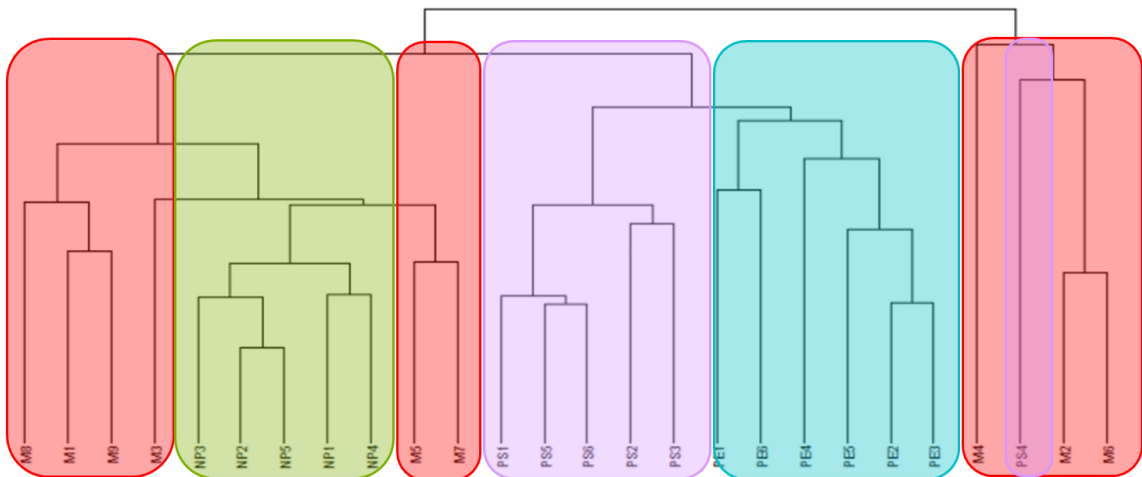
*Bảng 3.5. Hàm lượng các PCB được định lượng trong các mẫu thịt lợn hun khói (ppb) (tiếp)*

<b>Mẫu</b>	<b>PCB 153</b>	<b>PCB 138</b>	<b>PCB 156</b>	<b>PCB 128</b>	<b>PCB 167</b>	<b>PCB 157</b>	<b>PCB 169</b>	<b>PCB 187</b>	<b>PCB 170</b>	<b>PCB 180</b>	<b>PCB 189</b>	<b>PCB 195</b>	<b>PCB 206</b>	<b>PCB 209</b>
<b>NP1</b>	0	0,034	0	0,003	0,001	0	0	0	0,085	0,014	0,02	0	0	0,013
<b>NP2</b>	0	0,016	0	0,006	0,002	0	0	0	0,089	0,023	0,022	0	0	0,019
<b>NP3</b>	0	0,014	0	0,027	0,012	0	0	0	0,185	0,04	0,023	0	0	0,013
<b>NP4</b>	0	0,024	0	0,006	0,007	0	0	0	0,234	0,021	0,006	0	0	0,017
<b>NP5</b>	0	0,017	0	0,007	0,006	0	0	0	0,097	0,058	0,035	0	0	0,013
<b>PE1</b>	0,083	0,024	0,006	0,013	0,008	0,002	0,030	0	0,086	0,018	0,008	0,008	0,092	0,022
<b>PE2</b>	0,031	0,027	0,010	0,042	0,02	0,02	0,035	0	0,230	0,020	0,080	0,020	0,020	0,020
<b>PE3</b>	0,037	0,040	0,009	0,053	0,022	0,008	0,025	0	0,2836	0,0252	0,0244	0,0088	0,1028	0,080
<b>PE4</b>	0,023	0,043	0,005	0,003	0,033	0,008	0,032	0	0,335	0,016	0,003	0,007	0,098	0,023
<b>PE5</b>	0,030	0,070	0,008	0,004	0,030	0,004	0,042	0	0,570	0,050	0,020	0,005	0,133	0,330
<b>PE6</b>	0,019	0,027	0,004	0,004	0,020	0,004	0,021	0	0,197	0,022	0,011	0,004	0,171	0,007
<b>PS1</b>	0,059	0,011	0,025	0,030	0,019	0,014	0	0,024	0,201	0,055	0,127	0,025	0,147	0,015
<b>PS2</b>	0,034	0,056	0,025	0,046	0,014	0,010	0	0,016	0,156	0,036	0,176	0,023	0,257	0,033
<b>PS3</b>	0,074	0,030	0,012	0,053	0,027	0,030	0	0,008	0,289	0,045	0,286	0,056	0,138	0,035
<b>PS4</b>	0,030	0,026	0,021	0,024	0,060	0,074	0	0,012	0,053	0,027	0,03	0,03	0,045	0,025
<b>PS5</b>	0,070	0,014	0,030	0,010	0,050	0,010	0	0,030	0,390	0,047	0,184	0,021	0,127	0,270
<b>PS6</b>	0,071	0,016	0,013	0,030	0,030	0,013	0	0,036	0,375	0,030	0,160	0,032	0,162	0,360
<b>M1</b>	0,103	0,005	0,012	0,002	0,003	0,010	0,026	0	0,066	0,021	0,016	0,003	0,078	0,025
<b>M2</b>	0,068	0	0,021	0	0,022	0,037	0,002	0,040	0,500	0,015	0,130	0	0,570	0,053
<b>M3</b>	0	0	0	0	0	0	0,073	0	0	0	0	0,034	0,007	0,007
<b>M4</b>	0,150	0,070	0,020	0,010	0,040	0,030	0	0,070	0,600	0,050	0,040	0,048	0,080	0,700
<b>M5</b>	0	0	0	0	0	0	0,011	0	0	0	0	0,028	0,036	0,036
<b>M6</b>	0,090	0	0,030	0	0,020	0,040	0,019	0,010	0,350	0,020	0,120	0,008	0,530	0,530
<b>M7</b>	0	0,010	0,010	0	0,010	0,020	0	0,030	0,350	0	0,060	0,009	0,100	0,100
<b>M8</b>	0,080	0,040	0,010	0,010	0,020	0,020	0	0,030	0,260	0,010	0,060	0	0,100	0,100
<b>M9</b>	0,070	0,020	0,050	0	0,020	0,020	0	0,020	0,170	0,010	0,040	0	0,080	0,080

Từ *Bảng 3.4* và *Bảng 3.5* có thể thấy rằng do sự có mặt của polyethylene, polystyrene hay các chất ô nhiễm khác, hàm lượng PCB trong các mẫu PS và PE thường cao hơn so với các mẫu thuộc nhóm NP – được hun khói chỉ bằng mùn cưa. Theo Lauby-Secretan và cộng sự, tình trạng này xảy ra do PCB được sử dụng rộng rãi làm chất phụ gia trong vật liệu công nghiệp, bao gồm nhựa, sơn và giấy [86]. Vì vậy, trong quá trình đốt cháy không hoàn toàn hỗn hợp có lẫn với polyethylene hay polystyrene, PCB có thể được giải phóng và chuyển sang các mẫu thực phẩm hun khói, làm tăng nồng độ PCB trong mẫu. Hơn nữa, như đã nói ở trên, PAH được cho là tiền chất của PCB [82]. Đây chính là lý do tại sao xu hướng phân bố PCB trong các mẫu thịt lợn cũng tương tự như PAH.

### 3.2.2. Kết quả phân tích số liệu bằng các kỹ thuật thống kê đa biến

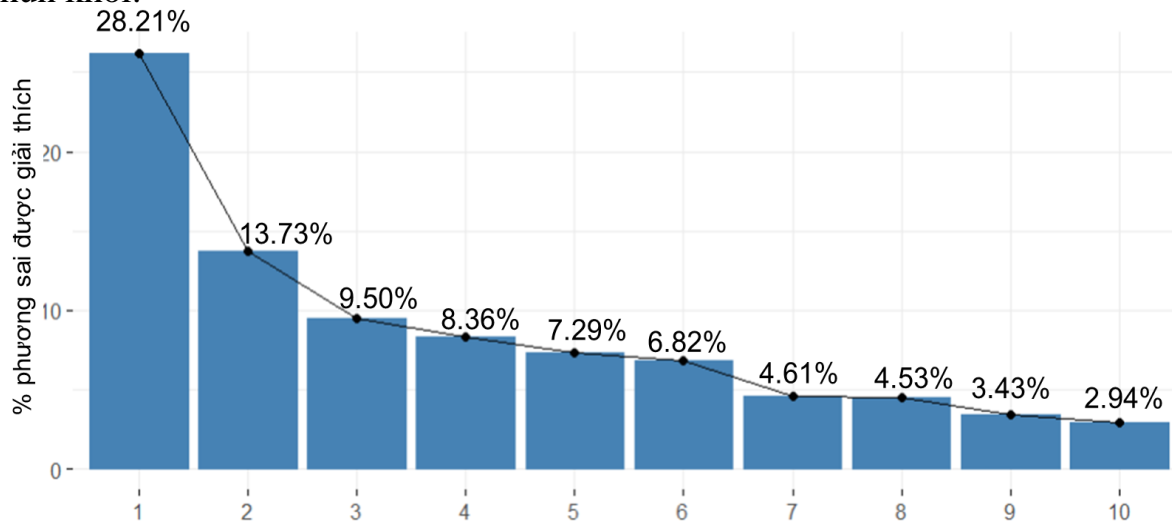
Tương tự như kết quả phân tích thống kê đa biến về hàm lượng PAH trong các mẫu phân tích, trên cả biểu đồ cây HCA ở *Hình 3.9* và biểu đồ kép PCA ở *Hình 3.11* các mẫu thịt lợn hun khói của các nhóm NP, PE và PS phân bố ở những khu vực riêng biệt và tách biệt hoàn toàn với nhau. Điểm khác biệt giữa hai biểu đồ này là sự phân bố của các mẫu thuộc nhóm M. Trong khi các mẫu này phân tán và nằm xen kẽ với các mẫu thuộc các nhóm còn lại trên biểu đồ cây HCA thì trên biểu đồ kép PC1-PC2, các mẫu thuộc nhóm M được phân tách rõ ràng với các nhóm khác và nằm hoàn toàn ở góc phần tư thứ III.



**Hình 3.9.** Biểu đồ cây của các mẫu thịt lợn hun khói dựa trên hàm lượng PCB được định lượng

Biểu đồ sụt giảm phương sai về hàm lượng PCB trong các mẫu phân tích được biểu diễn trong *Hình 3.10* dưới đây. Có thể thấy rằng tỉ lệ phương sai được giải thích trên PC1 là lớn nhất với hơn 28%. PC2 và PC3 chỉ giải thích được lần lượt 13,73% và 9,50% phương sai của dữ liệu. Tỉ lệ phương sai được giải thích trên các PC còn lại tiếp tục giảm và cho đến PC10 chỉ chiếm khoảng 3%. Tổng phương sai được giải thích trên ba PC đầu tiên đạt trên 50 %, vì vậy, có thể sử

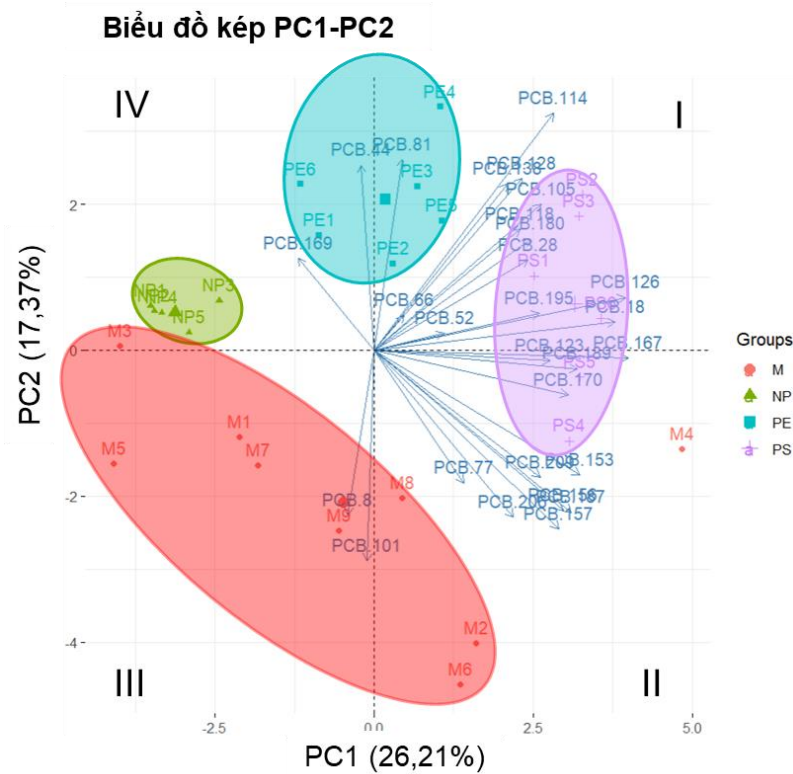
dụng ba PC này để biểu diễn dữ liệu về hàm lượng PCB trong các mẫu thịt lợn hun khói.



**Hình 3.10.** Biểu đồ sụt giảm phương sai của các thành phần chính biểu diễn hàm lượng PCB được định lượng

Trên biểu đồ kép PC1-PC2 trong Hình 3.11, các mẫu nhóm PS và PE lần lượt tập trung chủ yếu xung quanh chiều dương của PC1 và PC2. Dựa vào vị trí của từng mẫu và vector biểu diễn PCB trong biểu đồ kép kết hợp với việc tích hợp phân tích hàm lượng 27 PCB trong mẫu thịt lợn hun khói, thành phần hóa học đặc trưng của từng nhóm đã được xác định: nhóm PE có thể được đại diện bằng hàm lượng PCB 44 và PCB 81 với nồng độ tương ứng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,2 ppb và từ 0,0130 đến 0,0360 ppb; đại diện đặc trưng cho nhóm M là hàm lượng của PCB 8 và PCB 101 (cả hai đều thay đổi từ 0,070 đến 0,180 ppb), trong khi đó hàm lượng của 11 PCB, bao gồm PCB 18, PCB 28, PCB 105, PCB 118, PCB 123, PCB 126, PCB 167, PCB 170, PCB 180, PCB 189 ở nhóm mẫu PS cao hơn đáng kể so với các nhóm còn lại. Do đó, chúng trở thành chỉ thị dương của nhóm mẫu này.

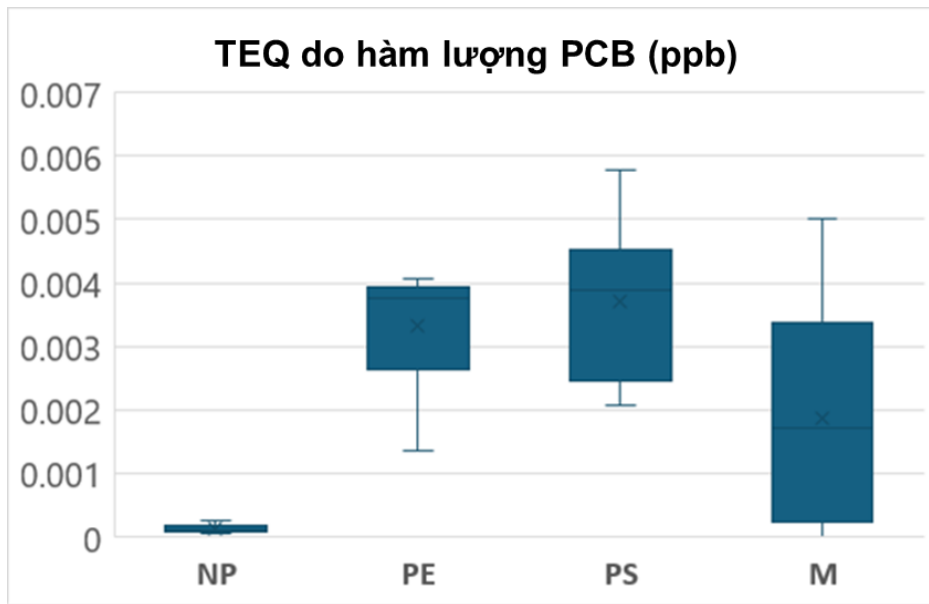
Như đã đề cập ở trên, các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng PAH là tiền chất hữu cơ hình thành DRCs trong quá trình đốt cháy do cung cấp các điều kiện cần thiết để thúc đẩy sự hình thành các PCB tương tự dioxin [74]. Ngoài ra, các mẫu nhóm NP nằm ở góc phần tư thứ IV, ở phía đối diện với các vector PCB 77, PCB 153, PCB 156, PCB 157, PCB 187, PCB 206 và PCB 209. Trong đó, ngoại trừ PCB 77 và PCB 209, nồng độ các PCB kể trên trong các mẫu NP giảm xuống dưới giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) và được coi là 0 ppb khi biểu diễn số liệu trong Bảng 3.4 và Bảng 3.5. Đồng thời, hàm lượng của PCB 77 và PCB 209 thấp hơn đáng kể so với các nhóm khác. Vì vậy các hợp chất PCB 77, PCB 153, PCB 156, PCB 157, PCB 187, PCB 206 và PCB 209 đóng vai trò là chỉ thị âm cho nhóm NP. Mặc dù các mẫu M chủ yếu nằm ở góc phần tư thứ ba của biểu đồ kép, sự phân bố của chúng phân tán hơn so với các nhóm NP, PE và PS. Sự phân tán này có thể là do sự thay đổi hàm lượng PCB giữa các mẫu riêng lẻ trong nhóm M.



**Hình 3.11.** Biểu đồ kép PCA (PC1-PC2) của các mẫu thịt lợn hun khói do hàm lượng các PCB được định lượng

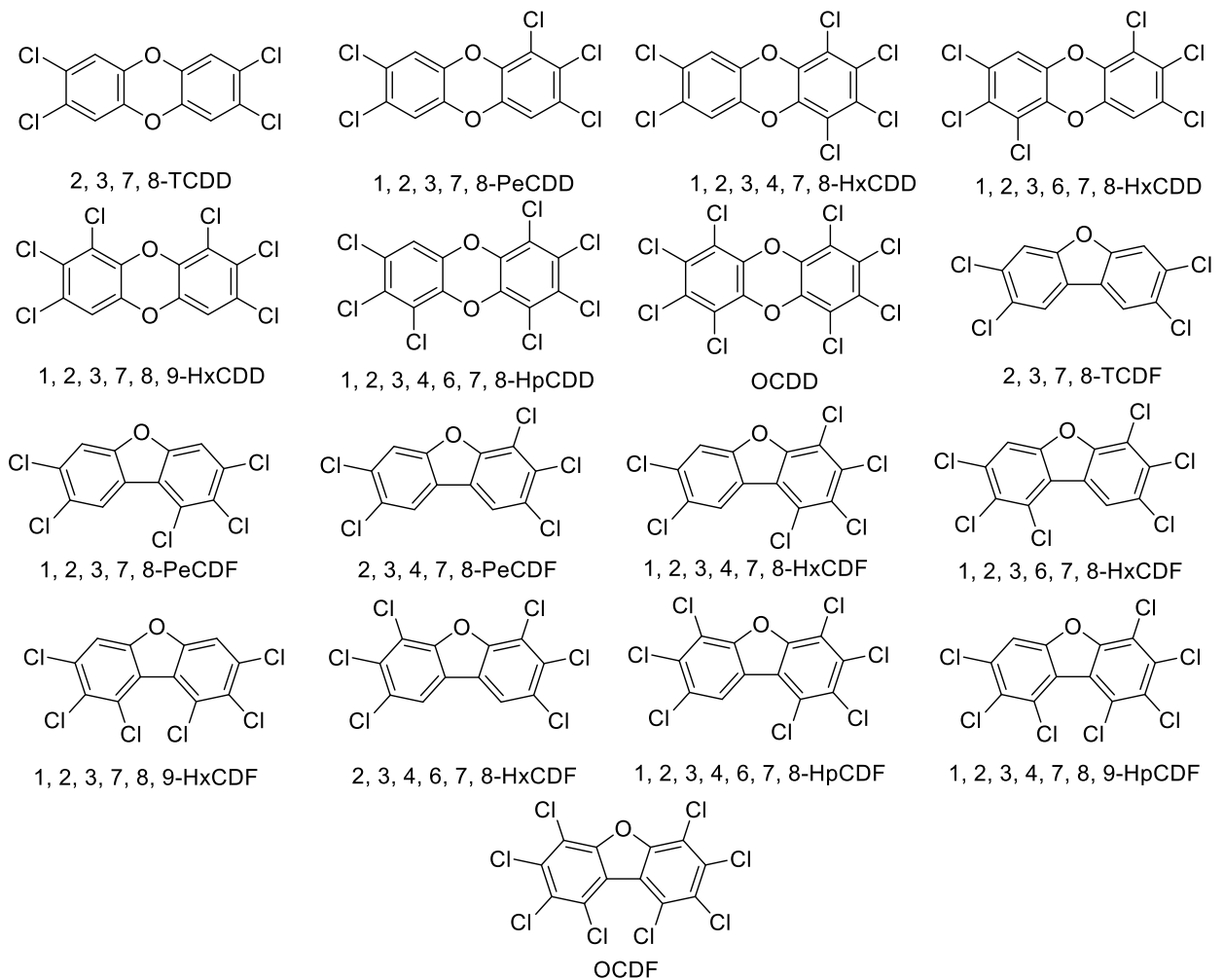
Hệ số độc tương đương hay TEF thể hiện tương quan độc tính của dioxin, furan và PCB so với dạng dioxin độc hại nhất là 2378-TCDD [34]. Với TEF, độc tính của hỗn hợp dioxin và các hợp chất giống dioxin có thể được biểu thị bằng độ độc tương đương hay TEQ. Đó là một con số duy nhất được tạo ra từ tích của nồng độ và các giá trị TEF riêng lẻ của từng nhóm chất. Trong nghiên cứu này, giá trị TEF được sử dụng của dioxin, dioxin furans và PCB tương tự dioxin đã được WHO đánh giá lại vào tháng 10 năm 2022 [87]. Giá trị TEQ của các nhóm mẫu thịt lợn hun khói này được trình bày trong Hình 3.12.

Giá trị TEQ của nhóm mẫu phụ thuộc vào hàm lượng và giá trị TEF của các PCB trong đó vì vậy có sự tương đồng rất lớn giữa biểu đồ hộp về tổng hàm lượng PCB và giá trị TEQ của các mẫu thuộc các nhóm khác nhau. Có thể thấy rằng, hàm lượng của các PCB trong mẫu NP là thấp nhất nên giá trị TEQ của nhóm mẫu này cũng thấp hơn hẳn so với các nhóm mẫu còn lại. Trong khi đó, như đã trình bày ở trên, nhóm PS được đại diện bằng các hợp chất như PCB 118, PCB 123, PCB 126, PCB 167 và PCB 189 với hàm lượng trong các mẫu tương đối lớn (dao động từ khoảng 0,008 đến 0,300 ppb tùy từng PCB). Hơn nữa, PCB 126 được coi là hợp chất PCB tương tự dioxin độc nhất với giá trị TEF là 0,05 [87]. Do đó, giá trị TEQ của các mẫu thuộc nhóm PS dao động trong khoảng giá trị lớn hơn so với các mẫu thuộc nhóm NP hay PE.



**Hình 3.12.** Giá trị TEQ của từng nhóm mẫu do hàm lượng PCB

### 3.3. Đánh giá hàm lượng PCDD/F có trong mẫu thịt lợn hun khói



**Hình 3.13.** Cấu trúc của 17 PCDD/F được định lượng

**Bảng 3.6. Hàm lượng các PCDD/Fs được định lượng trong các mẫu thịt lợn hun khói (ppt)**

Mẫu	2378-TCDD	12378-PeCDD	123478-HxCDD	123678-HxCDD	123789-HxCDD	1234678-HpCDD	OCDD	2378-TCDF	12378-PeCDF	23478-PeCDF	123478-HxCDF	123678-HxCDF	123789-HxCDF	234678-HxCDF	1234678-HpCDF	234789-HpCDF	OCDF
NP1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NP2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NP3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NP4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NP5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PE1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.177	0	0	0
PE2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.148	0	0	0
PE3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.115	0	0	0
PE4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.506	0	0	0
PE5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.343	0	0	0
PE6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.122	0	0	0
PS1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.674	0	1.367	0	0	0	0	0	0
PS2	0	0	0	0	0	0	0	0	0.567	0	1.162	0	0	0	0	0	0
PS3	0	0	0	0	0	0	0	0	0.347	0	0.543	0	0	0	0	0	0
PS4	0	0	0	0	0	0	0	0	0.689	0	1.813	0	0	0	0	0	0
PS5	0	0	0	0	0	0	0	0	0.881	0	1.701	0	0	0	0	0	0
PS6	0	0	0	0	0	0	0	0	0.17	0	0.741	0	0	0	0	0	0
M1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.498	0	1.452	1.249	0	0	1.904	0	0
M2	0	0	0	0	0	0	5.837	0	0.871	0	1.006	0	0	0	0	0	0
M3	0	0	0	0	0	0	4.919	0	0.839	0	1.540	1.623	0	1.166	1.123	0	0
M4	0	0	0	0	0	0	5.738	0	1.527	0	2.394	1.172	0	0	0	0	0
M5	0	0	0	0	0	0	6.893	0	0.687	0	1.342	1.023	0	0	0	0	0
M6	0	0	0	0	0	0	9.379	0	1.071	0	0.729	0	0	2.639	0	0	0
M7	0	0	0	0	0	0	7.728	0	0.923	0	1.863	1.124	0	0.896	1.575	0	0
M8	0	0	0	0	0	0	5.922	0	0.178	0	1.462	0	0	0	0	0	0
M9	0	0	0	0	0	0	6.712	0	0.132	0	1.008	0	0	0	0	0	0

Polychlorinated dibenzo-para-dioxins/furan (PCDD/F) hay còn gọi là các hợp chất dioxin và dioxin furan là một chuỗi các hợp chất có cấu trúc ba vòng bao gồm hai vòng benzen được nối với nhau bằng vòng oxy hóa thứ ba. Đối với PCDD (hay còn gọi là các hợp chất dioxin), các vòng benzen được kết nối bằng một cặp nguyên tử oxy, trong khi ở PCDF (các hợp chất dioxin furan) chúng được kết nối với nhau thông qua một nguyên tử oxy. Số lượng nguyên tử chlorine có thể thay đổi từ 1 đến 8 [88]. Cấu trúc của 17 PCDD/F được định lượng trong nghiên cứu này được thể hiện trong *Hình 3.13* bên dưới.

PCDD/F được xác định dựa trên thời gian lưu tương ứng trong GC kết hợp với tỉ lệ cường độ hai khối lượng đặc trưng và tỷ lệ ion của hai ion liên quan đến độ không đảm bảo đo của phương pháp. Thông tin chi tiết của các PCDD/F được định lượng trong nghiên cứu này được trình bày trong *Bảng 3.7* dưới đây

**Bảng 3.7:** Thông tin định lượng của 17 PCDD/F và các chất chuẩn đồng vị đánh dấu

STT	Ký hiệu	<i>m/z</i>	Thời gian lưu (phút)
	1234-TCDD- <sup>13</sup> C	333,9339	34,11
	2378-TCDD- <sup>37</sup> Cl	327,8847	36,24
1	2378-TCDD- <sup>13</sup> C	333,9339	36,38
	2378-TCDD	321,8936	36,36
2	12378-PeCDD- <sup>13</sup> C	367,8949	46,84
	12378-PeCDD	355,8546	46,82
3	123478-HxCDD	401,8559	52,61
	123478-HxCDD	389,8157	52,61
4	123678-HxCDD- <sup>13</sup> C	401,8559	52,74
	123678-HxCDD	389,8157	52,74
5	123789-HxCDD- <sup>13</sup> C	401,8559	53,20
	123789-HxCDD	389,8157	53,20
6	1234678-HpCDD- <sup>13</sup> C	435,8169	58,64
	1234678-HpCDD	423,7766	58,61
7	OCDD- <sup>13</sup> C	471,7750	66,01
	OCDD	459,7348	66,01
8	2378-TCDF- <sup>13</sup> C	317,9383	34,60
	2378-TCDF	305,8987	34,62

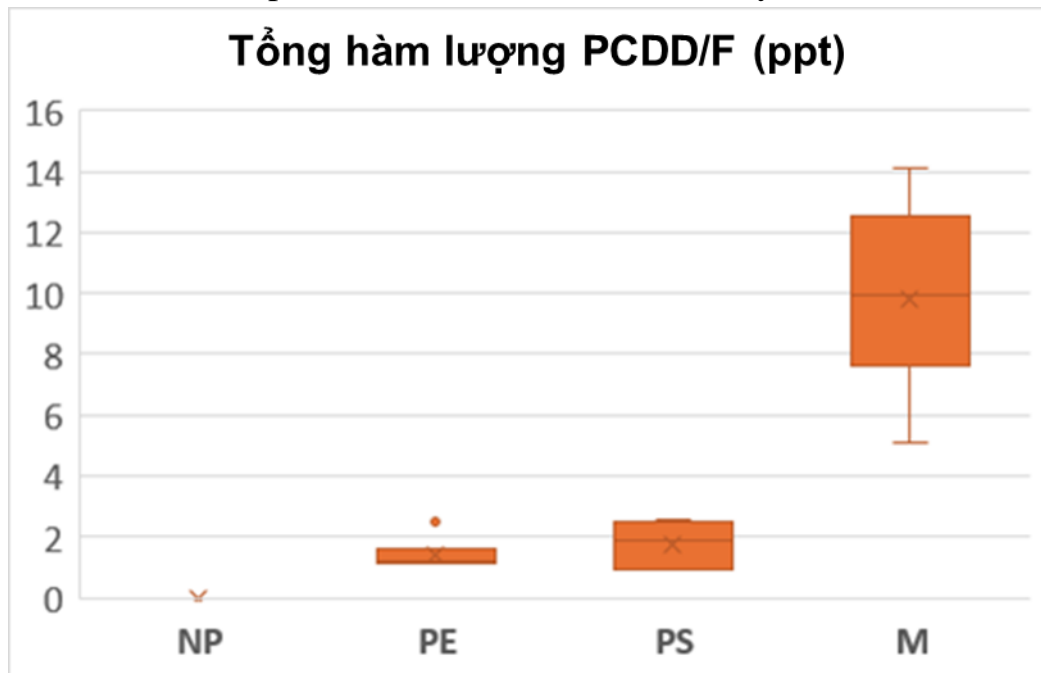
9	12378-PeCDF- <sup>13</sup> C	351,9000	44,24
	12378-PeCDF	339,8597	44,26
10	23478-PeCDF- <sup>13</sup> C	305,8987	46,45
	23478-PeCDF	339,8597	46,43
11	123478-HxCDF	385,8610	51,20
	123478-HxCDF	373,8208	51,18
12	123678-HxCDF- <sup>13</sup> C	385,8610	51,33
	123678-HxCDF	373,8208	51,35
13	123789-HxCDF- <sup>13</sup> C	385,8610	53,66
	123789-HxCDF	373,8208	53,71
14	234678-HxCDF- <sup>13</sup> C	385,8610	52,43
	234678-HxCDF	373,8208	52,43
15	1234678-HpCDF- <sup>13</sup> C	419,8220	56,29
	1234678-HpCDF	407,7818	56,32
16	1234789-HpCDF- <sup>13</sup> C	419,8220	59,69
	1234789-HpCDF	407,7818	59,45
17	OCDF	443,7399	66,49

Như đã đề cập bên trên, hàm lượng PAH ảnh hưởng đến hàm lượng của cả PCB và PCDD/F trong các mẫu phân tích. Theo Altarawneh, Zielinski và cộng sự, các quá trình đốt cháy là một trong những nguồn ô nhiễm PCDD/F quan trọng trong các loại thực phẩm [89, 90]. Nhờ sự có mặt của các hợp chất chlorine vô cơ và hữu cơ, PCDD/F được tạo thành từ PAH và bồ hóng thông qua con đường tổng hợp de novo và tiền chất, dẫn đến lượng lớn các hợp chất PCDD/F được tạo ra và nhiễm vào thực phẩm [75, 76]. Theo đó, mặc dù hầu hết hàm lượng các PCDD/F nhỏ hơn giá trị MDL tương ứng với từng chất, nhưng xu hướng chung về hàm lượng nhóm hợp chất này tương tự với xu hướng của PAH trong các mẫu phân tích.

Từ *Bảng 3.6* ta thấy, ngoại trừ OCDD, hàm lượng của các hợp chất PCDD đều nhỏ hơn giá trị MDL trong tất cả các mẫu phân tích, vì vậy hàm lượng của chúng được coi là 0 ppt. Tuy nhiên, OCDD chỉ được phát hiện duy nhất ở một vài mẫu thuộc nhóm M với hàm lượng dao động trong khoảng từ 5 đến 10 ppt. Thành phần hóa học và hàm lượng các PCDF trong các mẫu phân tích có sự khác biệt rõ rệt. Với các mẫu được hun khói chỉ bằng mùn cưa, hàm lượng 17 PCDD/F khảo sát đều nhỏ hơn giá trị MDL và được coi là 0 ppt. Trong khi chỉ



có hợp chất 1234678-HpCDF được phát hiện trong các mẫu thuộc nhóm PE với nồng độ dao động trong khoảng từ 1 đến 2 ppt thì hai hợp chất 12378-PeCDF và 123478-HxCDF được phát hiện trong các mẫu thuộc nhóm PS với khoảng nồng độ lần lượt là 0,3 đến 0,9 ppt và 0,5 đến 1,9 ppt. Số lượng các hợp chất PCDD/F được phát hiện trong các mẫu thuộc nhóm M đa dạng hơn, đồng thời khoảng nồng độ của các chất này trong mẫu M cũng rộng hơn so với các nhóm mẫu khác. 6 hợp chất được PCDD/F được phát hiện trong các mẫu nhóm M với hàm lượng khác nhau. Trong đó chỉ có duy nhất OCDD thuộc nhóm PCDD, năm hợp chất còn lại bao gồm 12378-PeCDF, 123478-HxCDF, 123678-HxCDF, 234678-HxCDF và 1234678-HpCDF đều thuộc nhóm PCDF hay dioxin furan.

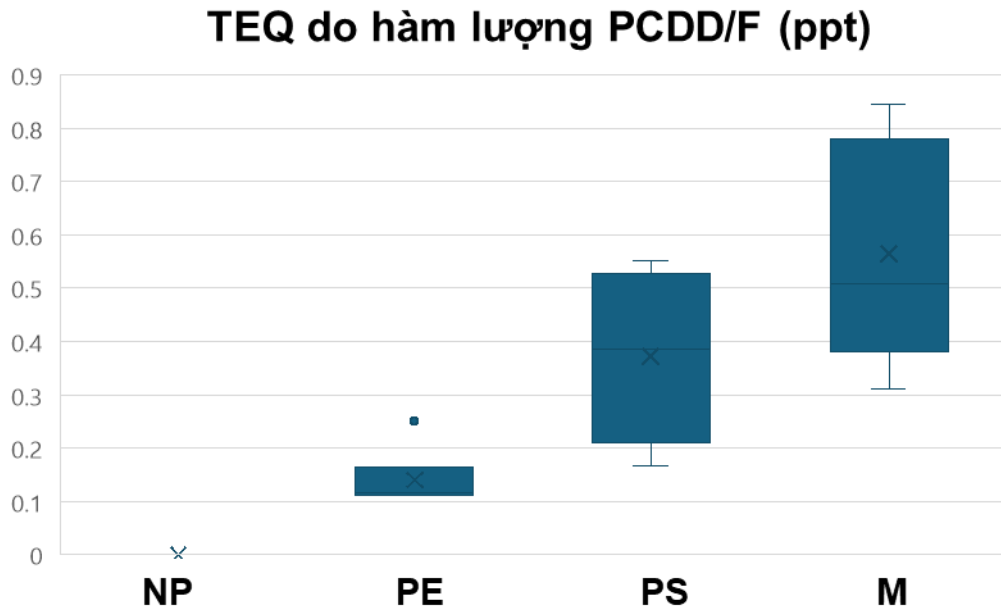


**Hình 3.14.** Tổng hàm lượng PCDD/F trong các nhóm mẫu

Hình 3.14 là biểu đồ hộp biểu diễn sự khác biệt về khoảng nồng độ PCDD/F giữa các nhóm mẫu. Kết hợp với số liệu ở Bảng 3.6 có thể thấy rằng, không hợp chất PCDD/F nào được phát hiện trong các mẫu thuộc nhóm NP. Hàm lượng nhóm hợp chất này ở nhóm mẫu PE và PS đều cao hơn đáng kể so với các mẫu NP. Khoảng giá trị của hai nhóm mẫu này dao động từ 1.2 đến 2.5 ppt. So sánh với biểu đồ hộp về hàm lượng PAH và PCB, sự tương đồng về hàm lượng từng nhóm chất giữa ba nhóm mẫu NP, PE và PS khá tương đồng với nhau. Tuy nhiên, nếu như tổng hàm lượng PAH và PCB ở các mẫu M không có sự khác biệt rõ rệt với các mẫu thuộc nhóm PE và PS thì đối với hàm lượng PCDD/F, lượng PCDD/F phát hiện được lại cao hơn hẳn, từ 5,0 đến trên 14,0 ppt. Mặc dù vậy giá trị TEQ giữa các nhóm mẫu lại không có sự khác biệt rõ ràng như vậy.

Khoảng giá trị TEQ của các nhóm mẫu được biểu diễn trong Hình 3.15 dưới đây. Sự đa dạng về số lượng cũng như hàm lượng PCDD/F được phát hiện

trong các mẫu của mỗi nhóm và nồng độ của chúng gây ra sự khác biệt về giá trị TEQ giữa các nhóm NP, PE, PS và M.



**Hình 3.15.** Giá trị TEQ của từng nhóm mẫu do hàm lượng PCDD/F

Như có thể thấy từ biểu đồ hình hộp trong Hình 3.15 bên trên, giá trị TEQ của các mẫu NP là điểm thấp nhất với 0 ppt vì hàm lượng của tất cả PCDD/F được phân tích đều thấp hơn giá trị MDL của chúng. Kế tiếp là giá trị TEQ của nhóm PE và PS tương ứng. Giá trị TEQ tăng tương ứng với nồng độ cao hơn của một số PCDF có thể được giải thích là do sự có mặt của polyethylene và polystyrene trong quá trình đốt để tạo khói mẫu PE và PS. Trong khi chỉ phát hiện được 234678-HxCDF trong các mẫu PE, điều này ảnh hưởng hoàn toàn đến giá trị TEQ của các mẫu PE, thì hai PCDF, bao gồm 12378-PeCDF và 123478-HxCDF, đã được tìm thấy trong các mẫu từ PS1 đến PS6. Trong khi đó, hàm lượng các PCDF đối với các mẫu M dao động trong phạm vi tương đối rộng, từ khoảng 0,3 đến gần 0,9 ppt do thành phần hóa học của các mẫu thuộc nhóm M đa dạng, tương tự như xu hướng về hàm lượng PAH và PCB. Hơn nữa, thành phần hóa học của PCDF trong các mẫu M cũng đa dạng hơn so với các nhóm NP, PE và PS. Sự hiện diện của năm PCDF trong các mẫu này có thể được giải thích bằng việc sử dụng hỗn hợp nhựa và rác trong quá trình tạo khói. Ngoài ra, nồng độ 123678-HxCDF trong mẫu M là cao nhất kết hợp với giá trị TEF cao nhất (0,300). Do đó, hợp chất 123678-HxCDF là yếu tố đóng góp quan trọng nhất vào giá trị TEQ của các mẫu thuộc nhóm M.

Tuy nhiên khi so sánh với tổng hàm lượng PCDD/F giữa các mẫu thuộc nhóm PS và M, sự khác biệt về giá trị TEQ không đáng kể. Nguyên nhân của hiện tượng này chính là giá trị TEF khác nhau giữa các hợp chất. Mặc dù chỉ có hai PCDF được phát hiện trong các mẫu PS (12378-PeCDF và 123478-HxCDF)

nhưng giá trị TEF của hai PCDF này cao hơn hẳn so với các PCDD/F còn lại được phát hiện. Theo WHO, giá trị TEF của 12378-PeCDF và 123478-HxCDF lần lượt là 0,01 và 0,30 [87].

### 3.4. Thảo luận

POP được định lượng trong nghiên cứu này của tôi bao gồm ba nhóm hợp chất: PAH, PCB và PCDD/F. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi đã cho thấy xu hướng về hàm lượng các ba nhóm chất PAH, PCB và PCDD/F trong các mẫu thịt lợn hun khói bằng các vật liệu khác nhau có nhiều điểm tương đồng và kết quả này phù hợp với các công bố trước đây trên thế giới.

Trong đó, đối với thực phẩm hun khói, PAH nhận được nhiều sự quan tâm và chú ý của các nhà khoa học trên thế giới. Một hướng nghiên cứu chính về hàm lượng POP phơi nhiễm trong thực phẩm là so sánh hàm lượng các hợp chất này trong các mẫu thực phẩm được thu thập ở các vùng khác nhau. Kết quả định lượng này là cơ sở để đánh giá mức độ phơi nhiễm POP hay mức độ ô nhiễm môi trường ở những khu vực nghiên cứu [91]. Hơn nữa, sự ảnh hưởng của các phương pháp chế biến thực phẩm bằng nhiệt khác nhau như nướng, hun khói hay chiên rán cũng được Perelló chỉ ra [92]. Theo đó, các phương pháp chế biến khiến thực phẩm tiếp xúc trực tiếp với nguồn nhiệt làm tăng khả năng phơi nhiễm các hợp chất này trong thực phẩm. Kết quả nghiên cứu của Kartalović và cộng sự cũng cho thấy các phương pháp hun khói truyền thống làm tăng hàm lượng POP trong thực phẩm hơn so với các phương pháp hun khói công nghiệp [93]. Bên cạnh đó, sự ảnh hưởng của các điều kiện trong quá trình hun khói như thời gian, nhiệt độ hay loại vật liệu hun khói cũng được nhóm nghiên cứu của Yang và Racovita quan tâm. Theo đó, hàm lượng các hợp chất này tỉ lệ thuận với nhiệt độ và thời gian hun khói. Nói cách khác, quá trình hun khói trong thời gian càng dài và nhiệt độ càng cao thì lượng POP phơi nhiễm trong thực phẩm càng lớn [94, 95].

Điều này cũng được chứng minh xuyên suốt trong các nghiên cứu được công bố trước đây khi so sánh lượng POP phát thải khi đốt cháy mùn cưa và hỗn hợp của mùn cưa và polyethylene. Kết quả nghiên cứu của Sampaio và cộng sự đã chứng minh sự có mặt của polyethylene làm tăng nhiệt độ cháy của hỗn hợp. Tại nhiệt độ này một lượng lớn PAH được giải phóng và nhóm chất trở thành sản phẩm chính của quá trình đốt cháy thay thay cho những hợp chất hydrocarbon khác [96]. Nghiên cứu của Tomsej và cộng sự cũng cho thấy kết quả tương tự [97]. Không chỉ có polyethylene, khi đốt cháy đồng thời một số loại polymer cùng với mùn cưa hay gỗ, lượng PAH phát thải cũng tăng lên đáng kể: lượng PAH phát hiện được khi đốt cháy hỗn hợp có chứa polystyrene gấp

hơn 30 lần so với hỗn hợp chưa polyethylene và cao gấp hơn 300 lần khi vật liệu hun khói chỉ có chứa mùn cưa [98].

Xu hướng về hàm lượng PCDD/F khi đốt cháy các loại polymer được chứng minh tương tự với xu hướng của PAH. Khi so sánh lượng nhóm chất này phát thải khi đốt cháy polyethylene và polystyrene, Yusahara và cộng sự đã chứng minh được rằng lượng PCDD/F hình thành do đốt cháy polystyrene cao gấp ba lần so với tổng lượng phát thải khi đốt cháy polyethylene [99]. Thêm vào đó, hàm lượng PCDD/F cũng thay đổi khi đốt cháy các loại gỗ khác nhau như vỏ cây trà, gỗ thông, các loại củi nói chung hay thậm chí gỗ phế liệu. Sự khác biệt này bắt nguồn từ sự khác biệt trong thành phần hóa học của các nguyên liệu đốt như hàm lượng chất béo, hàm lượng đường, độ ẩm hay các chất ô nhiễm hóa học có trong rác thải hay môi trường bên ngoài [95].

Qua các nghiên cứu trên có thể thấy rằng, hàm lượng POP phát thải trong quá trình đốt cháy chịu sự ảnh hưởng lớn đến từ thành phần của nguyên liệu đốt cháy. Lượng POP này sẽ được chuyển vào thực phẩm thông qua các quá trình chế biến nhiệt của thực phẩm. Tuy nhiên, ngoại trừ PAH, các nghiên cứu về sự phơi nhiễm POP trong thực phẩm qua quá trình chế biến còn hạn chế. Do đó, nghiên cứu này của chúng tôi sẽ đóng góp quan trọng trong việc bổ sung kiến thức và dữ liệu về vấn đề này.

Đối với PCDD/F, điều đáng chú ý trong kết quả định lượng của chúng tôi là cả PCDD và PCDF đều không được phát hiện trong các mẫu thịt lợn được hun khói bằng mùn cưa (nhóm mẫu NP). Đa số các hợp chất được phát hiện trong các mẫu thịt lợn hun khói thuộc nhóm PCDF và hợp chất OCDD là PCDD duy nhất được phát hiện. Đồng thời, OCDD cũng chỉ xuất hiện trong một vài mẫu thuộc nhóm M. Sự chênh lệch về hàm lượng PCDD và PCDF sinh ra trong quá trình hun khói và chuyển vào thực phẩm cũng đã được đề cập trước đây trong nghiên cứu của Yasuhara và cộng sự. Lí do của hiện tượng này chính là do cơ chế hình thành khác nhau giữa PCDD và PCDF [99]. Hơn nữa, các thí nghiệm của Hutzinger và cộng sự về sự hình thành của PCDD và PCDF trong phòng thí nghiệm đã chỉ ra PCB được coi là tiền chất của PCDF thay vì của PCDD. Với sự có mặt của không khí và ở điều kiện thích hợp, quá trình nhiệt phân PCB tạo ra PCDF thông qua cơ chế đóng vòng liên phân tử [100]. Đó là lí do vì sao PCDD duy nhất được phát hiện trong các mẫu thịt lợn là OCDD.

Bên cạnh đó, lần đầu tiên các kĩ thuật phân tích thống kê đa biến kết hợp với dữ liệu về hàm lượng POP trong các mẫu phân tích được sử dụng để xác định các chỉ thị hóa học cho các nhóm chất PAH và PCB của từng nhóm mẫu. Theo đó, hầu hết các chỉ thị hóa học PCB của các mẫu thịt lợn hun khói bằng mùn cưa và polystyrene (nhóm PS) có giá trị TEF cao hơn so với chỉ thị của các

nhóm NP và PE. Do đó giá trị TEQ của các mẫu này cao hơn so với các mẫu thuộc nhóm PE và NP. Thêm vào đó, giá trị TEQ gây ra bởi hàm lượng PCDD/F trong các mẫu này cũng có xu hướng tương tự. Do đó, nghiên cứu của chúng tôi không những chỉ ra thành phần và hàm lượng POP phơi nhiễm trong thực phẩm do quá trình chế biến mà còn cảnh báo những nguy cơ về sức khỏe con người khi tiêu thụ các thực phẩm hun khói, đặc biệt là những loại thực phẩm được chế biến bằng nguyên liệu có lẫn nhiều tạp chất như các loại củi tạp, phế phẩm công nghiệp, nông nghiệp có chứa các loại polymer. Do đặc tính của POP, những hợp chất này có thể tích lũy trong cơ thể con người trong thời gian dài và gây ra nhiều vấn đề về sức khỏe cho con người. Vì vậy, việc kiểm soát nguồn gốc, phương pháp chế biến và lượng thực phẩm hun khói tiêu thụ là rất quan trọng để giảm thiểu những nguy cơ phơi nhiễm POP từ những nguồn này.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### Kết luận

Đây là lần đầu tiên ảnh hưởng của vật liệu hun khói đến hàm lượng các hợp chất này trong thực phẩm được nghiên cứu. Đồng thời, thành phần hóa học đặc trưng của các nhóm mẫu cũng được xác định bằng các kỹ thuật phân tích thống kê đa biến (HCA và PCA). Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng

- Hàm lượng POP trong các mẫu NP (các mẫu được hun khói chỉ bằng mùn cưa) là thấp nhất, sau đó lần lượt là các mẫu thuộc nhóm PE (mùn cưa và polyethylene) và PS (mùn cưa và polystyrene). Hàm lượng mỗi loại POP các mẫu thuộc nhóm M (hun khói bằng việc đốt cháy củi tạp) dao động trong khoảng giá trị tương đối rộng, đặc biệt với hàm lượng PCDD/F.

- Sự có mặt của các chất ô nhiễm nói chung hay polyethylene và polystyrene nói riêng làm lượng hàm lượng POP phơi nhiễm trong thực phẩm thông qua các quá trình chế biến nhiệt.

- Việc hun khói bằng mùn cưa có lẫn polystyrene có thể sinh ra nhiều hợp chất PCB và PCDD/F có độc tính cao hơn với việc hun khói bằng mùn cưa hay có lẫn polyethylene.

### Kiến nghị

Thịt lợn hun khói là một sản phẩm thực phẩm phổ biến được tiêu thụ rộng rãi trên thế giới, đặc biệt ở các nước có nền văn hóa ẩm thực phong phú. Tuy nhiên, quá trình hun khói có thể tạo ra một số hợp chất hữu cơ khó phân hủy (Persistent Organic Pollutant - POP) như polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), polychlorinated biphenyl (PCB), và polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/F). Những hợp chất này có thể tích lũy trong cơ thể người tiêu dùng, gây ra những tác động tiêu cực đến sức khỏe như ung thư, rối loạn nội tiết, và các bệnh lý mãn tính khác. Vì vậy, nghiên cứu và phân tích sự hiện diện của các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong thịt lợn hun khói là cần thiết để đánh giá mức độ an toàn của sản phẩm này. Việc phát hiện và phân tích các hợp chất hữu cơ khó phân hủy (POP) trong thịt lợn hun khói không chỉ nhằm bảo vệ sức khỏe người tiêu dùng mà còn giúp duy trì uy tín và chất lượng của ngành công nghiệp thực phẩm. Dựa trên các kết quả nghiên cứu, chúng tôi đưa ra các kiến nghị sau:

- Đề nghị các cơ quan chức năng tăng cường giám sát và kiểm tra các sản phẩm thịt lợn hun khói trên thị trường để đảm bảo rằng mức độ các hợp chất hữu cơ khó phân hủy (POP) nằm trong giới hạn an toàn theo quy định.

- Đề xuất thực hiện thêm các nghiên cứu về ảnh hưởng của các yếu tố trong quá trình chế biến đến mức độ hình thành các hợp chất hữu cơ khó phân hủy, từ đó phát triển các quy trình chế biến an toàn hơn.
- Khuyến nghị xây dựng và cập nhật các tiêu chuẩn an toàn thực phẩm liên quan đến thịt hun khói và các sản phẩm thực phẩm tương tự, đảm bảo sức khỏe cộng đồng.

**DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1] Köse S., (2010), Evaluation of Seafood Safety Health Hazards for Traditional Fish Products: Preventive Measures and Monitoring Issues, *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **10(1)**, pp. 139-160.
- [2] Maas-Van Berkel B., Van Den Boogaard B., Heijnen C., 2004, *Preservation of fish and meat*, Agromisa Foundation, Netherland.
- [3] Tóth L., Potthast K., (1984), *Chemical Aspects of the Smoking of Meat and Meat Products*, *Advances in Food Research*, Chichester C. O., Mrak E. M. and Schweigert B. S., pp. 87-158, Academic Press.
- [4] Ciecierska M., Obiedziński M., (2007), Influence of smoking process on polycyclic aromatic hydrocarbons' content in meat products, *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, **6(4)**, pp. 12.
- [5] Igwegbe A., Negbenebor C., Chibuzo E., Badau M., Agbara G., (2015), Effects of season and fish smoking on heavy metal contents of selected fish species from three locations in borno state of Nigeria, *Asian Journal of Science and Technology*, **6(2)**, pp. 1010-1019.
- [6] Stołyhwo A., Sikorski Z. E., (2005), Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish – a critical review, *Food Chemistry*, **91(2)**, pp. 303-311.
- [7] Jones K. C., De Voogt P., (1999), Persistent organic pollutants (POPs): state of the science, *Environmental Pollution*, **100(1)**, pp. 209-221.
- [8] Lallas P., (2001), The Stockholm Convention on persistent organic pollutants, *American Journal of International Law*, **95(3)**, pp. 692-708.
- [9] Gaur N., Narasimhulu K., Y P., (2018), Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment, *Journal of Cleaner Production*, **198**, pp. 1602-1631.
- [10] Rodríguez-Hernández Á., Camacho M., Boada L. D., Ruiz-Suarez N., Almeida-González M., Henríquez-Hernández L. A., Zumbado M., Luzardo O. P., (2015), Daily intake of anthropogenic pollutants through yogurt consumption in the Spanish population, *Journal of Applied Animal Research*, **43(4)**, pp. 373-383.
- [11] Abdel-Shafy H. I., Mansour M. S. M., (2016), A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation, *Egyptian Journal of Petroleum*, **25(1)**, pp. 107-133.



- [12] United Nations, Treaty Series, 2006, "Protocol to the 1979 convention on long-range transboundary air pollution on persistent organic pollutants," Ed., pp. 60.
- [13] European Food Safety Authority (EFSA), (2008), Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain, *The EFSA Journal*, **6(7)**, pp. 131.
- [14] Battisti C., Girelli A. M., Tarola A. M., (2015), Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in yogurt samples, *Food Additives & Contaminants: Part B*, **8(1)**, pp. 50-55.
- [15] Ingenbleek L., Veyrand B., Adegboye A., Hossou S. E., Koné A. Z., Oyedele A. D., Kisito C. S. K. J., Dembélé Y. K., Eyangoh S., Verger P., Leblanc J.-C., Durand S., Venisseau A., Marchand P., Le Bizec B., (2019), Polycyclic aromatic hydrocarbons in foods from the first regional total diet study in Sub-Saharan Africa: contamination profile and occurrence data, *Food Control*, **103(1)**, pp. 133-144.
- [16] Chen S., Kao T. H., Chen C. J., Huang C. W., Chen B. H., (2013), Reduction of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Meat by Sugar-Smoking and Dietary Exposure Assessment in Taiwan, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **61(31)**, pp. 7645-7657.
- [17] Viegas O., Novo P., Pinto E., Pinho O., Ferreira I. M. P. L. V. O., (2012), Effect of charcoal types and grilling conditions on formation of heterocyclic aromatic amines (HAs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in grilled muscle foods, *Food and Chemical Toxicology*, **50(6)**, pp. 2128-2134.
- [18] Kpoclou E. Y., Anihouvi V. B., Azokpota P., Soumanou M. M., Douny C., Brose F., Hounhouigan D. J., Scippo M.-L., (2014), Effect of fuel and kiln type on the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) levels in smoked shrimp, a Beninese food condiment, *Food Additives & Contaminants: Part A*, **31(7)**, pp. 1212-1218.
- [19] Forsberg N. D., Stone D., Harding A., Harper B., Harris S., Matzke M. M., Cardenas A., Waters K. M., Anderson K. A., (2012), Effect of Native American Fish Smoking Methods on Dietary Exposure to Polycyclic

- Aromatic Hydrocarbons and Possible Risks to Human Health, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **60(27)**, pp. 6899-6706.
- [20] Onyango A. A., Lalah J. O., Wandiga S. O., (2012), The Effect of Local Cooking Methods on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Contents in Beef, Goat Meat, and Pork as Potential Sources of Human Exposure in Kisumu City, Kenya, *Polycyclic Aromatic Compounds*, **32(5)**, pp. 656-668.
- [21] Iko Afé O. H., Saegerman C., Kpoclou Y. E., Anihouvi V. B., Douny C., Igout A., Mahillon J., Hounhouigan D. J., Scippo M.-L., (2020), Polycyclic aromatic hydrocarbons contamination of traditionally grilled pork marketed in South Benin and health risk assessment for the Beninese consumer, *Food Additives & Contaminants: Part A*, **37(5)**, pp. 742-752.
- [22] Silva B. O., Fatunsin O. T., Oluseyi T., Olayinka K. O., (2011), Effects of the methods of smoking on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in some locally consumed fishes in Nigeria, *African journal of food science*, **5(7)**, pp. 384-391.
- [23] Van De Wiele T., Vanhaecke L., Boeckaert C., Peru K., Headley J., Verstraete W., Siciliano S., (2005), Human Colon Microbiota Transform Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Estrogenic Metabolites, *Environmental Health Perspectives*, **113(1)**, pp. 6-10.
- [24] Culp S. J., Gaylor D. W., Sheldon W. G., Goldstein L. S., Beland F. A., (1998), A comparison of the tumors induced by coal tar and benzo[a]pyrene in a 2-year bioassay, *Carcinogenesis*, **19(1)**, pp. 117-124.
- [25] Gunter M. J., Divi R. L., Kulldorff M., Vermeulen R., Haverkos K. J., Kuo M. M., Strickland P., Poirier M. C., Rothman N., Sinha R., (2007), Leukocyte polycyclic aromatic hydrocarbon–DNA adduct formation and colorectal adenoma, *Carcinogenesis*, **28(7)**, pp. 1426-1429.
- [26] Alvaro L Ronco E. D. S., Pelayo Correa, Hugo Deneo-Pellegrini, Paolo Boffetta, Gisele Acosta, Maria Mendilaharsu, (2011), Dayrene, Alcohol Drinking, and Risk of Breast Cancer: a Case-control Study in Uruguay, *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, **12(6)**, pp. 1463-1469.
- [27] Sinha R., Kulldorff M., Gunter M. J., Strickland P., Rothman N., (2005), Dietary Benzo[a]Pyrene Intake and Risk of Colorectal Adenoma, *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention*, **14(8)**, pp. 2030-2034.

- [28] Breivik K., Alcock R., Li Y.-F., Bailey R. E., Fiedler H., Pacyna J. M., (2004), Primary sources of selected POPs: regional and global scale emission inventories, *Environmental Pollution*, **128(1)**, pp. 3-16.
- [29] Holt E., Weber R., Stevenson G., Gaus C., (2010), Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs) Impurities in Pesticides: A Neglected Source of Contemporary Relevance, *Environmental Science & Technology*, **44(14)**, pp. 5409-5415.
- [30] Safe S., (1990), Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs), Dibenzofurans (PCDFs), and Related Compounds: Environmental and Mechanistic Considerations Which Support the Development of Toxic Equivalency Factors (TEFs), *Critical Reviews in Toxicology*, **21(1)**, pp. 51-88.
- [31] Hennig B., Meerarani P., Slim R., Toborek M., Daugherty A., Silverstone A. E., Robertson L. W., (2002), Proinflammatory Properties of Coplanar PCBs: In Vitro and in Vivo Evidence, *Toxicology and Applied Pharmacology*, **181(3)**, pp. 174-183.
- [32] Carpenter D. O., (2006), Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Routes of Exposure and Effects on Human Health, **21(1)**, pp. 1-24.
- [33] Zhao Y.-Y., Tao F.-M., Zeng E. Y., (2008), Theoretical study of the quantitative structure–activity relationships for the toxicity of dibenzo-p-dioxins, *Chemosphere*, **73(1)**, pp. 86-91.
- [34] Van Den Berg M., Birnbaum L. S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson R. E., (2006), The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds, *Toxicological Sciences*, **93(2)**, pp. 223-241.
- [35] Schug T. T., Johnson A. F., Birnbaum L. S., Colborn T., Guillette L. J., Jr., Crews D. P., Collins T., Soto A. M., Vom Saal F. S., McLachlan J. A., Sonnenschein C., Heindel J. J., (2016), Minireview: Endocrine Disruptors: Past Lessons and Future Directions, *Molecular Endocrinology*, **30(8)**, pp. 833-847.

- [36] Patrizi B., Siciliani De Cumis M., 2018, "TCDD Toxicity Mediated by Epigenetic Mechanisms," *International Journal of Molecular Sciences*, Ed., pp. 4101.
- [37] Mrema E. J., Rubino F. M., Brambilla G., Moretto A., Tsatsakis A. M., Colosio C., (2013), Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity, *Toxicology*, **307**, pp. 74-88.
- [38] Reiner E. J., Jobst K. J., Megson D., Dorman F. L., Focant J.-F., (2014), *Chapter 3 - Analytical Methodology of POPs, Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants*, O'Sullivan G. and Sandau C., pp. 59-139, Amsterdam, Elsevier.
- [39] Rodríguez-González P., García Alonso J. I., (2019), *Mass Spectrometry / Isotope Dilution Mass Spectrometry, Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*, Worsfold P., Poole C., Townshend A. and Miró M., pp. 411-420, Oxford, Academic Press.
- [40] Liem A. K. D., (1999), Basic aspects of methods for the determination of dioxins and PCBs in foodstuffs and human tissues, *Trends in Analytical Chemistry*, **18(6)**, pp. 429-439.
- [41] Sampaio G. R., Guizellini G. M., Da Silva S. A., De Almeida A. P., Pinaffi-Langley A. C. C., Rogero M. M., De Camargo A. C., Torres E. A. F. S., 2021, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods: Biological Effects, Legislation, Occurrence, Analytical Methods, and Strategies to Reduce Their Formation," *International Journal of Molecular Sciences*, Ed., pp. 6010-6039.
- [42] Kim L., Lee D., Cho H.-K., Choi S.-D., (2019), Review of the QuEChERS method for the analysis of organic pollutants: Persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pharmaceuticals, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, **22(1)**, pp. 1-16.
- [43] Smoker M., Tran K., Smith R. E., (2010), Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Shrimp, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58(23)**, pp. 12101-12104.
- [44] Patil S. H., Banerjee K., Dasgupta S., Oulkar D. P., Patil S. B., Jadhav M. R., Savant R. H., Adsule P. G., Deshmukh M. B., (2009), Multiresidue analysis of 83 pesticides and 12 dioxin-like polychlorinated biphenyls in

- wine by gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1216(12)**, pp. 2307-2319.
- [45] Niessen W. W. A., (1999), *Mass Spectrometry: Chromatography–MS, Methods, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition)*, Lindon J. C., pp. 309-316, Oxford, Academic Press.
- [46] Purcaro G., Moret S., Conte L. S., (2013), Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons: Occurrence, legislation and innovative determination in foods, *Talanta*, **105**, pp. 292-305.
- [47] Poster D. L., Schantz M. M., Sander L. C., Wise S. A., (2006), Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **386(4)**, pp. 859-881.
- [48] Veyrand B., Brosseaud A., Sarcher L., Varlet V., Monteau F., Marchand P., Andre F., Le Bizec B., (2007), Innovative method for determination of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons in food and oil samples using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry based on an isotope dilution approach, *Journal of Chromatography A*, **1149(2)**, pp. 333-344.
- [49] Nielsen F., (2016), *Hierarchical Clustering, Introduction to HPC with MPI for Data Science*, Nielsen F., pp. 195-211, Cham, Springer International Publishing.
- [50] Szekely G. J., Rizzo M. L., (2005), Hierarchical Clustering via Joint Between-Within Distances: Extending Ward's Minimum Variance Method, *Journal of Classification*, **22(2)**, pp. 151-183.
- [51] Zhang W., Zhao D., Wang X., (2013), Agglomerative clustering via maximum incremental path integral, *Pattern Recognition*, **46(11)**, pp. 3056-3065.
- [52] Forkman J., Josse J., Piepho H.-P., (2019), Hypothesis Tests for Principal Component Analysis When Variables are Standardized, *Journal of Agricultural, Biological and Environmental Statistics*, **24(2)**, pp. 289-308.
- [53] Jolliffe I. T., Cadima J., (2016), Principal component analysis: a review and recent developments, *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, **374(2065)**, pp. 20150202.

- [54] Jackson D. A., (1993), Stopping Rules in Principal Components Analysis: A Comparison of Heuristical and Statistical Approaches, *Ecology*, **74(8)**, pp. 2204-2214.
- [55] Tran-Lam T.-T., Hai Dao Y., Kim Thi Nguyen L., Kim Ma H., Nguyen Tran H., Truong Le G., 2018, "Simultaneous Determination of 18 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Daily Foods (Hanoi Metropolitan Area) by Gas Chromatography–Tandem Mass Spectrometry," *Foods*, Ed., pp. 201.
- [56] Hoàng Thị Thanh Thủy, Phạm Thanh Lưu, Từ Thị Cẩm Loan, Nguyễn Văn Đông, Lê Duy Bảo, Trần Thị Hoàng Yến, Đỗ Xuân Huy, (2020), Tích lũy hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) trong vẹm xanh (*Perna viridis*) ở khu vực Cần Giờ, Thành phố Hồ Chí Minh, *VNU Journal of Science: Earth and Environment Science*, **30(1)**, pp. 38-45.
- [57] European Commission, (2006), Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, *Official Journal of the European Union*, **364(5)**, pp. 20.
- [58] Phan Đình Quang, Phùng Thị Vĩ, Trần Thị Mai, Nguyễn Thúy Ngọc, Trương Thị Kim, Đặng Lê Hoài Bảo, Phạm Hùng Việt, Tuyền. L. H., (2017), Khảo sát sự có mặt các hợp chất Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) trong cá tại một số hồ thuộc khu vực Hà Nội, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **22(11)**, pp. 23-27.
- [59] Phạm Thị Diễm Quỳnh, Phạm Thị Ngọc Mai, Hoàng Quốc Anh, Lê Minh Thủy, Nguyễn Thị Hương, Vũ Khánh Hòa, Đỗ Thị Thu Hương, Nguyễn Thị Xuyên, Nguyễn Xuân Hưng, Chu Đình Bính, Vũ Đức Nam, Naganuma R., (2023), Determination of polychlorinated biphenyls in marine fish samples by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS), *Vietnam Journal of Food Control*, **6(2)**, pp. 126-142.
- [60] Thanh Hien P., Tue N., Suzuki G., Takahashi S., Tajima Y., (2012), Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers in Fishes Collected from Tam Giang-Cau Hai Lagoon, Vietnam, *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry—Environmental Pollution and Ecotoxicology*, **6(1)**, pp. 221–227.

- [61] Dương Thanh Nghị, Trần Thạch Đức, (2014), Đánh giá hiện trạng ô nhiễm polychlorinated biphenyl (PCBs) trong môi trường và mô sinh vật ven bờ Đông Bắc và châu thổ sông Hồng, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Biển*, **14(1)**, pp. 68-74.
- [62] Lê Kế Sơn, Nguyễn Xuân Nét, Phạm Ngọc Cảnh, Nguyễn Văn Minh, Mitsugu Saito, Nguyễn Mỹ Hằng, Từ Bình Minh, Trần Mỹ Hạnh, Đặng Thị Ngọc Châu, 2013, "Báo cáo tổng thể về tình hình ô nhiễm dioxin tại ba điểm nóng: sân bay Biên Hòa, Đà Nẵng và Phù Cát", Văn Phòng Ban Chỉ Đạo 33 Bộ Tài Nguyên Và Môi Trường Và Tổ Chức Phát Triển Liên Hợp Quốc H. N., Việt Nam, pp. 196, Hà Nội.
- [63] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Atsdr), 1998, "Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxins (update)," US Department of Health and Human Services, Ed., Atlanta.
- [64] Hatfield Consultants, Văn phòng Chỉ đạo 33, 2009, "Comprehensive Assessment of Dioxin Contamination in Da Nang Airport, Viet Nam: Environmental Levels, Human Exposure and Options for Mitigating Impacts," Ltd H. C., Ed., Hatfield Consultants Ltd. North Vancouver, BC, Canada; Văn phòng Ban chỉ đạo 33, Hà Nội, Việt Nam.
- [65] Schechter A., Cao Dai L., Pöpke O., Prange J., Constable J. D., Matsuda M., Duc Thao V., Piskac A. L., (2001), Recent dioxin contamination from agent orange in residents of a Southern Vietnam city, *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, **43(5)**, pp. 435-444.
- [66] Nhu D. D., Kido T., Naganuma R., Sawano N., Tawara K., Nishijo M., Nakagawa H., Hung N. N., Thom L. T. H., (2009), A GIS study of dioxin contamination in a Vietnamese region sprayed with herbicide, *Environmental Health and Preventive Medicine*, **14(6)**, pp. 353-360.
- [67] Huwe J., (2012), *Historic and Newer Persistent Organic Pollutants in Food, Dioxins and Health*, pp. 53-88.
- [68] Trần Tuyết Hạnh, Lê Vũ Anh, Nguyễn Ngọc Bích, Hùng N. V., (2013), Đánh giá nguy cơ sức khỏe môi trường do phơi nhiễm với dioxin trong thực phẩm tại điểm nóng dioxin ở Đà Nẵng, *Tạp chí Y học dự phòng*, **3**, pp. 48-58.

- [69] Van Leeuwen F. X. R., Feeley M., Schrenk D., Larsen J. C., Farland W., Younes M., (2000), Dioxins: WHO's tolerable daily intake (TDI) revisited, *Chemosphere*, **40(9)**, pp. 1095-1101.
- [70] Telliard W., 1994, "Method 1613: Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS," Ed., US Environmental Protection Agency Office of Water, Washington, DC.
- [71] United States Environmental Protection Agency (US EPA), (1991), Determination of polychlorinated dibenzop-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from municipal waste combustors. Method 23, USA,
- [72] Nguyen Thi X., Nguyen Xuan H., Chu D. B., Bui Q. M., Nguyen T. D., Le Hoang T. A., Le T. M., Tu B. M., Tran T. M., Vu D. N., (2023), Analysis of PCDD/Fs in environmental samples by using gas chromatography in combination with high resolution mass spectrometry: optimization of sample preparation, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, pp. 1-17.
- [73] Sampaio G. R., Guizellini G. M., Da Silva S. A., De Almeida A. P., Pinaffi-Langley A. C. C., Rogero M. M., De Camargo A. C., Torres E. A. F. S., 2021, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods: Biological Effects, Legislation, Occurrence, Analytical Methods, and Strategies to Reduce Their Formation," *International Journal of Molecular Sciences*, Ed.
- [74] Vassilev S. V., Baxter D., Vassileva C. G., (2013), An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter, *Fuel*, **112(1)**, pp. 391-449.
- [75] Zhang M., Buekens A., Li X., (2017), Dioxins from Biomass Combustion: An Overview, *Waste and Biomass Valorization*, **8(1)**, pp. 1-20.
- [76] Wilhelm J., Stieglitz L., Dinjus E., Will R., (2001), Mechanistic studies on the role of PAHs and related compounds in PCDD/F formation on model fly ashes, *Chemosphere*, **42(5)**, pp. 797-802.
- [77] Kwon E., Castaldi M. J., (2008), Investigation of Mechanisms of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Initiated from the Thermal Degradation of Styrene Butadiene Rubber (SBR) in N<sub>2</sub> Atmosphere, *Environmental Science & Technology*, **42(6)**, pp. 2175-2180.



- [78] Lithner D., Larsson Å., Dave G., (2011), Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition, *Science of The Total Environment*, **409(18)**, pp. 3309-3324.
- [79] Wheatley L., Levendis Y. A., Vouros P., (1993), Exploratory study on the combustion and PAH emissions of selected municipal waste plastics, *Environmental Science & Technology*, **27(13)**, pp. 2885-2895.
- [80] Huang H., Buekens A., (1995), On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes, *Chemosphere*, **31(9)**, pp. 4099-4117.
- [81] Tame N. W., Dlugogorski B. Z., Kennedy E. M., (2009), Conversion of wood pyrolysates to PCDD/F, *Proceedings of the Combustion Institute*, **32(1)**, pp. 665-671.
- [82] Lemieux P., Lee C., Kilgroe J., Ryan J., 1999, Emissions of polychlorinated biphenyls as products of incomplete combustion from incinerators, *International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies*, Orlando, FL.
- [83] Kuswandi B., Futra D., Heng L. Y., (2017), *Chapter 15 - Nanosensors for the Detection of Food Contaminants*, *Nanotechnology Applications in Food*, Oprea A. E. and Grumezescu A. M., pp. 307-333, Academic Press.
- [84] Safe S., Bandiera S., Sawyer T., Robertson L., Safe L., Parkinson A., Thomas Paul E., Ryan Dene E., Reik Linda M., Levin W., Denomme Mary A., Fujita T., (1985), PCBs: structure–function relationships and mechanism of action, *Environmental Health Perspectives*, **60**, pp. 47-56.
- [85] Furue M., Ishii Y., Tsukimori K., Tsuji G., 2021, "Aryl Hydrocarbon Receptor and Dioxin-Related Health Hazards—Lessons from Yusho," *International Journal of Molecular Sciences*, Ed.
- [86] Lauby-Secretan B., Loomis D., Grosse Y., Ghissassi F. E., Bouvard V., Benbrahim-Tallaa L., Guha N., Baan R., Mattock H., Straif K., (2013), Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls, *The Lancet Oncology*, **14(4)**, pp. 287-288.
- [87] Devito M., Bokkers B., Van Duursen M. B. M., Van Ede K., Feeley M., Antunes Fernandes Gáspár E., Haws L., Kennedy S., Peterson R. E., Hoogenboom R., Nohara K., Petersen K., Rider C., Rose M., Safe S., Schrenk D., Wheeler M. W., Wikoff D. S., Zhao B., Van Den Berg M., (2024), The 2022 world health organization reevaluation of human and

mammalian toxic equivalency factors for polychlorinated dioxins, dibenzofurans and biphenyls, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **146(1)**, pp. 105-125.

- [88] Guerra R., (2005), *Water analysis / Industrial Effluents, Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, Worsfold P., Townshend A. and Poole C., pp. 289-299, Oxford, Elsevier.
- [89] Altarawneh M., Dlugogorski B. Z., Kennedy E. M., Mackie J. C., (2009), Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs), *Progress in Energy and Combustion Science*, **35(3)**, pp. 245-274.
- [90] Zieliński M., Kamińska J., Czerska M., Ligocka D., Urbaniak M., (2014), Levels and sources of PCDDs, PCDFs and dl-PCBs in the water ecosystems of central Poland — A mini review, *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, **27(6)**, pp. 902-918.
- [91] Vaccher V., Ingenbleek L., Adegboye A., Hossou S. E., Koné A. Z., Oyedele A. D., Kisito C. S. K. J., Dembélé Y. K., Hu R., Abdel Malak I., Cariou R., Vénisseau A., Veyrand B., Marchand P., Eyangoh S., Verger P., Dervilly-Pinel G., Leblanc J.-C., Le Bizec B., (2020), Levels of persistent organic pollutants (POPs) in foods from the first regional Sub-Saharan Africa Total Diet Study, *Environment International*, **135**, pp. 105413.
- [92] Perelló G., Martí-Cid R., Castell V., Llobet J. M., Domingo J. L., (2009), Concentrations of polybrominated diphenyl ethers, hexachlorobenzene and polycyclic aromatic hydrocarbons in various foodstuffs before and after cooking, *Food and Chemical Toxicology*, **47(4)**, pp. 709-715.
- [93] Kartalović B., Mastanjević K., Novakov N., Vranešević J., Ljubojević Pelić D., Puljić L., Habschied K., 2020, "Organochlorine Pesticides and PCBs in Traditionally and Industrially Smoked Pork Meat Products from Bosnia and Herzegovina," *Foods*, Ed., pp. 97.
- [94] Racovita R. C., Secuianu C., Ciuca M. D., Israel-Roming F., (2020), Effects of Smoking Temperature, Smoking Time, and Type of Wood Sawdust on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Accumulation Levels in Directly Smoked Pork Sausages, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **68(35)**, pp. 9530-9536.

- [95] Yang X., Chen W., Jin J., Hu J., (2023), Levels, enrichment characteristics and dietary intake risk of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin/furans in traditional smoked pork, *Environmental Pollution*, **328**, pp. 121657.
- [96] Piao M., Chu S., Zheng M., Xu X., (1999), Characterization of the combustion products of polyethylene, *Chemosphere*, **39(9)**, pp. 1497-1512.
- [97] Tomsej T., Horak J., Tomsejova S., Krpec K., Klanova J., Dej M., Hopan F., (2018), The impact of co-combustion of polyethylene plastics and wood in a small residential boiler on emissions of gaseous pollutants, particulate matter, PAHs and 1,3,5- triphenylbenzene, *Chemosphere*, **196(1)**, pp. 18-24.
- [98] Hoffer A., Jancsek-Turóczi B., Tóth Á., Kiss G., Becze A., Levei E.-A., Marmureanu L., Machon A., Andras G., 2020, *Emission factors for PM10 and PAHs from illegal burning of different types of municipal waste in households*.
- [99] Yasuhara A., Katami T., Okuda T., Shibamoto T., (2002), Role of Inorganic Chlorides in Formation of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs from Combustion of Plastics, Newspaper, and Pulp in an Incinerator, *Environmental Science & Technology*, **36(18)**, pp. 3924-3927.
- [100] Hutzinger O., Choudhry G. G., Chittim B. G., Johnston L. E., (1985), Formation of polychlorinated dibenzofurans and dioxins during combustion, electrical equipment fires and PCB incineration, *Environ Health Perspect*, **60**, pp. 3-9.

## PHỤ LỤC

*Bảng S1: Phương trình đường chuẩn, MDL và MQL của các PAH*

STT	Kí hiệu	Tên đầy đủ	Phương trình đường chuẩn	R <sup>2</sup>	MDL (ppb)	MQL (ppb)
1	PAH 1	Naphthalene	$Y = 0,017046 \times X + 0,0334842$	0,9994	2,0	6,7
2	PAH 2	Acenaphthylene	$Y = 0,0104752 \times X + 0,0162484$	0,9998	1,5	5,0
3	PAH 3	Acenaphthene	$Y = 0,0154702 \times X + 0,0340968$	0,9997	1,1	3,7
4	PAH 4	Fluorene	$Y = 0,0224509 \times X + 0,0223831$	0,9997	1,4	4,7
5	PAH 5	Phenanthrene	$Y = 0,00941171 \times X + 0,00217414$	0,9998	1,9	6,3
6	PAH 6	Anthracene	$Y = 0,0085925 \times X + 0,00271685$	0,9997	1,3	4,3
7	PAH 7	Fluoranthene	$Y = 0,0161149 \times X + 0,0202499$	0,9998	1,4	4,7
8	PAH 8	Pyrene	$Y = 0,0178188 \times X + 0,0238964$	0,9998	1,6	5,3
9	PAH 9	Benzo[a]anthracene	$Y = 0,0155214 \times X + 0,662097$	0,9997	1,7	5,7
10	PAH 10	Chrysene	$Y = 0,0178857 \times X + 1,0443$	0,9990	1,9	6,3
11	PAH 11	Benzo[b]fluoranthene	$Y = 0,0500155 \times X - 0,0693909$	0,9998	1,9	6,3
12	PAH 12	Benzo[k]fluoranthene	$Y = 0,0530303 \times X + 0,040022$	0,9998	1,8	6,0
13	PAH 13	Benzo[e]pyrene	$Y = 0,0536485 \times X + 0,0234867$	0,9999	1,8	6,0
14	PAH 14	Benzo[a]pyrene	$Y = 0,0448914 \times X - 0,00412469$	1,0000	1,9	6,3
15	PAH 15	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	$Y = 0,0292963 \times X - 0,0579221$	0,9995	1,7	5,7
16	PAH 16	Dibenz[a,h]anthracene	$Y = 0,0220016 \times X - 0,0392263$	0,9997	1,1	3,7
17	PAH 17	Benzo[g,h,i]perylene	$Y = 0,030048 \times X - 0,039278$	0,9998	1,8	6,0

**Bảng S2: Phương trình đường chuẩn, MDL và MQL của các PCB**

<b>STT</b>	<b>Tên chất</b>	<b>Phương trình đường chuẩn</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>MDL (ppb)</b>	<b>MQL (ppb)</b>
1	PCB 8	$Y = 73049,3 \times X + 3073,4$	0,9992	0,003	0,010
2	PCB 18	$Y = 46758,0 \times X + 37498,6$	0,9998	0,003	0,010
3	PCB 28	$Y = 76520,6 \times X + 44554,1$	0,9999	0,002	0,007
4	PCB 44	$Y = 52782,9 \times X - 55,5145$	0,9999	0,003	0,010
5	PCB 52	$Y = 58112,7 \times X + 1474,16$	0,9999	0,002	0,007
6	PCB 66	$Y = 68522,3 \times X + 3000,44$	1,0000	0,003	0,010
7	PCB 77	$Y = 74146,8 \times X + 17724,3$	0,9986	0,002	0,007
8	PCB 81	$Y = 69419,8 \times X + 8661,57$	0,9998	0,003	0,010
9	PCB 101	$Y = 36143,5 \times X + 2969,64$	0,9999	0,001	0,003
10	PCB 123	$Y = 39573,9 \times X + 4406,29$	0,9997	0,003	0,010
11	PCB 118	$Y = 40266,0 \times X + 6159,41$	0,9996	0,002	0,007
12	PCB 114	$Y = 41057,7 \times X + 9597,4$	0,9990	0,003	0,010
13	PCB 105	$Y = 38815,7 \times X + 13176,0$	0,9993	0,003	0,010
14	PCB 126	$Y = 34326,0 \times X + 2494,74$	0,9999	0,003	0,010
15	PCB 153	$Y = 24752,5 \times X + 7303,91$	0,9975	0,002	0,007
16	PCB 138	$Y = 20573,1 \times X + 8066,73$	0,9988	0,002	0,007
17	PCB 156	$Y = 23689,2 \times X + 1646,43$	0,9999	0,003	0,010
18	PCB 128	$Y = 17281,1 \times X + 1983,09$	0,9999	0,002	0,007
19	PCB 167	$Y = 24619,5 \times X + 4349,65$	0,9997	0,003	0,010
20	PCB 157	$Y = 45748,5 \times X + 3301,36$	0,9998	0,003	0,010
21	PCB 169	$Y = 24185,1 \times X + 2507,78$	0,9994	0,002	0,007
22	PCB 187	$Y = 12159,7 \times X + 2584,54$	0,9991	0,003	0,010
23	PCB 170	$Y = 21850,2 \times X + 50,2824$	0,9999	0,002	0,007
24	PCB 180	$Y = 10963,9 \times X + 6511,56$	0,9999	0,002	0,007
25	PCB 189	$Y = 13812,7 \times X + 4129,64$	0,9991	0,002	0,007
26	PCB 195	$Y = 11785,0 \times X + 771,885$	0,9996	0,003	0,010
27	PCB 206	$Y = 10136,4 \times X + 1392,07$	0,9992	0,003	0,010
28	PCB 209	$Y = 62366,3 \times X - 40092,8$	0,9992	0,002	0,007

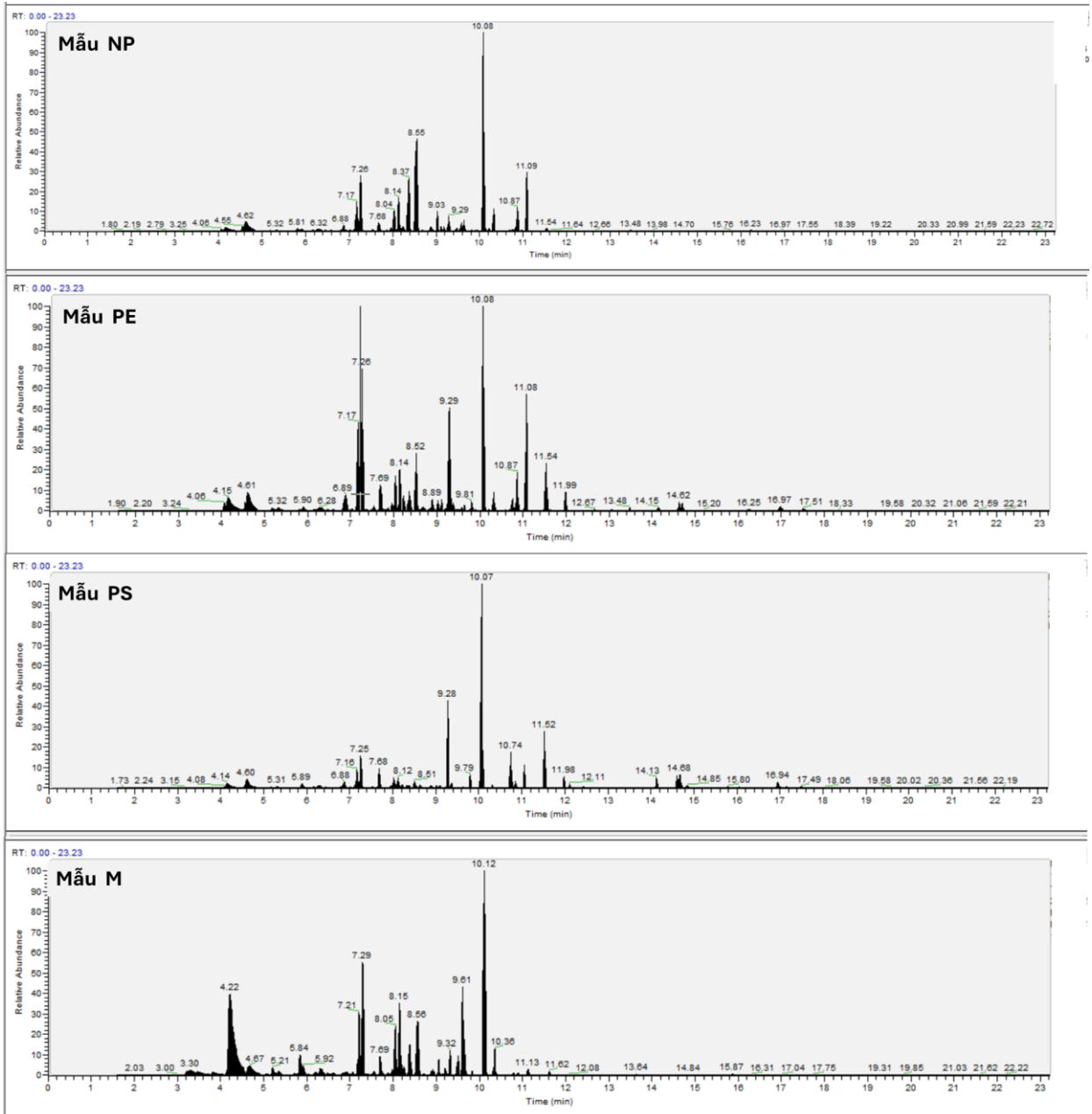
**Bảng S3: Phương trình đường chuẩn, MDL và MQL của các PCDD/F**

STT	Tên hợp chất	Phương trình đường chuẩn	R <sup>2</sup>	MDL (ppt)	MQL (ppt)
1	2378 - TCDF	$Y = 0,107 \times X - 8,429 \times 10^{-4}$	0,999994	0,224	0,747
3	2378 - TCDD	$Y = 0,123 \times X - 1,391 \times 10^{-3}$	0,999985	2,140	7,130
4	12378 - PeCDF	$Y = 0,113 \times X + 6,016 \times 10^{-3}$	0,999986	1,340	4,470
5	23478 - PeCDF	$Y = 0,114 \times X - 1,676 \times 10^{-2}$	0,999990	1,280	4,270
6	12378 - PeCDD	$Y = 0,112 \times X + 0,113$	0,999971	1,630	5,430
7	123478 - HxCDF	$Y = 0,117 \times X + 0,116$	0,999982	0,923	3,080
8	123678 - HxCDF	$Y = 0,11 \times X - 3,760 \times 10^{-2}$	0,999832	3,440	11,500
9	234678 - HxCDF	$Y = 0,111 \times X - 3,019 \times 10^{-2}$	0,999913	0,170	0,567
10	123789 - HxCDF	$Y = 0,108 \times X + 3,369 \times 10^{-3}$	0,999994	1,540	5,130
11	123478 - HxCDD	$Y = 0,109 \times X + 6,728 \times 10^{-3}$	0,999951	1,930	6,430
12	123678 - HxCDD	$Y = 0,122 \times X - 2,401 \times 10^{-2}$	0,999852	0,463	1,540
13	123789 - HxCDD	$Y = 0,124 \times X - 4,087 \times 10^{-2}$	0,999768	1,130	3,770
14	1234678 - HpCDF	$Y = 0,133 \times X + 0,040$	0,999966	1,210	4,030
15	1234789 - HpCDF	$Y = 0,103 \times X + 0,030$	0,999943	0,683	2,280
16	1234678 - HpCDD	$Y = 0,104 \times X + 0,022$	0,999961	0,727	2,420
17	OCDF	$Y = 0,055 \times X - 8,298 \times 10^{-2}$	0,999650	1,490	4,970
18	OCDD	$Y = 0,058 \times X + 4,281 \times 10^{-3}$	0,999995	1,670	5,570

**Bảng S4:** Giá trị TEF của các PCDD/F và một số PCB theo công bố của WHO (2022) [34]

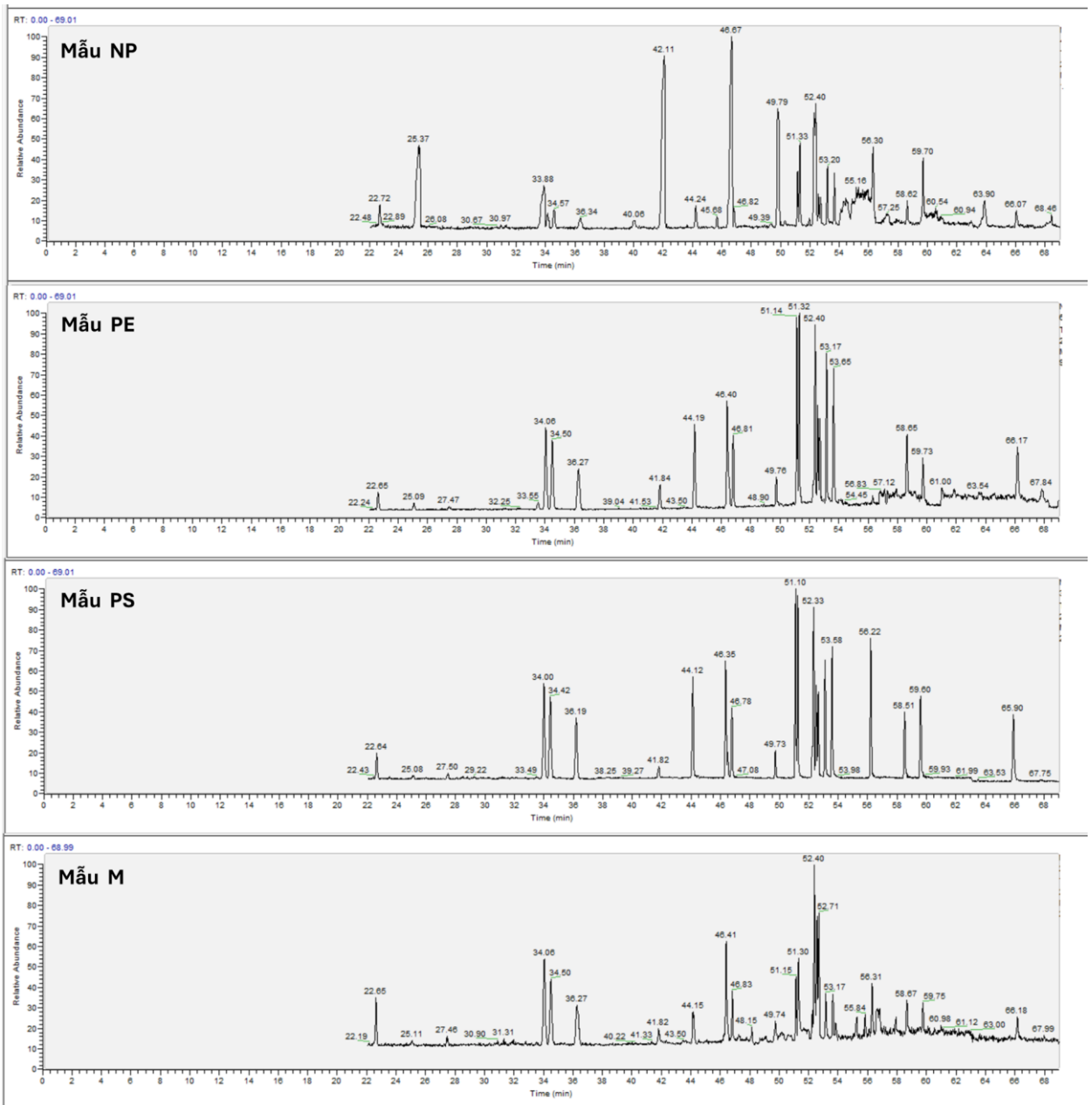
<b>PCDD/F</b>		
<b>STT</b>	<b>Tên hợp chất</b>	<b>TEF</b>
1	2378-TCDD	1,00000
2	12378-PeCDD	0,40000
3	123478-HxCDD	0,09000
4	123678-HxCDD	0,07000
5	123789-HxCDD	0,05000
6	1234678-HpCDD	0,05000
7	OCDD	0,00100
8	2378-TCDF	0,07000
9	12378-PeCDF	0,01000
10	23478-PeCDF	0,10000
11	123478-HxCDF	0,30000
12	123678-HxCDF	0,09000
13	123789-HxCDF	0,20000
14	234678-HxCDF	0,10000
15	1234678-HpCDF	0,02000
16	1234789-HpCDF	0,10000
17	OCDF	0,00200

<b>PCB</b>		
<b>STT</b>	<b>Tên hợp chất</b>	<b>TEF</b>
1	PCB 77	0,00030
2	PCB 81	0,00600
3	PCB 123	0,00003
4	PCB 118	0,00003
5	PCB 114	0,00003
6	PCB 105	0,00003
7	PCB 126	0,05000
8	PCB 156	0,00003
9	PCB 167	0,00003
10	PCB 157	0,00003
11	PCB 169	0,00500
12	PCB 189	0,00003



**Hình S1.** Sắc kí đồ đại diện cho các nhóm mẫu NP, PE, PS và M khi phân tích hàm lượng PAH và PCB





**Hình S2:** Sắc kí đồ đại diện cho các nhóm mẫu NP, PE, PS và M khi phân tích hàm lượng PCDD/F