

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN THỊ XUYÊN

**NGHIÊN CỨU TỐI ƯU QUY TRÌNH PHÂN TÍCH
VÀ BƯỚC ĐẦU ĐÁNH GIÁ MỨC ĐỘ PHÁT THẢI,
RỦI RO ĐỐI VỚI SỨC KHỎE CỦA DIOXIN/FURAN
TẠI MỘT SỐ LÀNG NGHỀ Ở BẮC NINH**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

HÀ NỘI - 2025

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

NGUYỄN THỊ XUYÊN

NGHIÊN CỨU TỐI ƯU QUY TRÌNH PHÂN TÍCH
VÀ BƯỚC ĐẦU ĐÁNH GIÁ MỨC ĐỘ PHÁT THẢI,
RỦI RO ĐỐI VỚI SỨC KHỎE CỦA DIOXIN/FURAN
TẠI MỘT SỐ LÀNG NGHỀ Ở BẮC NINH

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9.44.01.18

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

- PGS.TS. Từ Bình Minh
- TS. Vũ Đức Nam

HÀ NỘI - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "Nghiên cứu tối ưu quy trình phân tích và bước đầu đánh giá mức độ phát thải, rủi ro đối với sức khỏe của Dioxin/Furan tại một số làng nghề ở Bắc Ninh" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày tháng năm 2025

Nghiên cứu sinh

Nguyễn Thị Xuyên

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới PGS.TS. Từ Bình Minh và TS. Vũ Đức Nam đã giao đề tài, truyền thụ cho em nhiều kiến thức và tận tình hướng dẫn em trong suốt quá trình làm luận án tiến sĩ.

Tôi xin cảm ơn lãnh đạo Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam cùng tập thể cán bộ, nghiên cứu viên tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Nghiên cứu về Dioxin đã giúp đỡ tận tình và tạo mọi điều kiện tốt nhất để tôi hoàn thành luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban lãnh đạo cùng phòng đào tạo Học viện Khoa học và Công nghệ đã tạo điều kiện thuận lợi và giúp đỡ tôi hoàn thành mọi thủ tục cần thiết trong quá trình thực hiện luận án.

Xin gửi lời trân trọng cảm ơn PGS.TS. Chu Đình Bính cùng các nhà khoa học đã giúp đỡ, đưa ra những đánh giá, đóng góp khách quan giúp tôi hoàn thiện luận án.

Luận án được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí từ hợp phần 5 “*Nâng cao chất lượng phân tích dioxin của phòng thí nghiệm đạt tầm quốc tế*”, mã số: TDDIOX.05/22-24. NCS. Nguyễn Thị Xuyên được tài trợ bởi Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), mã số VINIF.2021.TS.124 và VINIF.2024.TS.028.

Cuối cùng, tôi xin chân thành cảm ơn tất cả các đồng nghiệp, bạn bè và người thân đã luôn quan tâm, động viên, ủng hộ và đưa ra những lời khuyên, những chia sẻ góp phần không nhỏ vào việc hoàn thành luận án này.

Nghiên cứu sinh

Nguyễn Thị Xuyên

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN.....	i
LỜI CẢM ƠN.....	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT	v
DANH MỤC BẢNG	vi
DANH MỤC HÌNH.....	viii
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	3
1.1. Giới thiệu chung về các hợp chất PCDD/Fs	3
1.1.1. Cấu trúc, phân loại, tên gọi	3
1.1.2. Tính chất lý hóa của PCDD/Fs	6
1.1.3. Độc tính của PCDD/Fs.....	7
1.1.4. Sự tồn tại và chuyển hóa PCDD/Fs trong môi trường	9
1.1.5. Các hoạt động chính phát sinh PCDD/Fs.....	10
1.1.6. Các cơ chế hình thành PCDD/Fs.....	12
1.2. Các phương pháp phân tích dioxin trong nền mẫu môi trường	14
1.2.1. Phương pháp xử lý mẫu	15
1.2.2. Phương pháp phân tích sắc ký khí.....	20
1.3. Tình hình nghiên cứu PCDD/Fs tại khu vực làng nghề và các khu tái chế trên thế giới và Việt Nam	26
1.3.1. Tình hình nghiên cứu PCDD/Fs tại các khu vực tái chế trên thế giới	26
1.3.2. Tình hình nghiên cứu PCDD/Fs trong môi trường ở Việt Nam	29
1.4. Tổng quan phương pháp đánh giá mức độ phát thải và rủi ro đối với sức khỏe do PCDD/Fs	31
1.4.1. Phương pháp đánh giá mức độ phát thải PCDD/Fs	31
1.4.2. Phương pháp đánh giá rủi ro sức khỏe do PCDD/Fs trong môi trường	32
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	35
2.1. Đối tượng nghiên cứu.....	35
2.2. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị.....	35
2.2.1. Hóa chất	35
2.2.2. Các dung dịch chuẩn.....	36
2.2.3. Dụng cụ và thiết bị.....	39
2.3. Phương pháp lấy mẫu, bảo quản mẫu và thông tin mẫu	41
2.3.1. Mẫu trắng.....	41
2.3.2. Mẫu thực	41
2.4. Phương pháp nghiên cứu.....	44
2.4.1. Nghiên cứu phương pháp phân tích PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS	44

2.4.2. Nghiên cứu quy trình xử lý mẫu.....	48
2.4.3. Nghiên cứu xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs	57
2.4.4. Nghiên cứu xác định PCDD/Fs trong mẫu khí thải, không khí xung quanh, trầm tích	61
2.4.5. Phương pháp xử lý số liệu.....	65
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	66
3.1. Kết quả nghiên cứu phương pháp phân tích PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS ...	66
3.1.1. Sắc đồ và thời gian lưu của các đồng loại PCDD/Fs.....	66
3.1.2. Kết quả các đường chuẩn, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS.....	68
3.1.3. Kết quả so sánh các thông số phân tích PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS và GC-MS/MS.....	69
3.2. Kết quả nghiên cứu quy trình xử lý mẫu khí và trầm tích để phân tích PCDD/Fs.....	72
3.2.1. Kết quả tối ưu quá trình chiết mẫu	72
3.2.2. Kết quả tối ưu hệ cột làm sạch mẫu	75
3.2.3. Quy trình phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí và trầm tích	87
3.3. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phân tích PCDD/Fs trong các nền mẫu môi trường.....	89
3.3.1. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí thải	89
3.3.2. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh.....	92
3.3.3. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu trầm tích.....	95
3.4. Kết quả phân tích hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu khí thải, không khí xung quanh, trầm tích.....	102
3.4.1. Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu khí thải.....	102
3.4.2. Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh	107
3.4.3. Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu trầm tích	112
3.4.4. Tương quan hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu trầm tích và không khí xung quanh tại các làng nghề	116
3.5. Kết quả bước đầu đánh giá mức độ phát thải và rủi ro đối với sức khỏe con người do PCDD/Fs	118
3.5.1. Kết quả bước đầu đánh giá mức độ phát thải của PCDD/Fs từ mẫu khí thải ..	118
3.5.2. Kết quả bước đầu đánh giá rủi ro sức khỏe do PCDD/Fs từ mẫu không khí xung quanh...	120
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	124
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN	126
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ	127
TÀI LIỆU THAM KHẢO	128
PHỤ LỤC.....	PL-1

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AOAC	Association of Official Analytical Collaboration International	Hiệp hội Quốc tế về Hợp tác phân tích chính thức
ASE	Accelerated Solvent Extraction	Chiết gia tốc dung môi
DCM	Dichloromethane	Dichloromethan
EIC	Extracted ion chromatogram	Sắc đồ trích xuất ion
GC-MS/MS	Gas Chromatography - Tandem Mass Spectrometry	Sắc ký khí ghép nối hai lần khối phổ
HRGC	High Resolution Gas Chromatography	Sắc ký khí phân giải cao
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry	Khối phổ phân giải cao
GFF	Glass fiber filters	Màng lọc thủy tinh
IUR	Inhalation Unit Risk	Đơn vị rủi ro qua đường hô hấp
I-TEQ	International Toxic Equivalent quantity	Độ độc tương đương quốc tế
K _{ow}	Octanol-water partition coefficient	Hệ số phân chia octanol-nước
K _{oa}	Octanol-Air Partition Coefficient	Hệ số phân chia octanol-không khí
M1613	Method 1613	Phương pháp 1613
M23	Method 23	Phương pháp 23
Nm ³	Normal cubic meter	Mét khối khí chuẩn (mét khối khí thái ở 25°C và 1 atm)
PBDD/Fs	Polybrominated Dibenzo- <i>p</i> -dioxins and Dibenzofurans	Polybrom dibenzo- <i>p</i> -dioxin và dibenzo furan
PBDE	Polybrominated diphenyl ethers	Polybrom diphenyl ete
PCBs	Polychlorinated biphenyls	Polyclo biphenyl
PCDDs	Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins	Polyclo dibenzo- <i>p</i> -dioxin (Dioxin)
PCDFs	Polychlorinated dibenzofurans	Polyclo dibenzo furan (Furan)
PCDD/Fs	Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins/ dibenzofurans furans	Dioxin/Furan
PCDE	Polychlorinated Diphenyl Ethers	Polyclo diphenyl ete
PCN	Polychlorinated Naphthalenes	Polyclo Naphthalen
PUF	Polyurethane foam	Bọt polyurethane
QFF	Quartz fiber filters	Màng lọc thạch anh
RSD	Relative standard deviation	Độ lệch chuẩn tương đối
SIM	Selected ion monitoring	Chế độ quan sát chọn lọc ion
TDI	Tolerable Daily Intake	Lượng hấp thụ hàng ngày chấp nhận được
TEF	Toxic equivalent factor	Hệ số độc tương đương
TEQ	Toxic equivalent quantity	Độ độc tương đương
US EPA	United States Environmental Protection Agency	Cơ quan Bảo vệ Môi trường Mỹ
WHO	World Health Organization	Tổ chức y tế thế giới

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1 Số lượng đồng phân PCDD/Fs theo mức độ Cl hóa.....	3
Bảng 1.2 Thông tin của 17 đồng loại độc PCDD/Fs.....	4
Bảng 1.3 Tính chất vật lý của các PCDD/Fs.....	7
Bảng 1.4 Các quá trình đốt cháy phát sinh PCDD/Fs.....	11
Bảng 1.5 Ưu điểm, hạn chế của một số phương pháp chiết mẫu.....	15
Bảng 1.6 Điều kiện tách PCDD/Fs bằng sắc ký khí	20
Bảng 1.7 Hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trong các mẫu môi trường từ một số nghiên cứu trên thế giới	27
Bảng 2.1 Cách chuẩn bị các vật liệu nhồi cột làm sạch.....	36
Bảng 2.2 Chuẩn bị đường chuẩn và chuẩn làm việc (US EPA 1613)	38
Bảng 2.3 Chuẩn bị đường chuẩn và chuẩn làm việc (US EPA 23)	38
Bảng 2.4 Thông tin các mẫu không khí xung quanh và trầm tích thu thập tại Bắc Ninh..	42
Bảng 2.5 Thông tin các mẫu khí thải thu thập tại Bắc Ninh.....	43
Bảng 2.6 Điều kiện phân tích PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS	44
Bảng 2.7 Mạnh ion định lượng của PCDD/Fs và các chất chuẩn ¹³ C ₁₂ trên HRGC-HRMS..	45
Bảng 2.8 Điều kiện phân tích PCDD/Fs trên thiết bị GC-MS/MS	46
Bảng 2.9 Điều kiện chiết mẫu trầm tích bằng phương pháp Soxhlet và ASE	51
Bảng 2.10 Điều kiện làm sạch mẫu trên hệ cột làm sạch thương mại và hệ cột làm sạch tự chế.....	56
Bảng 2.11 Các giá trị IUR của PCDD/Fs.....	64
Bảng 3.1 Thời gian lưu sắc ký của các chất chuẩn PCDD/F và chất chuẩn ¹³ C ₁₂	67
Bảng 3.2 Đường chuẩn, LOD, LOQ của PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS.....	69
Bảng 3.3 Đường chuẩn, LOD, LOQ của PCDD/Fs trên thiết bị GC-MS/MS.....	70
Bảng 3.4 So sánh các thông số phân tích PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS và GC-MS/MS	71
Bảng 3.5 Độ thu hồi (%) của các chất chuẩn ¹³ C ₁₂ tại các thời gian chiết Soxhlet khác nhau	73

Bảng 3.6 Hàm lượng PCDD/Fs (pg/Nm ³) trong các mẫu khí thải qua hai hệ làm sạch khác nhau.....	85
Bảng 3.7 So sánh kết quả phân tích PCDD/Fs (pg/g) trong các mẫu trầm tích qua hai hệ làm sạch khác nhau.....	86
Bảng 3.8 Giá trị MDL và MQL của các PCDD/Fs trong mẫu khí thải	89
Bảng 3.9 Độ thu hồi của các chất chuẩn ¹³ C ₁₂ -PCDD/Fs trong mẫu khí thải.....	90
Bảng 3.10 Độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí thải.....	91
Bảng 3.11 Giá trị MDL và MQL của các PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh.....	92
Bảng 3.12 Độ thu hồi của các chất chuẩn ¹³ C ₁₂ -PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh.....	93
Bảng 3.13 Độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh.....	94
Bảng 3.14 Giá trị MDL và MQL của các PCDD/Fs trong mẫu trầm tích	95
Bảng 3.15 Độ thu hồi của các chất chuẩn ¹³ C ₁₂ -PCDD/Fs trong mẫu trầm tích	96
Bảng 3.16 Độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu trầm tích.....	97
Bảng 3.17 Hàm lượng 17 đồng loại PCDD/Fs trong mẫu trầm tích EDF-5184.....	98
Bảng 3.18 Kết quả phân tích PCDD/Fs trong mẫu thử nghiệm thành thạo.....	100
Bảng 3.19. Hàm lượng PCDD/Fs trong các mẫu khí thải tại Bắc Ninh	103
Bảng 3.20 Hàm lượng PCDD/Fs trong không khí xung quanh tại các làng nghề ..	107
Bảng 3.21 Hàm lượng PCDD/Fs trong các mẫu trầm tích tại các làng nghề	112
Bảng 3.22 Ước tính EF và EA của PCDD/Fs trong các mẫu khí thải	118
Bảng 3.23 So sánh phát thải PCDD/Fs ở một số nước trên thế giới.....	119
Bảng 3.24 Các thông số tính toán rủi ro sức khỏe do PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh	121
Bảng 3.25 Liều hít hàng ngày ΣPCDD/Fs ở các làng nghề	121
Bảng 3.26 Ước tính nguy cơ gây ung thư của PCDD/Fs từ không khí xung quanh tại các làng nghề.....	122

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1 Công thức chung của PCDDs và PCDFs	3
Hình 1.2 Các tiền chất hình thành PCDD/Fs	12
Hình 1.3 Cơ chế tổng hợp de novo	13
Hình 1.4 Hệ thống FMS PowerPrep	18
Hình 1.5 Hệ thống chuẩn bị mẫu dùng một lần của Cape Technologies.....	19
Hình 1.6 Cột làm sạch mẫu dùng một lần của hãng Supelco, LC Tech	19
Hình 1.7 Hiệu chuẩn khối nội bộ và phát hiện khối mục tiêu trong quá trình MID trong thiết bị DFS.....	23
Hình 1.8 Diễn biến thông số tổng bụi lơ lửng (TSP) tại một số làng nghề ở Bắc Ninh giai đoạn 2016-2019.....	30
Hình 2.1 Các vị trí lấy mẫu khí thải, không khí xung quanh và trầm tích tại Bắc Ninh .	41
Hình 2.2 Các bước tối ưu quy trình xử lý mẫu	49
Hình 2.3 Cấu tạo các cột làm sạch: (a) hệ cột thương mại, (b) hệ cột tự chế.....	52
Hình 2.4 Sơ đồ các thí nghiệm khảo sát xây dựng hệ cột làm sạch tự chế.....	53
Hình 3.1 Sắc đồ trích xuất ion (EIC) của dung dịch chuẩn MCS1	66
Hình 3.2 Sắc đồ chất chuẩn 2,3,7,8-TCDD tại điểm chuẩn MCS1 phân tích trên 2 thiết bị .	69
Hình 3.3 Sắc đồ chất chuẩn 2,3,7,8-TCDF tại điểm chuẩn MCS1 phân tích trên 2 thiết bị..	70
Hình 3.4 Độ thu hồi trung bình các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ tương ứng thời gian chiết Soxhlet khác nhau.....	72
Hình 3.5 Độ thu hồi chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trong mẫu trầm tích với hai phương pháp chiết Soxhlet và ASE (n=3)	74
Hình 3.6 So sánh độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ M1613 khảo sát khối lượng cột than hoạt tính .	75
Hình 3.7 So sánh độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ M23 trên các phân đoạn rửa giải cột than hoạt tính.....	76
Hình 3.8 So sánh độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ M1613 trên các phân đoạn rửa giải cột than hoạt tính.....	77
Hình 3.9 Độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ M23 qua 6 phân đoạn rửa giải cột silica gel đa lớp .	78
Hình 3.10 Độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ M1613 các phân đoạn rửa giải cột silica gel đa lớp.....	79
Hình 3.11 Sắc đồ trích xuất ion (EIC) của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trong các mẫu khí thải khảo sát khối lượng 22% H_2SO_4 +silica gel	80
Hình 3.12. Độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ thêm vào các mẫu khí thải khảo sát khối lượng 22% H_2SO_4 +silica gel	80
Hình 3.13 Sắc đồ EIC của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ mẫu khí thải khảo sát khối lượng 44% H_2SO_4 +silica gel	81

Hình 3.14 Độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ thêm vào các mẫu khí thải khảo sát khối lượng 44% H_2SO_4 +silica gel	82
Hình 3.15 Sắc đồ EIC của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trong các mẫu trầm tích khảo sát khối lượng vật liệu 10% AgNO_3 +silica gel.....	83
Hình 3.16 So sánh độ thu hồi trung bình các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ thêm vào mẫu trầm tích khảo sát khối lượng 10% AgNO_3 +silica gel	84
Hình 3.17 Độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/Fs trong mẫu khí thải qua hai hệ làm sạch ...	84
Hình 3.18 Độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/Fs trong mẫu trầm tích qua hai hệ làm sạch khác nhau	87
Hình 3.19 Sơ đồ quy trình phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí và trầm tích.....	88
Hình 3.20 Độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trong mẫu trầm tích EDF-5184	99
Hình 3.21 Độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trong mẫu thử nghiệm thành thạo trầm tích.....	100
Hình 3.22 Kết quả phân tích PCDD/Fs của các phòng thí nghiệm đối với nền mẫu thử nghiệm thành thạo trầm tích.....	101
Hình 3.23 Kết quả TEQ-PCDD/Fs các phòng thí nghiệm tham gia phân tích mẫu thử nghiệm thành thạo trầm tích.....	101
Hình 3.24 Tỷ lệ nồng độ PCDF và PCDD ($R_{DF/DD}$) trong mẫu khí thải	104
Hình 3.25 Tỷ lệ phần trăm về hàm lượng của các đồng loại PCDD/Fs.....	104
Hình 3.26 Tỷ lệ phần trăm về hàm lượng TEQ của các đồng loại PCDD/Fs trong các mẫu khí thải	105
Hình 3.27 So sánh hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trong các mẫu khí thải của luận án với một số nghiên cứu khác.....	106
Hình 3.28 Cấu hình các đồng loại PCDD/Fs đóng góp vào tổng hàm lượng trong các mẫu không khí xung quanh	109
Hình 3.29 Tỷ lệ phần trăm về hàm lượng TEQ của các đồng loại PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh	109
Hình 3.30 So sánh hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trong các mẫu không khí xung quanh của luận án với một số nghiên cứu khác	110
Hình 3.31 Tỷ lệ phần trăm về hàm lượng TEQ của các đồng loại PCDD/Fs trong mẫu trầm tích	113
Hình 3.32 So sánh hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu trầm tích với các nghiên cứu khác tại Việt Nam	115
Hình 3.33 Tương quan Spearman về hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh và trầm tích tại các làng nghề.....	116
Hình 3.34 Hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trong các mẫu không khí xung quanh và trầm tích tại 5 làng nghề	117

MỞ ĐẦU

Dioxin/Furan (PCDD/Fs) là nhóm chất độc nhất trong 21 nhóm chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy bị cấm hoặc hạn chế sử dụng theo Công ước Stockholm do những ảnh hưởng tiêu cực của chúng đến môi trường, thực phẩm và con người. Ở Việt Nam, ngoài nguồn gốc từ chiến tranh, PCDD/Fs còn phát sinh từ các hoạt động sản xuất nông nghiệp và công nghiệp. Do tính bền vững, tích lũy sinh học và độc tính sinh sản, PCDD/Fs tồn lưu trong môi trường, phơi nhiễm vào hệ sinh thái và con người, gây ra những ảnh hưởng nghiêm trọng đến nhiều thế hệ, trong đó có dị tật bẩm sinh....

Trong những năm gần đây, việc phát triển các hoạt động sản xuất tại các làng nghề truyền thống tại Việt Nam được ưu tiên tuy nhiên cũng có thể dẫn đến nguy cơ phát thải các chất hữu cơ độc hại, trong đó có PCDD/Fs. Một số làng nghề truyền thống sử dụng nguyên vật liệu tái chế phức tạp, đồng thời áp dụng công nghệ cũ và chưa có hệ thống xử lý khí thải, nước thải phù hợp dẫn tới khả năng phát sinh PCDD/Fs. Ô nhiễm môi trường làng nghề đã được nêu ra trong nhiều báo cáo nghiên cứu trước đây, tuy nhiên vấn đề ô nhiễm các hợp chất hữu cơ khó phân hủy điển hình là PCDD/Fs do phát thải từ hoạt động sản xuất của làng nghề truyền thống chưa được đề cập đến và hầu như chưa có nghiên cứu bài bản nào được thực hiện. Do vậy, luận án: "*Nghiên cứu tối ưu quy trình phân tích và bước đầu đánh giá mức độ phát thải, rủi ro đối với sức khỏe của Dioxin/Furan tại một số làng nghề ở Bắc Ninh*" tập trung vào phân tích PCDD/Fs tại môi trường làng nghề vừa có tính mới, vừa có tính khả thi trong công bố quốc tế vừa có ý nghĩa thực tế cao, góp phần đưa ra hiện trạng phơi nhiễm đến sức khỏe và bước đầu đưa ra những mối liên quan giữa vấn đề ô nhiễm dioxin và sức khỏe của cộng đồng dân cư khu vực bị ô nhiễm.

Hiện nay, chi phí phân tích 17 đồng loại độc của PCDD/Fs trong các mẫu môi trường tại Việt Nam khá cao so với các chỉ tiêu chất hữu cơ khó phân hủy khác. Nguyên nhân là do quy trình phân tích phức tạp, tốn nhiều thời gian và chi phí cao cho các loại dung môi tinh khiết, chất chuẩn, hóa chất khác và thiết bị phân tích. Hệ làm sạch mẫu tự động và bán tự động được ứng dụng trong một số nghiên cứu trước đây có ưu điểm tiết kiệm thời gian, sức lao động, tuy nhiên một vấn đề đặt ra là chi phí cho các loại cột thương mại và cho thiết bị làm sạch cao chưa kể đến ở Việt Nam các loại cột này thường không có sẵn và cần nhiều thời gian nhập khẩu.... Vì vậy, mục tiêu của luận án tập trung vào:

Nghiên cứu tối ưu quy trình phân tích, tập trung vào quá trình chiết mẫu và xây dựng hệ cột làm sạch tự chế đối với các nền mẫu môi trường và xác nhận giá trị

sử dụng của phương pháp phân tích các hợp chất PCDD/Fs trong các nền mẫu khí thải, không khí xung quanh, trầm tích bằng phương pháp sắc ký khí ghép nối khối phổ phân giải cao (HRGC-HRMS),

Xác nhận giá trị sử dụng và áp dụng quy trình đã tối ưu để phân tích xác định PCDD/Fs trong các mẫu khí thải, không khí xung quanh và trầm tích thu thập tại một số làng nghề tại tỉnh Bắc Ninh, Việt Nam.

Bước đầu đánh giá mức độ phát thải và ước lượng mức độ ảnh hưởng do PCDD/Fs với sức khỏe của cư dân sinh sống tại các khu vực liên quan.

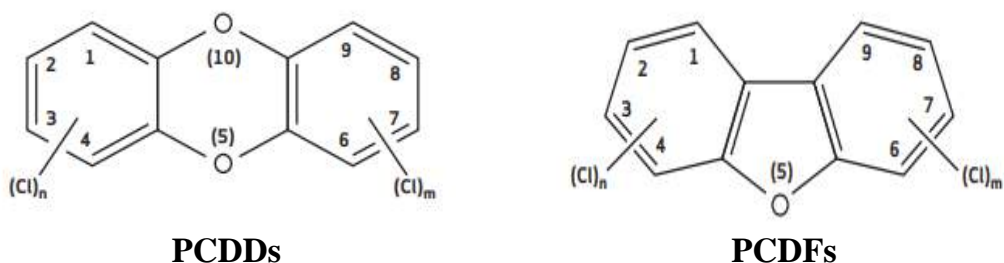
Luận án được thực hiện tại Phòng thí nghiệm trọng điểm nghiên cứu về Dioxin, Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao. Phòng thí nghiệm được trang bị các thiết bị phân tích và xử lý mẫu hiện đại, đảm bảo phân tích lượng vết các chất hữu cơ (HRGC-HRMS, GC-MS/MS) đặc biệt là nhóm chất PCDD/Fs. Đây là điều kiện thuận lợi để các kết quả của luận án tiến sĩ có độ tin cậy cao, góp phần bổ sung cơ sở dữ liệu về phân tích môi trường.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu chung về các hợp chất PCDD/Fs

1.1.1. Cấu trúc, phân loại, tên gọi

Polychlorodibenzo-*p*-dioxin (PCDDs) và polychlorodibenzofuran (PCDFs) là những chất gây ô nhiễm hữu cơ phổ biến trong môi trường được liệt kê trong Công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) năm 2001. PCDD/Fs được hình thành một cách không chủ định, là những sản phẩm phụ phát sinh từ hoạt động công nghiệp và các quá trình đốt cháy [1]. Thuật ngữ “dioxin” sử dụng để chỉ 75 đồng loại PCDDs và 135 đồng loại PCDFs [2], đây là hai nhóm ete phẳng, ba vòng, chúng có tối đa tám nguyên tử Cl gắn ở các vị trí carbon từ 1-4 và 6-9 (Hình 1.1).



Hình 1.1 Công thức chung của PCDDs và PCDFs

Các đồng phân PCDD/Fs đề cập đến các hợp chất có cùng số nguyên tử Cl, không xét đến vị trí thế. Bảng 1.1 liệt kê số lượng các đồng phân PCDD/Fs trong 8 lớp đồng phân theo số lượng nguyên tử Cl có trong công thức phân tử [3].

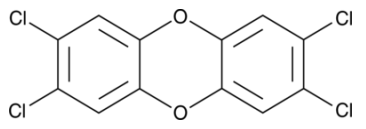
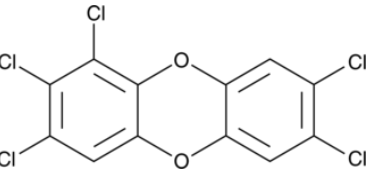
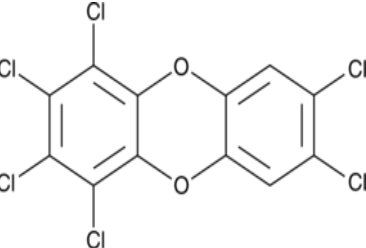
Bảng 1.1 Số lượng đồng phân PCDD/Fs theo mức độ Cl hóa

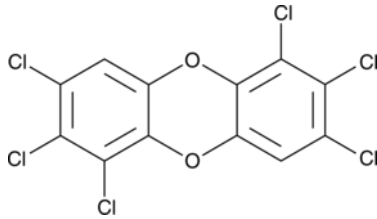
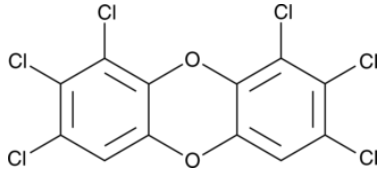
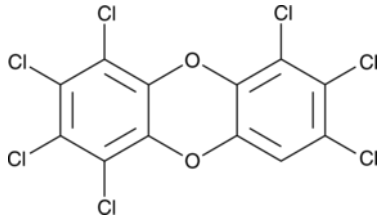
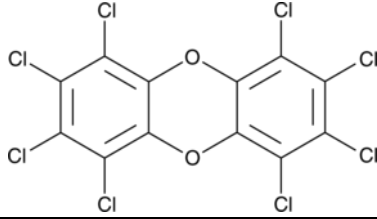
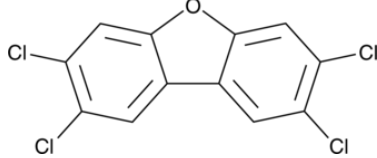
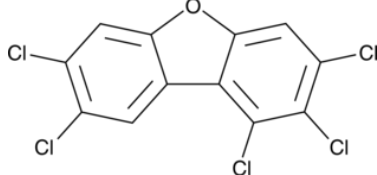
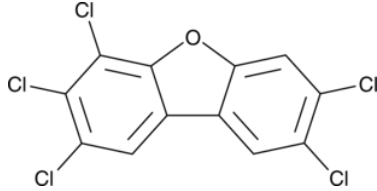
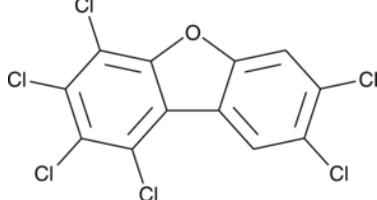
Nhóm	Kí hiệu	Số nguyên tử Cl	Số lượng đồng phân
Polychloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin (PCDD)			
Monochlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	MCDD	1	2
Dichlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	DCDD	2	10
Trichlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	TrCDD	3	14
Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	TCDD	4	22
Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	PeCDD	5	14
Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	HxCDD	6	10
Heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	HpCDD	7	2
Octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	OCDD	8	1
Tổng			75

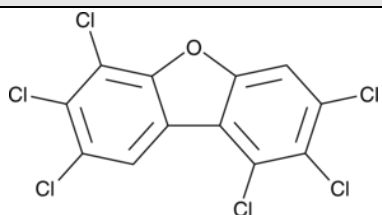
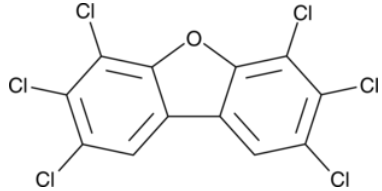
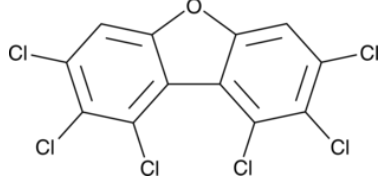
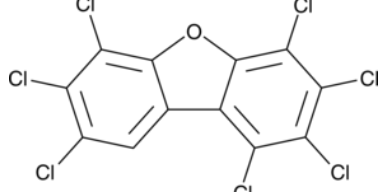
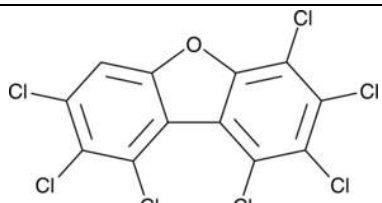
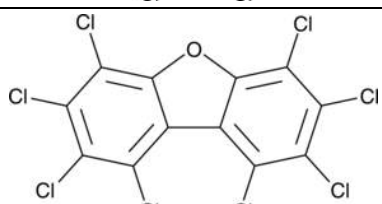
Nhóm	Kí hiệu	Số nguyên tử Cl	Số lượng đồng phân
Polychloro dibenzofuran (PCDF)			
Monochlorodibenzofuran	MCDF	1	4
Dichlorodibenzofuran	DCDF	2	16
Trichlorodibenzofuran	TrCDF	3	28
Tetrachlorodibenzofuran	TCDF	4	38
Pentachlorodibenzofuran	PeCDF	5	28
Hexachlorodibenzofuran	HxCDF	6	16
Heptachlorodibenzofuran	HpCDF	7	4
Octachlorodibenzofuran	OCDF	8	1
Tổng			135

Trong số 210 hợp chất Dioxin, 17 chất đồng loại có thể có ít nhất các nguyên tử Cl nằm ở các vị trí 2,3,7,8 của phân tử gốc. Các đồng loại này là các chất độc đối với một số loại động vật thí nghiệm, có khả năng chống lại các tác động hóa học, sinh học hay vật lý, do đó nhiều hợp chất bền và tích tụ trong môi trường và sinh vật như động vật và thậm chí trong cơ thể người. Công thức phân tử, công thức cấu tạo, tên gọi và ký hiệu của 17 đồng loại PCDD/Fs độc được đưa ra trong bảng 1.2.

Bảng 1.2 Thông tin của 17 đồng loại độc PCDD/Fs

TT	Kí hiệu	CTPT	CTCT	Tên gọi
1	2,3,7,8-TCDD	$C_{12}H_4Cl_4O_2$		2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin
2	1,2,3,7,8-PeCDD	$C_{12}H_3Cl_5O_2$		1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxin
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	$C_{12}H_2Cl_6O_2$		1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin

TT	Kí hiệu	CTPT	CTCT	Tên gọi
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	$C_{12}H_2Cl_6O_2$		1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	$C_{12}H_2Cl_6O_2$		1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxin
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$C_{12}HCl_7O_2$		1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxin
7	OCDD	$C_{12}Cl_8O_2$		Octachlorodibenzo-p-dioxin
8	2,3,7,8-TCDF	$C_{12}H_4Cl_4O$		2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo furan
9	1,2,3,7,8-PeCDF	$C_{12}H_3Cl_5O$		1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo furan
10	2,3,4,7,8-PeCDF	$C_{12}H_3Cl_5O$		2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzo furan
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	$C_{12}H_2Cl_6O$		1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo furan

TT	Kí hiệu	CTPT	CTCT	Tên gọi
12	1,2,3,6,7,8- HxCDF	$C_{12}H_2Cl_6O$		1,2,3,6,7,8- Hexachlorodibenzo furan
13	2,3,4,6,7,8- HxCDF	$C_{12}H_2Cl_6O$		2,3,4,6,7,8- Hexachlorodibenzo furan
14	1,2,3,7,8,9- HxCDF	$C_{12}H_2Cl_6O$		1,2,3,7,8,9- Hexachlorodibenzo furan
15	1,2,3,4,6,7,8- -HpCDF	$C_{12}HCl_7O$		1,2,3,4,6,7,8- Heptachlorodibenzo furan
16	1,2,3,4,7,8,9- -HpCDF	$C_{12}HCl_7O$		1,2,3,4,7,8,9- Heptachlorodibenzo furan
17	OCDF	$C_{12}Cl_8O$		Octachlorodibenzo furan

1.1.2. Tính chất lý hóa của PCDD/Fs

Tất cả dioxin đều ở trạng thái rắn hoặc tinh thể không màu ở nhiệt độ phòng và có điểm nóng chảy và điểm sôi cao do đó chúng rất bền vững trong môi trường [4]. Trong đó, 17 đồng loại độc có điểm nóng chảy trong khoảng từ 196 đến 305°C và điểm sôi ở áp suất khí quyển trong khoảng từ 438 đến 537°C [5]. Về độ ổn định, độ ổn định hóa học của dioxin cao do cấu trúc không đối xứng, nhưng dioxin có thể bị phân hủy ở nhiệt độ cao 700 ~ 800°C và được tái tổng hợp sau khi làm mát [6]. Phát thải dioxin có thể được kiểm soát hiệu quả khi nhiệt độ đạt khoảng 1200 ~ 1400°C [6] và nghiên cứu của Katou và cộng sự [7] cho thấy tỷ lệ phân hủy của

PCDD/Fs lên tới 99% ở nhiệt độ 1400 ~ 1500°C đối với lò đốt chất thải rắn bằng plasma với điện cực than chì.

Một số thông số vật lý của các đồng loại PCDD/Fs được đưa ra trong bảng 1.3. Nhìn chung, tất cả PCDD/Fs đều có áp suất hơi thấp (dao động từ $2,57 \times 10^{-5}$ đến $6,61 \times 10^{-8}$ mm Hg ở 25°C), độ hòa tan trong nước thấp (dao động từ $1,03 \times 10^{-4}$ đến $2,43 \times 10^{-2}$ mg/L ở 25°C) và có hệ số octanol-nước ($K_{ow} = 10^{7,06}$ đến $10^{8,48}$) cho thấy chúng có khả năng phân bố trong chất rắn lơ lửng cao hơn trong nước [8]. Hệ số octanol-không khí (K_{oa}) của các đồng loại PCDD/Fs dao động từ $10^{10,0}$ đối với TCDD/F đến gần 10^{13} đối với OCDD/F và đây là thông số chính quyết định sự phân chia khí/hạt của chúng trong không khí xung quanh [8].

Bảng 1.3 Tính chất vật lý của các PCDD/Fs

Hợp chất	Áp suất hơi (mm Hg, 25°C)	Log K_{ow}	Log K_{oa} (25°C)	Độ tan (mg/L, 25 °C)
2,3,7,8-TCDD	$2,57 \times 10^{-5}$	7,06	10,0	0,0158
1,2,3,7,8-PeCDD	$4,17 \times 10^{-6}$	7,55	10,6	$4,00 \times 10^{-3}$
1,2,3,4,7,8-HxCDD	$8,91 \times 10^{-7}$	7,94	11,1	$1,15 \times 10^{-3}$
1,2,3,6,7,8-HxCDD	$8,51 \times 10^{-7}$	7,94	12,2	$1,10 \times 10^{-3}$
1,2,3,7,8,9-HxCDD	$8,51 \times 10^{-7}$	7,92	12,3	$1,10 \times 10^{-3}$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$2,04 \times 10^{-7}$	8,27	11,4	$3,15 \times 10^{-4}$
OCDD	$6,61 \times 10^{-8}$	8,48	13,0	$1,03 \times 10^{-4}$
2,3,7,8-TCDF	$8,91 \times 10^{-5}$	6,13	10,0	0,0243
1,2,3,7,8-PeCDF	$1,70 \times 10^{-5}$	6,47	11,4	0,0679
2,3,4,7,8- PeCDF	$1,15 \times 10^{-5}$	6,56	11,5	0,00481
1,2,3,4,7,8-HxCDF	$3,24 \times 10^{-6}$	6,92	11,9	$1,64 \times 10^{-3}$
1,2,3,6,7,8-HxCDF	$3,09 \times 10^{-6}$	6,93	12,0	$1,56 \times 10^{-3}$
2,3,4,6,7,8-HxCDF	$2,45 \times 10^{-6}$	7,01	12,1	$1,24 \times 10^{-3}$
1,2,3,7,8,9-HxCDF	$2,09 \times 10^{-6}$	7,07	12,2	$1,06 \times 10^{-3}$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$9,33 \times 10^{-7}$	7,37	12,2	$4,92 \times 10^{-4}$
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$5,75 \times 10^{-7}$	7,60	12,3	$2,93 \times 10^{-4}$
OCDF	$2,88 \times 10^{-7}$	8,03	12,8	$1,22 \times 10^{-4}$

1.1.3. Độc tính của PCDD/Fs

1.1.3.1. Tác động của PCDD/Fs tới sức khỏe con người

Con người tiếp xúc với dioxin ở mức độ khác nhau cũng như mức độ nhạy cảm đối với việc phơi nhiễm dioxin là khác nhau. Thai nhi đang phát triển và trẻ sơ sinh là nhóm nhạy cảm nhất, đặc biệt là trẻ tiếp xúc với mức dioxin cao thông qua sữa mẹ. Một số người tiếp xúc với mức dioxin cao hơn lượng hấp thụ dioxin chấp nhận hàng ngày (TDI) do thói quen ăn uống (những người tiêu thụ nhiều hải sản) hoặc nghề nghiệp (công nhân trong ngành thuốc trừ sâu hoặc lò đốt chất thải nguy

hại) [9]. Tiếp xúc trong thời gian ngắn với nồng độ dioxin cao có nguy cơ gây tổn thương chức năng gan và gây ra bệnh mụn trứng cá do Cl, một tình trạng viêm da mãn tính đặc trưng bởi các nốt sừng có nang và mụn trứng cá sẫm màu. Chúng chủ yếu xuất hiện trên mặt, nhưng trong trường hợp ngộ độc nghiêm trọng, chúng cũng xuất hiện trên vai, lưng, ngực và bụng [10]. Việc tiếp xúc trong thời gian dài có liên quan đến các rối loạn trong hệ thần kinh, miễn dịch, sinh sản và nội tiết. Sự tồn tại của TCDD trong cơ thể có thể gây xơ vữa động mạch, tăng huyết áp, tiểu đường và tổn thương hệ thần kinh [11]. Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC) và WHO đã phân loại TCDD là "chất gây ung thư ở người đã biết", dựa trên nhiều dữ liệu dịch tễ học ở người và động vật [12].

1.1.3.2. Các con đường tiếp xúc

Con người tiếp xúc với dioxin có thể từ môi trường, nghề nghiệp hoặc vô tình tiếp xúc, trong đó các con đường tiếp xúc có thể thông qua hít phải, ăn uống và hấp thụ qua da.

Khi dioxin xâm nhập vào cơ thể con người, một phần được chuyển hóa và đào thải và phần còn lại được lưu trữ trong mỡ cơ thể (tích lũy sinh học). Để đào thải khỏi cơ thể, trước tiên dioxin phải chuyển thành các dẫn xuất phân cực. Thời gian bán hủy sinh học có sự khác nhau giữa các đồng loại, thời gian bán hủy 2,3,7,8-TCDD là từ 5 đến 10 năm [13], có thể là từ 7 đến 11 năm [14]. Sự đào thải phụ thuộc vào liều lượng, độ tuổi và lượng mỡ trong cơ thể. Nghiên cứu của Aylward và cộng sự [15] đã chỉ ra sự khác biệt về khả năng đào thải TCDD của từng đối tượng, quá trình đào thải diễn ra nhanh hơn ở nam giới và người trẻ tuổi so với ở phụ nữ và người lớn tuổi. Bên cạnh đó, các nghiên cứu mới đây đã chứng minh rằng quá trình đào thải TCDD phụ thuộc vào liều lượng, tỷ lệ đào thải cao hơn nhiều ở liều lượng cao so với mức thấp hơn [15,16]. WHO đã đặt ra các tiêu chuẩn cho lượng dioxin hấp thụ hàng ngày có thể dung nạp được (TDI) ở mức 1-4 pgTEQ/kg/ngày [17]. Ở những mức phơi nhiễm đó không thấy tác động độc hại nào do dioxin gây ra.

1.1.3.3. Xác định tổng độ độc tương đương - TEQ

Mỗi đồng loại PCDDs, PCDFs có các mức độ độc tính khác nhau nhưng do chúng có cấu trúc và cơ chế gây độc tương tự nên yếu tố tổng độ độc tương đương - TEQ đã được đưa ra để xác định độc tính toàn phần của 17 đồng loại độc PCDD/Fs nhằm đánh giá tác động của hỗn hợp các chất này đối với sức khỏe con người.

Hệ số độc tương đương - TEF được Tổ chức Y tế Thế giới - WHO xây dựng và thiết lập nhằm biểu thị mức độ tương đương về độc tính của các đồng loại PCDD/Fs có 4 nguyên tử Cl trở lên, thế tại các vị trí 2,3,7,8 cũng có cơ chế gây độc tương tự như 2,3,7,8-TCDD. Hệ số độc của mỗi chất (TEF_i) được biểu thị bằng một số duy nhất, trong đó lấy độ độc của 2,3,7,8-TCDD làm chuẩn với TEF của 2,3,7,8-TCDD là 1 [18]. Tổng độ độc tương đương của hỗn hợp các đồng loại PCDD/Fs được xác định thông qua các giá trị TEF của 17 đồng loại bằng cách nhân hệ số TEF của từng chất với nồng độ (C_i) tương ứng của chất đó:

$$TEQ = \sum(TEF_i \times C_i) \quad (1.1)$$

1.1.4. Sự tồn tại và chuyển hóa PCDD/Fs trong môi trường

Dioxin là các chất ô nhiễm đa môi trường và khi được thải ra, chúng sẽ được phân bố, vận chuyển đến tất cả những thành phần trong môi trường [19]. Do độ tan trong chất béo cao và ít tan trong nước (K_{ow} cao), PCDD/Fs liên kết chủ yếu với các hạt và các chất hữu cơ trong đất và trầm tích, và trong quần thể sinh vật, chúng tập trung trong các mô mỡ. Trong không khí, các hợp chất dioxin có tính chất bán bay hơi có thể tồn tại trong cả pha khí và pha bụi. Hai thông số quan trọng là áp suất hơi của chất đồng loại và nhiệt độ không khí xung quanh chi phối sự phân chia PCDD/Fs giữa pha khí và hạt. Đặc biệt là trong những tháng ấm hơn (vào mùa hè ở Bắc bán cầu), các chất đồng loại PCDD/Fs ít nhóm thế Cl hơn có xu hướng chủ yếu được tìm thấy ở pha hơi. Dioxin trong pha hơi có thể trải qua quá trình biến đổi quang hóa với quá trình khử Cl tạo thành các chất đồng loại độc hại hơn, nếu các chất đồng loại Cl hóa octa- và hepta- phân hủy thành tetra- và penta-, và cuối cùng thành các hợp chất không độc chỉ có ba nguyên tử Cl trở xuống. PCDD/Fs bám trên bề mặt các hạt có khả năng kháng phân hủy, cơ chế chính mà PCDD/Fs xâm nhập vào nước qua quá trình lắng đọng từ khí quyển và từ dòng nước chảy hoặc xói mòn từ vùng đất nhiễm dioxin, chúng cũng có thể xâm nhập trực tiếp từ nước thải công nghiệp. Do đó, cơ chế vận chuyển phụ thuộc chủ yếu vào địa điểm cụ thể của từng khu vực. Do dioxin có độ tan trong môi trường nước rất thấp, nên phần lớn hợp chất này bị hấp phụ vào trầm tích, chỉ còn lại một lượng rất nhỏ trong nước [20].

Trong chuỗi thức ăn (không khí \rightarrow cỏ \rightarrow bò \rightarrow sữa/thịt \rightarrow con người), PCDD/Fs có thể được lắng đọng trên bề mặt thực vật thông qua lắng đọng ướt và lắng đọng khô của các chất liên kết với các hạt trong khí quyển hoặc thông qua quá trình khuếch tán các hóa chất dạng khí trong không khí đến bề mặt thực vật. Mỗi quá trình này được kiểm soát bởi một loạt các đặc tính khác nhau của cây trồng, nồng độ độ PCDD/Fs và các thông số khác trong khí quyển. Sự lắng đọng ở dạng khí khô

đóng vai trò chủ đạo đối với sự tích tụ của các đồng loại PCDD/Fs có mức độ chlor hóa thấp, trong khi lắng đọng liên kết với hạt khô đóng một vai trò quan trọng trong việc hấp thụ PCDD/Fs với sáu nguyên tử Cl trở lên. Một nghiên cứu cũng chỉ ra rằng sự lắng đọng PCDD/Fs cao hơn từ lắng đọng ướt [21]. Hàm lượng PCDD/Fs trong các loại cỏ phản ánh sự tiếp xúc trong thời gian ngắn trước đó, vì loại thực vật chỉ tiếp xúc trong một thời gian tương đối ngắn do với sự phát triển của cây mới thay thế cho cây cũ hoặc do cây trồng đã được thu hoạch. Động vật ăn cỏ bị phơi nhiễm dioxin khi ăn phải các loại cây trồng bị ô nhiễm trên đồng cỏ và PCDD/Fs được tìm thấy tích tụ chủ yếu trong các mô mỡ và sữa [22].

Đối với đất nông nghiệp, nguồn bổ sung PCDD/Fs vào trong đất có thể đến từ bùn thải. Một lượng nhỏ dioxin lắng đọng trên đất có thể được quay trở lại bầu khí quyển do sự tái tạo của vật liệu đã lắng đọng trước đó, hoặc sự tái tạo của các chất đồng loại ít nhóm thế Cl hơn. Do đặc tính hóa học và khả năng hòa tan rất thấp trong nước nên PCDD/Fs tích lũy trong hầu hết các loại đất, một lượng rất nhỏ bị nước rửa trôi và mức độ phân hủy của các đồng loại PCDD/Fs thế 2,3,7,8 là không đáng kể.

1.1.5. Các hoạt động chính phát sinh PCDD/Fs

1.1.5.1. Các quá trình đốt cháy trong sản xuất công nghiệp và xử lý môi trường

Quá trình đốt cháy có thể được coi là một trong những nguồn phát sinh PCDD/Fs chính do con người gây ra. Đây là phương pháp giảm thiểu chất thải thông qua quá trình nhiệt hiện đang được sử dụng ở nhiều quốc gia.

Kulkarni và cộng sự [23] đã phân loại các loại quy trình đốt khác nhau dựa trên nguồn gốc của vật liệu được sử dụng và cho thấy rằng điều kiện vận hành kém là nguyên nhân chính gây ra phát thải PCDD/Fs từ các ngành công nghiệp đốt. Tuy nhiên, McKay [24] liên hệ sự hiện diện của PCDD/Fs với quá trình đốt không hoàn toàn chất thải hữu cơ, quá trình phân hủy nhiệt của các hợp chất chứa Cl và cuối cùng là sự hình thành các tiền chất PCDD/Fs trong khu vực sau khi đốt. Abad và cộng sự [25] đã nghiên cứu các biện pháp giảm thiểu dioxin và cân bằng khối lượng tại một nhà máy quản lý chất thải đô thị và báo cáo rằng việc sử dụng hệ thống kiểm soát ô nhiễm không khí mới so với chỉ sử dụng máy lắng tĩnh điện có thể giảm thiểu mức phát thải khí thải PCDD/Fs khoảng 3,26 ng I-TEQ/Nm³ xuống dưới 0,1 ng I-TEQ/Nm³.

Bảng 1.4 dưới đây liệt kê các quá trình đốt chất trong sản xuất công nghiệp và xử lý môi trường có nguy cơ phát sinh PCDD/Fs.

Bảng 1.4 Các quá trình đốt cháy phát sinh PCDD/Fs

Các quá trình đốt cháy	Đặc điểm phát sinh PCDD/Fs
Các lò đốt	
Lò đốt chất thải rắn đô thị	Do điều kiện vận hành kém, thiếu hệ thống kiểm soát ô nhiễm không khí
Lò đốt rác thải y tế	Số lượng lớn các lò đốt có công nghệ lạc hậu, đốt chất thải có hàm lượng Cl cao, là nguồn phát thải dioxin quan trọng
Lò đốt rác thải nguy hại	Do điều kiện vận hành kém, thiếu hệ thống kiểm soát ô nhiễm không khí
Lò đốt bùn thải	Do điều kiện vận hành kém, thiếu hệ thống kiểm soát ô nhiễm không khí, các lò đốt thủ công
Các nguồn đốt	
Lò nung xi măng	Đốt chất thải nguy hại làm nhiên liệu phụ cho lò nung xi măng có thể phát sinh PCDD/Fs trong khí thải và trong bụi
Đốt gỗ	PCDD/Fs phát hiện được trong khí thải, tro từ các hoạt động đốt cháy gỗ (không phải trong hoạt động công nghiệp)
Xe chạy bằng dầu diesel	Nhiên liệu dùng cho động cơ đốt trong có chứa chì
Lò hỏa táng	Các quy trình lò hỏa táng có thể là nguồn cung cấp vật liệu hữu cơ và Cl sẵn có, do đó có thể là nguồn phát thải dioxin
Đốt than	Đốt các loại than nâu, than bùn... Lượng phát thải dioxin khá ít

1.1.5.2. Các nguồn công nghiệp

Nhà máy giấy và bột giấy: PCDD/Fs trong các nhà máy giấy chủ yếu được hình thành trong bước tẩy trắng bột giấy. Giấy tẩy trắng có chứa một số hợp chất phenolic tự nhiên trải qua quá trình chlor hóa trong quy trình sản xuất giấy để tạo thành PCDD/Fs [26].

Ngành luyện kim: Ngành luyện kim là nguồn chính gây ra sự hình thành PCDD/Fs trong khí quyển thông qua quá trình sản xuất kim loại, cụ thể là: các quy trình luyện kim như sản xuất thép nhiệt độ cao, hoạt động nấu chảy và lò thu hồi kim loại phế liệu được phát hiện là nguồn dioxin điển hình [27], các quy trình trong ngành công nghiệp kim loại cơ bản, chẳng hạn như thiêu kết quặng sắt, cũng được xác định là nguồn tiềm năng [28,29].

Công nghiệp hóa chất: PCDDs và PCDFs có thể được hình thành như các sản phẩm phụ từ quá trình sản xuất các hợp chất chứa Cl như chlorophenol, PCBs, thuốc diệt cỏ phenoxy, chlorobenzene, hợp chất chloro aliphatic, chất xúc tác Cl và halogen diphenyl ether, Cl tẩy trắng bột giấy [24,30].

1.1.5.3. Các nguồn khác

Quá trình sinh học: Tác động của vi sinh vật lên các hợp chất phenolic có Cl dẫn đến sự hình thành dioxin trong một số điều kiện môi trường nhất định [23].

Quá trình quang hóa: Sự hình thành các đồng loại như OCDD; 1,2,3,4,5,6,7,8-HpCDD xảy ra do phản ứng gốc quang phân của pentachlorophenol [31,32].

Nguồn ngẫu nhiên: Các sự cố phát thải dioxin tại Seveso, Ý và Yusho Nhật Bản có thể được coi là sự phát thải dioxin ngẫu nhiên vào khí quyển. Ngoài ra, các hiện tượng tự nhiên như cháy rừng, phun trào núi lửa cũng có thể phát sinh một lượng nhỏ PCDD/Fs [33,34].

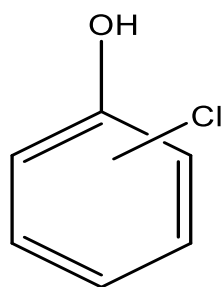
Các nguồn hỗn hợp: Các nguồn hỗn hợp bao gồm sự hình thành dioxin trong các lò đốt tầng sôi, cắt kim loại phế liệu bằng O₂ nhiệt tại các công trường phá dỡ, phát điện, PVC tại các đám cháy nhà, lò hơi sử dụng dung dịch kiềm Kraft, chất thải phòng thí nghiệm, thiết bị tái chế thùng phuy và thùng chứa đã qua sử dụng, đốt lốp xe, lò tái hoạt hóa carbon và các cơ sở thu hồi dây điện phế liệu, ... [35,36].

1.1.6. Các cơ chế hình thành PCDD/Fs

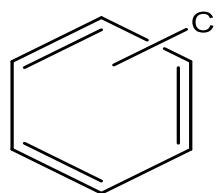
Hai cơ chế chính hình thành PCDD/Fs: cơ chế từ tiền chất và cơ chế *de novo*.

Cơ chế hình thành từ tiền chất

Các con đường tiền chất liên quan đến sự hình thành các đồng loại PCDD/Fs từ các cấu trúc tương tự, đặc biệt là chlorophenol. Sự hình thành tiền chất có thể xảy ra trong hai điều kiện khác nhau: ở nhiệt độ từ 600 đến 800°C trong pha khí và ở nhiệt độ từ 200 đến 500°C trên bề mặt tro [7]. Các quá trình đốt cháy không đảm bảo điều kiện cần thiết về nhiệt độ, O₂ và thời gian đốt cháy có thể sinh ra các tiền chất như sản phẩm trung gian, các tiền chất này sẽ phản ứng với Cl và hình thành nên PCDD/Fs.



Chlorophenol



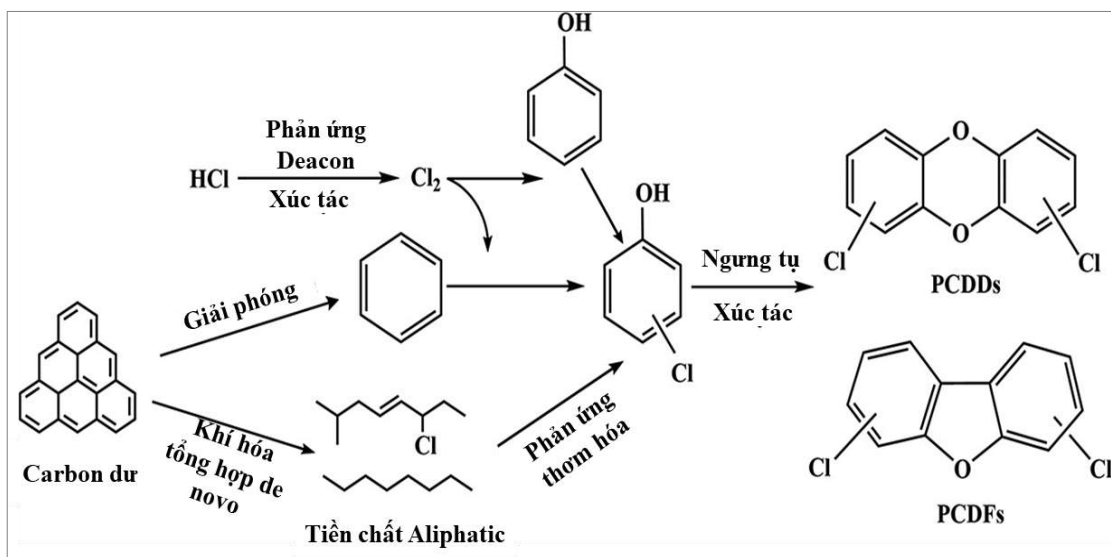
Chlorobenzene

Hình 1.2 Các tiền chất hình thành PCDD/Fs

Chlorobenzene và chlorophenol (hình 1.2) là các tiền chất trực tiếp trong quá trình hình thành PCDD/Fs. Trong đó, chlorophenol là tiền chất có cấu trúc liên quan nhất đến sự hình thành PCDDs, nó được giải phóng từ nguyên liệu hoặc thông qua các phản ứng xúc tác không đồng nhất. Sự có mặt của các oxide kim loại ảnh hưởng lớn đến sự hình thành PCDD/Fs từ chlorophenol [37]. Người ta đã chứng minh rằng các oxide của các kim loại kiềm thổ như MgO và CaO gây ra sự ức chế trong hình thành PCDD/F, trong khi đó các oxide kim loại chuyển tiếp có tác dụng thúc đẩy quá trình này [38]. Đặc biệt, các oxide đồng hoá trị (II) được chứng minh là tăng đáng kể hiệu suất thu được PCDD/Fs so với các oxide kim loại khác.

Cơ chế *de novo*

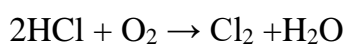
Sự phát thải PCDD/Fs từ sự phân huỷ của ma trận carbon trong một loạt các phản ứng oxy hoá và chlor hoá được gọi là con đường *de novo* [39]. Quá trình tổng hợp *de novo* xảy ra ở vùng nhiệt lý tưởng từ 200-400°C. Trong các lò đốt công nghiệp, con đường tổng hợp *de novo* xảy ra ở phần làm mát khí thải, nhiệt độ ở đây được làm nguội từ 800°C đến khoảng 200°C [40].



Hình 1.3 Cơ chế tổng hợp *de novo*

Cơ chế tổng hợp *de novo* bao gồm các bước sau [41]:

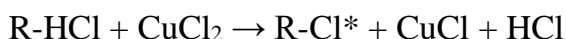
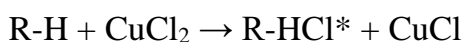
1. *Sự hình thành Cl trong pha khí.* HCl được hình thành từ quá trình tách hydro từ các chất hữu cơ chlorinated-hydrocarbon, ngoài ra NaCl cũng là một nguồn hình thành lượng HCl đáng kể. HCl tham gia vào các phản ứng để hình thành Cl₂.



2. *Gắn Cl dạng khí lên bề mặt carbon.* Các con đường chuyển hoá có thể gắn Cl dạng khí lên bề mặt carbon bao gồm:

- + Thay thế hydro trong nền carbon
- + Hấp phụ Cl lên bề mặt carbon
- + Cl hoá các vòng thơm có sẵn trong nền tro

3. Sự hình thành liên kết giữa Cl vô cơ và nền carbon.



Phản ứng này tạo thành các tiền chất là các hợp chất hữu cơ chủ yếu chứa vòng benzene Cl hoá như chlorobenzene và chlorophenol.

4. Hình thành PCDDs và PCDFs

Các yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành PCDD/Fs

- Oxy hoá là điều kiện cần thiết cho phản ứng khí hoá carbon dạng hạt và phản ứng *de novo*, chuỗi carbon bị phá huỷ thông qua các phản ứng oxy hoá của các phân tử carbon chứa Cl trên bề mặt để tạo thành tiền chất dioxin.

- Nhiệt độ cho sự hình thành PCDD/Fs trong quá trình nhiệt nằm trong khoảng từ 200°C- 600°C, nhiệt độ tối ưu là 300°C.

- Hàm lượng tro bay và hàm lượng oxy là các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hình thành của PCDD/Fs. Các nghiên cứu đã chỉ ra mối quan hệ rõ ràng giữa hàm lượng tro bay trong pha khí và nồng độ dioxin [40].

- Xúc tác kim loại ảnh hưởng đến hiệu suất hình thành dioxin, đặc biệt là Cu. Các nghiên cứu thực nghiệm đã chỉ ra sự có mặt của CuO và CuCl₂ không chỉ liên quan đến phản ứng chlor hoá mà còn làm tăng hiệu suất trong phản ứng ngưng tụ chlorophenol tạo thành PCDD/Fs [41].

1.2. Các phương pháp phân tích dioxin trong nền mẫu môi trường

Với sự sẵn có ngày càng tăng của các phòng thí nghiệm được trang bị thiết bị sắc ký khí phân giải cao ghép nối khối phổ phân giải cao (HRGC-HRMS), nhiều nghiên cứu đánh giá về sự có mặt và hàm lượng của PCDD/Fs trong các mẫu môi trường đã được tiến hành dựa trên các phương pháp tiêu chuẩn của Cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ (US EPA) như phương pháp 23 (mẫu khí thải), phương pháp 1613 (đất, trầm tích, bùn, nước), phương pháp 8290, phương pháp TO-9A (mẫu không khí xung quanh) và tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 10883:2016 (đất và trầm tích). Nhìn chung, quy trình phân tích PCDD/Fs bao gồm các bước: chiết mẫu, làm sạch mẫu và phân tích trên thiết bị.

1.2.1. Phương pháp xử lý mẫu

1.2.1.1. Phương pháp chiết mẫu

Một loạt các phương pháp và hệ thống chiết đã được sử dụng để chiết các hợp chất PCDD/Fs, dl-PCBs, PCBs như chiết siêu âm; chiết Soxhlet; chiết chất lỏng điều áp (pressurized fluid extraction – PLE) còn được gọi là chiết gia tốc dung môi (accelerated solvent extraction - ASE)); chiết bằng vi sóng (microwave assisted extraction - MAE) còn được gọi là chiết dung môi hỗ trợ vi sóng (microwave-assisted solvent extraction - MASE); chiết pha rắn (supercritical fluid extraction - SPE); chiết lỏng/lỏng; và chiết chất lỏng siêu tới hạn (supercritical fluid extraction - SFE) đều đã được sử dụng để tách dioxin và dl-PCBs từ nền mẫu. Bảng 1.5 dưới đây nêu ra ưu điểm và hạn chế của các phương pháp chiết thường được sử dụng trong các nghiên cứu.

Bảng 1.5 Ưu điểm, hạn chế của một số phương pháp chiết mẫu

Phương pháp	Nền mẫu	Ưu điểm	Hạn chế	TLTK
Soxhlet	Mẫu rắn, mẫu khí thải, mẫu không khí xung quanh	<ul style="list-style-type: none"> - Phương pháp tiêu chuẩn - Lượng mẫu lớn (1-100g) - Không yêu cầu lọc mẫu - Không phụ thuộc nền mẫu - Vận hành không cần giám sát - Giá thành thấp 	<ul style="list-style-type: none"> - Thời gian chiết dài (24-48 giờ) - Lượng dung môi chiết lớn (300-600 mL) - Mất nhiều thời gian cô cạn dung môi sau khi chiết 	[42], [43]
Chiết siêu âm	Mẫu rắn	<ul style="list-style-type: none"> - Thời gian chiết nhanh (30-60 phút) - Lượng mẫu lớn (10-30g) - Giá thành rẻ - Không phụ thuộc nền mẫu 	<ul style="list-style-type: none"> - Lượng dung môi chiết lớn (300-600 mL) - Cần nhiều công lao động - Cần lọc mẫu - Tiếp xúc nhiều với hơi dung môi 	[42]
Chiết chất lỏng siêu tới hạn (SFE)	Đất, trầm tích, sinh vật biển	<ul style="list-style-type: none"> - Thời gian chiết nhanh (30-60 phút) - CO₂ không gây độc, không cháy, thân thiện với môi trường - Hiệu quả cao khi thay đổi nhiệt độ, áp suất thích hợp - Sử dụng ít dung môi (5-10 mL) - Không yêu cầu lọc mẫu 	<ul style="list-style-type: none"> - Giới hạn lượng mẫu (<10g) - Phụ thuộc vào nền mẫu - Giá thành cao 	[42]

Phương pháp	Nền mẫu	Ưu điểm	Hạn chế	TLTK
		<ul style="list-style-type: none"> - Không có dung môi thải - Vận hành tự động 		
Chiết dung môi hỗ trợ vi sóng (MASE)	Mẫu rắn	<ul style="list-style-type: none"> - Thời gian chiết nhanh (20-30 phút) - Cần ít dung môi (30 mL) - Kiểm soát hoàn toàn các thông số chiết (nhiệt độ, áp suất, công suất) - Có thể khuấy - Nhiệt độ cao hơn - Không cần chất làm khô - Chiết đồng thời 12 mẫu trong 1h 	<ul style="list-style-type: none"> - Dịch chiết cần phải lọc - Dùng dung môi phân cực - Chiết đồng thời nhiều chất (cần phải làm sạch) - Chi phí vừa phải 	[42]
Chiết gia tốc dung môi (ASE)	Mẫu rắn	<ul style="list-style-type: none"> - Chiết nhanh (~15 phút) - Cần ít dung môi (15-40 mL) - Không cần lọc - Chiết tự động (chiết liên tục đến 24 mẫu) - Dễ sử dụng 	<ul style="list-style-type: none"> - Chi phí cao (thiết bị chiết và các thiết bị, dụng cụ phụ trợ đi kèm) - Phụ thuộc nền mẫu 	[42]
Chiết lỏng-lỏng	Mẫu nước	<ul style="list-style-type: none"> - Phương pháp tiêu chuẩn - Vận hành đơn giản - Thiết bị đơn giản 	<ul style="list-style-type: none"> - Tốn công sức - Cần nhiều dung môi - Hiệu quả thấp 	[44]
Chiết pha rắn (SPE)	Mẫu nước	<ul style="list-style-type: none"> - Sử dụng ít dung môi (40-50 mL) - Tiết kiệm thời gian chiết - Có thể chiết tự động 	<ul style="list-style-type: none"> - Giá thành cao (cột) - Cột dễ bị oxi hóa khi bị khô 	[44]

Phương pháp chiết Soxhlet được ứng dụng để chiết hầu hết các nền mẫu rắn và mẫu khí bao gồm đất, trầm tích, bùn, khí thải, không khí xung quanh.... Đây là một phương pháp đơn giản và ít tốn kém nhưng tốn nhiều thời gian và công lao động hơn các phương pháp hiện đại.

Phương pháp chiết gia tốc dung môi (ASE) sử dụng dung môi lỏng thông thường ở áp suất cao (1500-2000 psi) và nhiệt độ (50-200°C) để chiết các mẫu rắn (đất, trầm tích, chất thải rắn) một cách nhanh chóng, sử dụng ít dung môi hơn nhiều so với các kỹ thuật thông thường. Quy trình chiết ASE: mẫu được đặt trong một bình thép không gỉ chứa đầy dung môi chiết và được gia nhiệt đến nhiệt độ cần thiết. Mẫu được chiết tĩnh trong thời gian 5-10 phút, sau đó dung môi chiết được chuyển đến lọ chứa mẫu. Sau giai đoạn này, N₂ nén được sử dụng để đẩy phần dung môi còn lại vào lọ chứa mẫu trên. Toàn bộ quy trình được hoàn thành trong 12-25 phút cho mỗi mẫu

và sử dụng khoảng 15 mL dung môi cho 10 gam mẫu. ASE tận dụng sự gia tăng độ hòa tan của chất phân tích xảy ra ở nhiệt độ cao hơn điểm sôi của các dung môi thường được sử dụng. Ở nhiệt độ cao hơn được sử dụng bởi ASE, các quá trình động học để giải hấp các chất phân tích khỏi chất nền được tăng tốc so với các điều kiện khi sử dụng dung môi ở nhiệt độ phòng. Lượng dung môi sử dụng giảm do khả năng hòa tan của chất phân tích cao hơn trong dung môi được đun nóng [45].

1.2.1.2. Phương pháp làm sạch mẫu sau khi chiết

Sắc ký cột với sự kết hợp của silica gel, nhôm oxide, florisil, và chất hấp phụ carbon có thể được sử dụng để loại bỏ chất nền, các hợp chất gây nhiễu và thu được các chất phân tích mong muốn [42,44,46]. Do khả năng tách nhiều nhóm chất phân tích (PCDD/Fs, PCBs, PBDEs, PCN, ...), các quy trình chuẩn bị mẫu đã được phát triển kết hợp chiết tách phân đoạn để loại bỏ các chất gây nhiễu. Ví dụ, than hoạt tính có thể tách các chất đồng phẳng khỏi các hợp chất không đồng phẳng. Dioxin, PCBs đồng phẳng và PCN có thể được thu thập trong một cùng một phân đoạn và các hợp chất không phẳng (*ortho*-PCBs, PBDEs, PCDEs, OCPs) trong phân đoạn khác [47].

Nhôm oxide và florisil được sử dụng để loại bỏ hoặc tách loại một số hợp chất ít phân cực hơn (ví dụ: *ortho*-PCB) cũng như các chất béo dư không được loại bỏ bằng cách làm sạch cột silica gel thông thường. Sự kết hợp của silica gel, carbon, Al, hoặc florisil có thể được sử dụng để loại bỏ các chất cản trở tiềm ẩn. Mục đích là sử dụng lượng tối thiểu để giảm thiểu các yếu tố gây nhiễu và đạt được độ thu hồi chất phân tích cao nhất có thể. Đối với các mẫu khó, cần bổ sung thêm lượng vật liệu đóng gói sẵn và công đoạn làm sạch cần thiết để tạo ra dịch chiết đủ sạch bơm phân tích trên thiết bị sắc ký khí. Đối với các mẫu có hàm lượng chất béo cao, ví dụ, mô sinh học hoặc chất rắn sinh học, sắc ký thẩm thấu gel [47] có thể được sử dụng như một bước làm sạch sơ bộ hoặc có thể bổ sung thêm bước làm sạch trên cột silica gel biến tính acid đóng gói sẵn để loại bỏ các chất béo dư. Tùy chọn này được ưu tiên nếu dịch chiết mẫu cũng không được sử dụng để phân tích các hợp chất như chất chống cháy chứa brom (PBDEs). Quy trình làm sạch cột làm sạch cổ điển như phương pháp Smith/Stallings (silica gel, Al/florisil hoặc carbon) sử dụng quy trình thủ công có thể mất thời gian từ 3-5 ngày cho một quy trình chiết và làm sạch đồng thời 10–20 mẫu.

Để tăng cường hiệu quả phân tích đồng thời giảm thiểu sức lao động, một số thiết bị tự động hóa hoặc bán tự động đã được phát triển.

Hệ thống làm sạch tự động: Fluid Management Systems Inc. (FMS – Watertown MA, USA) đã phát triển hệ thống chuẩn bị mẫu dioxin tự động đầu tiên

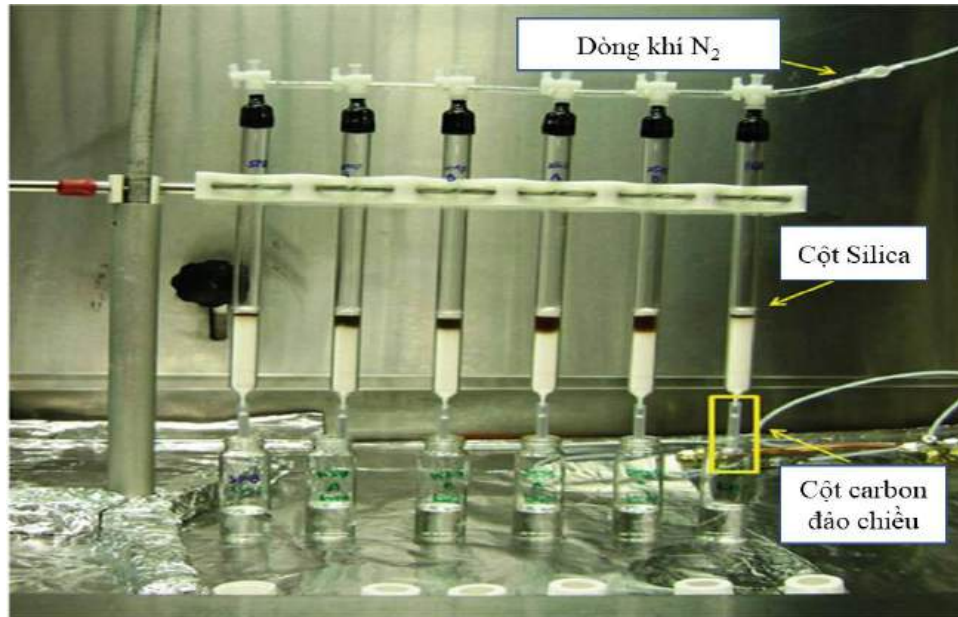
là hệ thống PowerPrep (hình 1.4). Fayed và cộng sự [48] báo cáo rằng chi phí chuẩn bị mẫu phân tích PCDD/Fs bằng cách sử dụng hệ thống FMS cũng giống như các phương pháp thủ công thông thường; tuy nhiên có thể chuẩn bị gấp đôi số lượng mẫu trong cùng một khoảng thời gian. Hệ thống PowerPrep sử dụng nhiều loại cột đóng gói sẵn dùng một lần khác nhau, cho phép khả năng chuẩn bị mẫu cho từng nhóm hợp chất riêng rẽ (ví dụ, dioxin, PBDEs) hoặc nhiều nhóm hợp chất hoặc kết hợp các nhóm chất phân tích với nhau bằng một phương pháp duy nhất [49]. Gần đây, một số hệ thống tự động đã ứng dụng nhiều hơn trong phân tích PCDD/Fs từ nhiều nhà cung cấp bao gồm LCTech (Dorfen Đức) và Miura Co (Ehime, Japan).



Hình 1.4 Hệ thống FMS PowerPrep

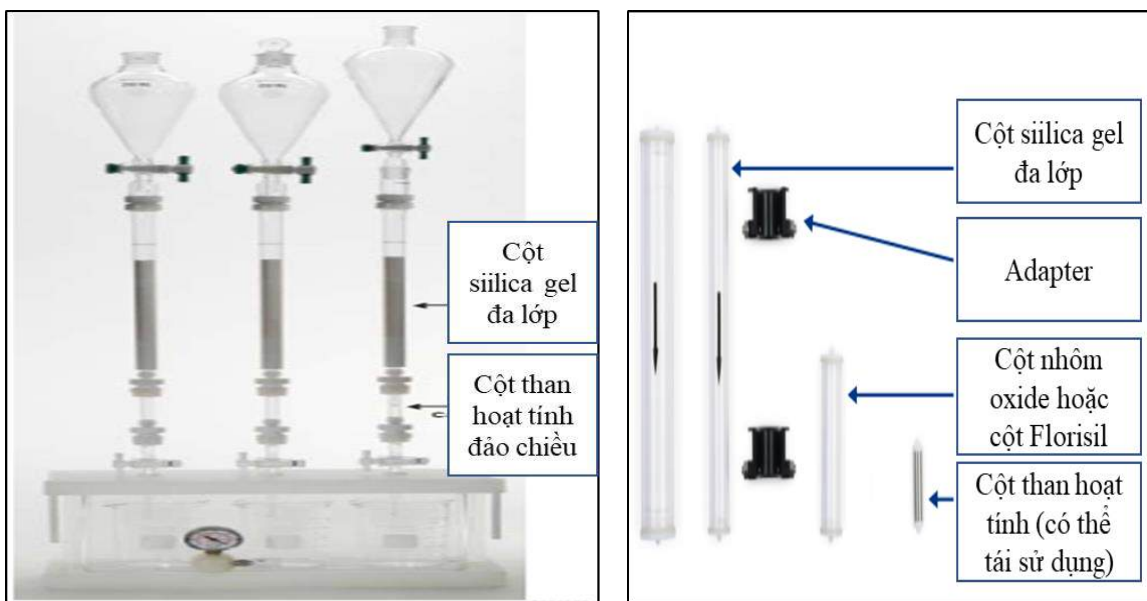
Hệ thống làm sạch bán tự động:

Một phương pháp phân tích đồng thời nhiều nhóm hợp chất (dioxin, PCBs, PBDEs, và PCNs) tương tự như phương pháp dùng cho hệ thống FMS đã được phát triển [50]. Cape Technologies (South Portland ME, USA) đã phát triển một phương pháp bán tự động sử dụng các cột thủy tinh dùng một lần và được điều áp bằng khí N_2 như trên hình 1.5. Ưu điểm chính của hệ thống Cape là không cần nguồn điện và do dịch chiết mẫu chỉ tiếp xúc với dụng cụ phòng thí nghiệm dùng một lần, không cần rửa hay làm sạch dụng cụ phòng thí nghiệm nên phương pháp này trở thành phương pháp chuẩn bị mẫu tiết kiệm chi phí. Vì việc phân tích mẫu trong phòng thí nghiệm chỉ sử dụng các dụng cụ dùng một lần và không tái sử dụng các dụng cụ đó có thể giảm thiểu việc nhiễm chéo từ các mẫu có nồng độ cao.



Hình 1.5 Hệ thống chuẩn bị mẫu dùng một lần của Cape Technologies

Việc sử dụng các loại cột sử dụng một lần tương tự như quy trình Cape cũng được áp dụng tại một số phòng thí nghiệm như hệ cột của hãng Supelco hay LC Tech (hình 1.6), tuy nhiên khi số lượng mẫu phân tích lớn thì việc khi mua thuốc thử và chất hấp phụ với số lượng lớn sau đó đóng gói cột có thể mang lại hiệu quả kinh tế cao hơn. Một số nghiên cứu báo cáo việc sử dụng ASE hoặc PLE cho quá trình chiết và làm sạch đồng thời. Các mẫu thường được trộn với chất phân tán nền như đất tảo cát hoặc hydromatrix và được đặt phía trên một loạt các chất nhồi cột như silica hoặc carbon trong ống chiết cho phép quá trình chiết và làm sạch mẫu được thực hiện đồng thời [51,52].



Hình 1.6 Cột làm sạch mẫu dùng một lần của hãng Supelco, LC Tech

1.2.2. Phương pháp phân tích sắc ký khí

1.2.2.1. Tách sắc ký

PCDD/Fs chứa nhiều đồng phân hoặc đồng loại có cấu trúc tương tự do đó phổ khối của đồng phân của chúng (ví dụ TCDD) về cơ bản là giống hệt nhau. Ngoài ra, đồng loại có mức độ chlor hóa cao hơn có thể phân mảnh trong phổ khối để hình thành các ion gây nhiễu ở tỷ lệ khối lượng-điện tích của các mức halogen hóa thấp hơn tương ứng của chúng. Phần lớn các đồng loại PCDD/Fs không được coi là độc hại, vì vậy yêu cầu đặt ra là phải có một cột sắc ký hoặc kết hợp các cột có thể tách riêng 17 đồng loại độc hại ra khỏi 193 đồng loại còn lại [53]. Việc đồng rửa giải của các đồng loại không độc hại hoặc những yếu tố bên ngoài khác có thể dẫn đến kết quả sai lệch, ví dụ PCBs có thể ảnh hưởng đến dioxin [54].

Quá trình tách sắc ký các đồng loại PCDD/Fs phụ thuộc vào các yếu tố chính sau: cột tách (chiều dài cột tách, đường kính trong, độ dày lớp phim pha tĩnh, thành phần và độ phân cực pha tĩnh), loại khí mang và tốc độ khí mang và chương trình nhiệt độ lò cột. Bảng 1.6 dưới đây tổng hợp các điều kiện cụ thể phân tích PCDD/Fs trong một số nghiên cứu trước đây.

Bảng 1.6 Điều kiện tách PCDD/Fs bằng sắc ký khí

Thiết bị phân tích	Khí mang	Thông số cột tách	Chương trình nhiệt độ lò cột	TLTK
Sắc ký khí phân giải cao ghép nối khối phổ phân giải cao (HRGC-HRMS)	He (1,0 mL /phút)	DB-5MS (60 m × 0,25 mm × 0,25 μm)	Nhiệt độ bắt đầu 120°C, giữ trong 3 phút; tăng lên 220°C (tốc độ 20°C/phút), giữ trong 16 phút; tăng đến 320°C (tốc độ 5°C/phút), giữ trong 15 phút. Tổng thời gian phân tích: 59 phút	[55], [56]
HRGC-HRMS	He	Rtx-2330 (60 m × 0,25 mm × 0,1 μm)	90°C trong 1,5 phút, sau đó tăng lên 180°C với tốc độ 25°C/phút. Tiếp tục tăng đến 260°C với tốc độ 3°C/phút và giữ ở nhiệt độ này trong 25 phút. Tổng thời gian phân tích: 56,8 phút	[57]
HRGC-HRMS	He (1 mL /phút)	Rtx-200 (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm)	bắt đầu ở 150°C trong 1 phút, sau đó tăng lên 200°C với tốc độ 10°C/phút. Tiếp tục tăng đến 310°C với tốc độ 5°C/phút và giữ ở nhiệt độ này trong 5 phút. Tổng thời gian phân tích: 33 phút.	[58]

Thiết bị phân tích	Khí mang	Thông số cột tách	Chương trình nhiệt độ lò cột	TLTK
Sắc ký khí ghép nối khối phổ phân giải cao (GC-HRMS)	He (1 mL/phút)	DB-5MS (60 m × 0,32 mm × 0,25 μm)	Nhiệt độ lò bắt đầu ở 120°C và giữ trong 2 phút, sau đó tăng lên 220°C ở 20°C/phút và giữ trong 16 phút, tiếp theo tăng lên 235°C ở 5°C/phút và giữ trong 7 phút, và cuối cùng tăng lên 330°C tốc độ 5°C/phút và giữ trong 8 phút. Tổng thời gian phân tích: 60 phút	[59]
GC-HRMS	He (1,5 mL/phút)	Rtx-Dioxin2 (60 m × 0,25 mm × 0,2 μm)	Nhiệt độ lò bắt đầu ở 130°C, giữ trong 1,5 phút, sau đó tăng lên 260°C với tốc độ 30°C/phút; tiếp tục tăng đến 305°C với tốc độ 5°C/phút và giữ ở nhiệt độ này trong 20 phút. Cuối cùng, tăng lên 310°C với tốc độ 20°C/phút và duy trì trong 15 phút. Tổng thời gian phân tích: 50,08 phút	[60]

Ghi chú: Thông tin cột tách bao gồm: loại cột (chiều dài cột × đường kính trong × độ dày lớp phim pha tĩnh)

Khí mang sử dụng cho các phép phân tích trên thiết bị sắc ký khí phải trơ và không bị hấp phụ bởi pha tĩnh của cột. Quá trình tách các đồng loại PCDD/Fs thường sử dụng khí mang He với độ tinh khiết > 99,99% ở chế độ đẳng dòng, với vận tốc tuyến tính là 30 cm/giây, tốc độ dòng thường dao động từ 1,0 đến 1,5 mL/phút. Cột DB-5MS có thành phần pha tĩnh 5% diphenyl 95% dimethylpolysiloxane được ưu tiên sử dụng trong quy trình phân tích để tách các đồng loại thế 2,3,7,8-PCDD/Fs. Ngoài ra, cột Rtx cũng có thể được sử dụng trong phân tích dioxin. Các cột phân tích thường có chiều dài 60 m với lớp phim pha tĩnh dày 0,25 μm. Phân tích dioxin bằng GC-HRMS sử dụng cột có pha tĩnh chứa 5% phenyl-dimethyl thông thường, kích thước cột 60 m × 0,25 mm × 0,25 mm, thời gian phân tích thường khoảng 50 phút. Trước khi phân tích mẫu, thiết bị phải được điều chỉnh đến độ phân giải 10.000 và sau đó được hiệu chuẩn. Độ phân giải ($\Delta M/M$) 10.000 là điều kiện cân bằng tốt nhất giữa độ chọn lọc (loại bỏ hầu hết các hợp chất gây nhiễu không được loại bỏ bằng cách chuẩn bị mẫu) và độ nhạy trên thiết bị điện từ.

Khi sử dụng cột microbore có đường kính trong nhỏ hơn và lớp phim pha tĩnh mỏng hơn (đường kính trong <0,20 mm và độ dày màng <0,18 μm) có thể làm giảm đáng kể thời gian phân tích. Nếu tỷ lệ pha (tỷ lệ độ dày lớp phim với đường kính trong cột) không đổi, thời gian lưu tương đối không thay đổi. Khi đường kính trong,

độ dày giảm và tỷ lệ của chúng được giữ không đổi thì thời gian lưu sẽ giảm, đỉnh pic sẽ hẹp hơn và cao hơn. Cột microbore có số đĩa lý thuyết nhiều hơn và chiều cao thấp hơn so với cột cổ điển dẫn đến số đĩa lý thuyết tăng đáng kể trên mỗi mét, cho phép sử dụng cột ngắn hơn. Cột microbore yêu cầu áp lực đầu cột cao hơn, lưu lượng cao hơn và tốc độ tăng nhiệt độ cao hơn có thể giảm thời gian phân tích lên đến dẫn đến giảm thời gian bơm phân tích lên tới 50% và tăng chiều cao pic lên đến 5 lần [61,62].

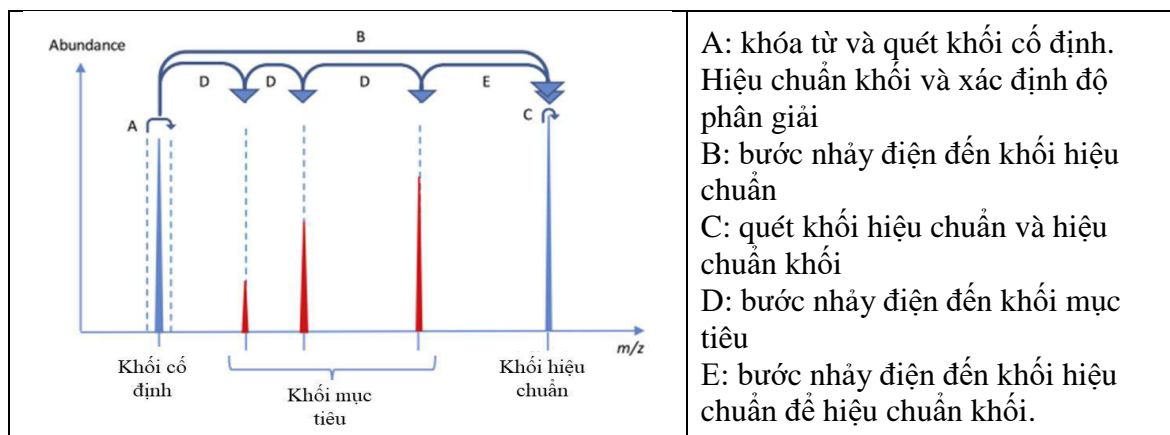
1.2.2.2. Định tính và định lượng bằng khối phổ

Sau khi được tách bằng sắc ký khí, các hợp chất PCDD/Fs được xác định bằng detector khối phổ. Thiết bị phổ khối phân giải cao (HRMS) được sử dụng lần đầu tiên vào đầu những năm 1970s và là thiết bị có độ nhạy và chọn lọc nhất đối với phân tích dioxin. Các phương pháp tiêu chuẩn US EPA 1613, 8290A cũng như các nghiên cứu về dioxin đã công bố hầu hết sử dụng thiết bị HRMS để định tính và định lượng PCDD/Fs bằng phương pháp pha loãng đồng vị. Các ưu điểm của HRMS và phương pháp pha loãng đồng vị và nội chuẩn là: độ nhạy cao, độ chọn lọc cao (chế độ quan sát chọn lọc ion - SIM), độ chính xác cao (do sử dụng chất đồng hành là hợp chất đánh dấu đồng vị $^{13}\text{C}_{12}$ của các chất phân tích, các hợp chất này không có trong mẫu phân tích và có tính chất hoàn toàn tương tự với các chất phân tích nên có tương tác giống với chất phân tích trong toàn bộ quá trình phân tích), hơn nữa vẫn có thể đảm bảo định tính và định lượng PCDD/Fs chính xác ngay cả khi các đồng loại không được phân tách khỏi nhau hoàn toàn thông qua quá trình tách sắc ký. Mỗi đồng loại PCDD/Fs sẽ được định tính và định lượng bằng cách quan sát chọn lọc một số mảnh m/z đặc trưng và tính toán nồng độ dựa trên tỉ lệ diện tích pic của chất phân tích so với hợp chất đánh dấu đồng vị tương ứng. Thông thường, một mảnh m/z sẽ được lựa chọn để làm mảnh định lượng, một hoặc hai mảnh m/z khác được dùng làm mảnh đối chứng.

Các thiết bị HRMS được vận hành ở độ phân giải 10.000 và yêu cầu một chất hiệu chuẩn khối lượng như perfluorokerosene (PFK) để đảm bảo độ chính xác khối. PFK được sử dụng để điều chỉnh thiết bị khối phổ và hiệu chuẩn thang đo khối lượng, được truyền vào thiết bị khối phổ trong quá trình phân tích như một khối lượng khóa (lock mass) để đảm bảo không có sự trôi khối lượng. Lượng vết khối lượng khóa được theo dõi để tránh làm sai lệch kết quả do sự ức chế của nền.

Một số thiết bị khối phổ phân giải cao như hệ thống hội tụ kép (DFS) có thể được vận hành theo chế độ phát hiện nhiều ion (MID) trong đó cường độ của một số ion đặc trưng của chất phân tích được theo dõi liên tục để tăng độ nhạy, độ chính xác

và độ chọn lọc của phương pháp. Một cửa sổ theo dõi được chọn khi thiết bị được ghép nối với thiết bị đầu vào sắc ký (sắc ký khí hoặc lỏng). Để thu thập dữ liệu, nam châm từ được khóa trong một khối và các lần quét điện được thực hiện bằng cách thay đổi điện áp tăng tốc. Mỗi lần quét đều phải thực hiện song song việc hiệu chuẩn khối lượng và thu thập dữ liệu thực nghiệm. Kỹ thuật này được gọi là kỹ thuật cố định khối (lock-mass) và cải thiện độ chính xác của khối lượng, tăng độ tin cậy của dữ liệu khối phổ thu được. Độ phân giải của thiết bị có thể được tính toán lại sau mỗi lần quét và có thể cải thiện độ phân giải bằng cách thực hiện hai hiệu chuẩn khối trong một kỹ thuật được gọi là kỹ thuật cố định khối kết hợp hiệu chỉnh khối (lock-plus-cali). Hiệu chuẩn khối quét-quét (scan-to-scan) này được xử lý ở chế độ nền giúp cải thiện độ tin cậy của dữ liệu phân tích. Đối với hiệu chuẩn khối nội bộ này, chất chuẩn hiệu chuẩn liên tục bị rò rỉ từ hệ thống đầu vào tham chiếu vào nguồn ion. Hai khối ion được chọn từ chất tham chiếu: một khối nhỏ hơn khối mục tiêu của phân tích và một khối khác cao hơn khối mục tiêu của phân tích. Khối thấp nhất được gọi là "khối cố định - lock mass" và khối lượng cao nhất được gọi là "khối hiệu chuẩn - calibration mass". Đầu từ khóa được khóa lại vào đầu mỗi quá trình MID và thực hiện hiệu chuẩn khối dựa trên khối cố định. Tất cả các quá trình phân tích đều nhảy đến khối hiệu chuẩn và khối mục tiêu bằng các bước nhảy điện nhanh của điện áp gia tốc và điều này cung cấp hiệu chuẩn chính xác chỉ trong vài mili giây [63]. Hình 1.7 cho thấy trình tự các bước điển hình trong quy trình MID trong thiết bị DFS [64].



Hình 1.7 Hiệu chuẩn khối nội bộ và phát hiện khối mục tiêu trong quá trình MID trong thiết bị DFS

Ngoài khối phổ phân giải cao, khối phổ song song ba tứ cực (QqQ MS/MS) đã được sử dụng và chấp thuận tại Châu Âu dành riêng cho mục đích thử nghiệm thực phẩm [65–67], và được nghiên cứu để ứng dụng phân tích PCDD/Fs trong nền mẫu môi trường tại một số quốc gia [68–70]. Thiết bị quang phổ khối bẫy ion [71–73] và orbitrap [74] cũng đã được sử dụng để phân tích phổ khối song song của dioxin. Bẫy

ion chủ yếu được sử dụng cho mục đích sàng lọc vì là thiết bị phân tích khối loại bẫy, sự ức chế ion từ các hợp chất đồng chiết xuất có thể dẫn đến mất độ nhạy hoặc sai lệch. Thiết bị orbitrap có thể đáp ứng các yêu cầu về phương pháp của các phương pháp dioxin theo quy định và cũng có thể trở thành thiết bị thay thế cho các thiết bị từ trường trong tương lai. Phổ khối song song sử dụng giám sát phản ứng nhiều lần (MRM) trong đó ion phân tử được chọn bởi bộ phân tích khối đầu tiên và sau đó được đưa qua khí va chạm (thường là N_2 hoặc argon) trong tứ cực thứ hai để cho phép tất cả các ion đi qua. Các ion mảnh đặc trưng sau đó được chọn bởi tứ cực thứ ba (phân tích khối). Dioxin mất COCl (63 Da) trong quá trình chuyển đổi MRM và là nhóm hợp chất duy nhất mất mảnh trung tính cụ thể này tạo ra sắc ký khối sạch với rất ít nhiễu [4].

Kỹ thuật ion hóa

Ion hóa điện tử (EI) là phương pháp ion hóa cổ điển đối với dioxin thường có sẵn trong tất cả các loại thiết bị GC-MS. Quá trình ion hóa điện tử thường được thực hiện bằng cách sử dụng các điện tử 70 eV tạo ra các ion có dải năng lượng bên trong rộng dẫn đến nhiều loại ion phân mảnh khác nhau. Khi sử dụng chế độ quan sát chọn lọc ion (SIM), số lượng ion có thể tạo ra phải càng ít càng tốt. Để giảm thiểu mức độ phân mảnh, nên sử dụng năng lượng điện tử khoảng 35 eV. Năng lượng điện tử giảm làm giảm mức độ phân mảnh và tăng cường tín hiệu ion phân tử giúp tăng cường độ nhạy tương ứng. Phổ khối của các hợp chất halogen hóa thể hiện nhiều pic đồng vị cho các ion phân tử cũng như các ion mảnh tương ứng của chúng. Độ nhạy bị giảm do các cụm ion đồng vị này, do tín hiệu bị phân chia trên các ion đồng vị. Đây cũng là một lợi thế vì tỷ lệ đồng vị ổn định hơn nhiều so với tỷ lệ phân mảnh và thông tin này có thể được sử dụng để xác định và tạo cấu trúc của các chất phân tích cần quan tâm. Đây là yếu tố quan trọng trong việc xác định các hợp chất gây cản trở tiềm ẩn. Nếu các hợp chất gây cản trở thường xuyên xuất hiện thì có thể chọn các pic đồng vị khác có thể không gây cản trở để định lượng.

Ion hóa hóa học (CI) là một kỹ thuật ion hóa mềm tạo ra khối phổ với ít sự phân mảnh trong đó anion phân tử thường là pic bazơ [75]. Ion hóa hóa học ion âm thu giữ điện tử (ECNI) là một dạng NCI sử dụng khí phản ứng như methane hấp thụ năng lượng từ các điện tử để chúng có thể dễ dàng gắn vào các chất phân tích hơn. Độ nhạy của hầu hết các hợp chất polyhalogen hóa như PCDD/PCDF tăng lên khi tăng mức độ chlor hóa trong ECNI và đối với hầu hết các đồng loại, độ nhạy trong NCI có thể lớn hơn nhiều so với EI. Tuy nhiên, đối với 2,3,7,8-TCDD, đối với một số thuốc trừ sâu chlor hữu cơ (OCDD), anion Cl^- là đỉnh bazơ tạo ra anion phân tử

2,3,7,8-TCDD với cường độ trong NCI thấp hơn nhiều so với cường độ của ion phân tử trong EI. Do sự hiện diện của nhiều hợp chất chlor hóa khác trong hầu hết các dịch chiết mẫu, anion Cl^- là phổ biến và do đó việc theo dõi Cl^- không được chọn lọc nhiều. Ion hóa hóa học sử dụng O_2 làm khí phản ứng cũng đã được nghiên cứu [75], khí này được sử dụng để phân biệt các đồng loại khác nhau, nhưng khó sử dụng hơn nhiều so với EI và không đủ nhạy để sử dụng cho mục đích phân tích siêu vết với các nguồn chân không ion hóa hóa học thông thường.

Ion hóa áp suất khí quyển là một kỹ thuật mới đã xuất hiện được vài năm. Chế độ này ion hóa các phân tử đích bằng cách trao đổi điện tích từ N_2 có trong nguồn đã bị ion hóa từ sự phóng điện corona [76,77]. Ưu điểm của ion hóa ở áp suất khí quyển là nó có thể được kết hợp với các nguồn sắc ký lỏng khí quyển khác cho phép các thiết bị được sử dụng như thiết bị GC và LC kết hợp linh hoạt hơn. Chỉ có một vài báo cáo về sắc ký khí áp suất khí quyển (APGC) đối với dioxin sử dụng phép đo khối phổ tứ cực song song [77].

Định lượng

Định lượng dioxin và các hợp chất tương tự dioxin là một thách thức vì số lượng lớn các chất đồng loại và cần nhiều giai đoạn làm sạch. Để thu được dữ liệu chất lượng tốt cần sử dụng phương pháp pha loãng đồng vị với các chất chuẩn nội PCDD/Fs được thế $^{13}\text{C}_{12}$ để định lượng các đồng loại thế 2,3,7,8. Bằng cách thêm một lượng chất chuẩn đánh dấu đã biết trước vào mỗi mẫu trước quá trình chiết, từ đó có thể thực hiện hiệu chỉnh độ thu hồi của các chất phân tích PCDD/Fs vì chất phân tích và chất đánh dấu đồng vị tương ứng thể hiện các tính chất tương tự khi chiết, làm giàu và phân tích sắc ký [78]. Ngoài việc sử dụng như các chất nội chuẩn để định lượng, chúng còn được sử dụng làm chất đánh dấu thời gian lưu để đảm bảo phát hiện đúng chất đồng loại độc hại tự nhiên. Pha loãng đồng vị là phương pháp định lượng chính xác nhất [79].

Việc thêm các chất đánh dấu đồng vị khi bắt đầu quy trình phân tích cho phép hiệu chỉnh kết quả khi mất mát các chất trong quá trình chuẩn bị mẫu gồm nhiều bước, các bước làm giàu mẫu, chuyển thể tích hoặc biến thiên của thiết bị. Các chất nội chuẩn đánh dấu cũng có thể được thêm vào nhiều giai đoạn khác nhau. Các chất chuẩn làm sạch được thêm vào sau khi chiết để đánh giá hiệu quả chiết và làm sạch.

Giới hạn phát hiện và định lượng ở nồng độ thấp

Dioxin được coi là hóa chất hữu cơ độc hại nhất do đó các phương pháp phân tích phải có khả năng báo cáo kết quả ở mức dưới picogram (10^{-12}g) và ở mức femtogram (10^{-15}g) để phân tích thực phẩm. Ở những mức thấp này, nhiều nền có thể

gây ảnh hưởng đáng kể và dẫn đến sai số dương đến kết quả phân tích mẫu trắng phòng thí nghiệm [80].

Trong quy trình phân tích, giới hạn phát hiện của thiết bị và giới hạn phát hiện của phương pháp cần được xem xét. Các giới hạn phát hiện của thiết bị có thể được sử dụng để xác định cỡ mẫu và thể tích dịch chiết mẫu cần thiết để đạt được các giới hạn phát hiện cần thiết. Độ thu hồi trung bình và độ nhiễu nền cũng cần được xem xét. Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) là phép xác định thống kê các giới hạn phát hiện bằng cách sử dụng một bộ mẫu ($n > 7$) thêm chuẩn ở mức 5–10 lần giới hạn phát hiện của thiết bị được thực hiện trong toàn bộ phương pháp [79]. MDL được xác định bằng cách nhân độ lệch chuẩn (σ) của nồng độ trung bình của mẫu với giá trị chuẩn T.

Do yêu cầu phân tích mẫu ở mức nồng độ thấp, nhiều phòng thí nghiệm tính toán giới hạn phát hiện thực tế cho từng thông số PCDD/Fs trong mỗi nền mẫu [81]. Trong phương pháp này, tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu (S/N) là 5/1 hoặc 3/1 được sử dụng để ước tính diện tích của một pic sẽ xuất hiện tại thời gian lưu của chất phân tích. Phương pháp này có ưu điểm là xác định giới hạn phát hiện thực tế đối với chất cần phân tích trong mỗi mẫu được phân tích tuy nhiên không được áp dụng ở nhiều phòng thí nghiệm do tốn thời gian.

Giới hạn định lượng (MQL) thường gấp khoảng ba lần giá trị giới hạn phát hiện của phương pháp và là mức mà tín hiệu chất phân tích có thể đáp ứng độ lặp lại, tái lập với độ chính xác khoảng 20% và độ đúng $\pm 20\%$ [78,80]. Bất kỳ hợp chất nào được tìm thấy trong mẫu trắng phòng thí nghiệm đều có thể nâng cao giới hạn phát hiện hoặc dẫn đến giá trị cao bị sai lệch. Hiệu chỉnh nhiễu nền có thể được thực hiện nếu mức nồng độ trong mẫu trắng tương đối ổn định (RSD $< 30\%$). Đây thường là trường hợp phân tích mẫu ở mức độ thấp như mẫu sinh học hoặc con người [81]. Nhiễm bản nền trong mẫu trắng và giảm khả năng thu hồi chất phân tích (độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành thấp) cũng có thể tăng giới hạn phát hiện.

1.3. Tình hình nghiên cứu PCDD/Fs tại khu vực làng nghề và các khu tái chế trên thế giới và Việt Nam

1.3.1. Tình hình nghiên cứu PCDD/Fs tại các khu vực tái chế trên thế giới

Trong nhiều thập kỷ vừa qua, nhiều nghiên cứu đã được thực hiện trên thế giới nhằm đánh giá hàm lượng, sự phân bố cũng như ảnh hưởng của PCDD/Fs trong môi trường. Tuy nhiên, cơ sở dữ liệu về các hợp chất này từ các làng nghề truyền thống trên thế giới hay khu vực tái chế không chính thức vẫn còn tương đối hạn chế. Các nghiên cứu trước đó chủ yếu được thực hiện tại Trung Quốc, tập trung ở khu vực tái chế rác thải điện tử quy mô nhỏ. Hàm lượng PCDD/Fs cao tại các làng nghề hoặc địa

điểm tái chế rác thải không chính thức đã được ghi nhận bởi nhiều nghiên cứu trong bảng 1.7 dưới đây.

Bảng 1.7 Hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trong các mẫu môi trường từ một số nghiên cứu trên thế giới

Địa điểm	Ghi chú	Năm (số lượng mẫu)	Khoảng hàm lượng (trung bình)	TLTK
Đất (pgTEQ/g)				
Trung Quốc	Khu xử lý rác thải điện tử bị bỏ hoang	2022	314,21-16037	[82]
Accra, Ghana	Vùng kiểm soát	2010 (n=4)	0,002-2,1(0,15)	[83]
Accra, Ghana	Khu xử lý rác thải điện tử	2010 (n=5)	11-92 (47)	[83]
Accra, Ghana	Đốt lộ thiên	2010 (n=5)	160-7300 (3800)	[83]
Phía tây bắc Trung Quốc	Xung quanh lò nung xỉ măng đồng xử lý chất thải đô thị	2022 (n=17)	0,073-0,418	[84]
Hải Nam, Trung Quốc	Khu tái chế rác thải điện tử	2013 (n=24)	7,7-191,3 (43)	[85]
Quảng Đông, Trung Quốc	Làng tái chế rác thải điện tử	2007 (n=15)	0,39-1100	[86]
Ấn Độ	Cơ sở xử lý chất thải điện tử chính thức	2008 (n=5)	750 – 170000 (36000) pg/g	[87]
Ấn Độ	Không rác thải điện tử	2008 (n=5)	220-1400 (640) pg/g	
Chennai, Ấn Độ	Đô thị không rác thải điện tử	2008 (n=5)	45-1400 (610) pg/g	
Bùn, trầm tích (pgTEQ/g)				
Trung Quốc	Khu xử lý rác thải điện tử bị bỏ hoang	2022	0,01-0,11	[82]
Trung Quốc	Khu xử lý rác thải điện tử bị bỏ hoang	2022	6,93-97,4	[82]
Hải Nam, Trung Quốc	Khu tái chế rác thải điện tử	2013 (n=1)	128	[85]
Quảng Đông, Trung Quốc	Trầm tích sông bao quanh làng nghề tái chế rác thải điện tử	2022 (n=27)	2,02-7670 (622)	[59]
Bụi (pgTEQ/g)				
Trung Quốc	Khu tái chế rác thải điện tử	2013 (n=6)	4,20-1369 (380)	[85]
Quảng Đông, Trung Quốc	Làng tái chế rác thải điện tử	2011 (n=7)	21,8-119	[88]
Không khí (pgTEQ/m³)				
Thái Châu, TQ	Khu tái chế rác thải điện tử	2012	0,361-0,606	[89]
	Khu dân cư	2012	0,191-0,292	
Giang Tô	Vùng nông thôn gần nhà máy hóa chất	2020	0,136-0,597	[90]
Nước thải (pgTEQ/L)				
Trung Quốc	Nước thải nhà máy giấy	2017	0,150-1,90	[91]

Nồng độ PCDD/Fs trong đất (khối lượng mẫu khô) trong phạm vi hàng chục ng/g (tương đương 203-1100 pgTEQ/g) tại các khu vực lọc acid ở Guiyu [86] và khu vực tái chế ở Bangalore, Ấn Độ [87] và vài nanogram trên gam (trung bình 11,7–70,6 pgTEQ/g) xung quanh khu vực đốt lộ thiên ở Guiyu và xung quanh các cơ sở tái chế chất thải điện tử ở thị trấn Fengjiang, Trung Quốc [91,92]. Các hoạt động tái chế chất thải điện tử không chính thức thường được thực hiện ở các khu vực gần khu dân cư và khu vực đất nông nghiệp, vì vậy các mẫu đất ở nhiều khu vực của Trung Quốc có mức TEQ vượt quá hướng dẫn cho đất nông nghiệp/khu dân cư ở Phần Lan (500 pg I-TEQ/g) và hầu hết vượt quá các hướng dẫn ở Đức, Thụy Điển và Canada (tương ứng là 40 và 10 pg I-TEQ/g và 4 pg TEQ/g).

Giá trị TEQ của các đồng loại PCDD/Fs trong trầm tích sông bao quanh khu tái chế rác thải điện tử Guiyu cao tới 7670 pgTEQ/g tại khu vực gần địa điểm tái chế [94]. Nồng độ PCDD/Fs rất cao được tìm thấy trong bụi sàn nhà từ các cơ sở tái chế chất thải ở Lộ Kiều (2560–148 000 pg/g, trung bình 1070 pgTEQ/g [95] và $50\,000 \pm 8100$ pg/g, 724 ± 250 pgTEQ/g) [96] cao hơn nồng độ TEQ trong bụi từ các nhà máy thiêu kết từ 5 lần trở lên [96]. Không khí xung quanh ở Guiyu cũng có nồng độ dioxin cao nhất thế giới ($64,9\text{--}2365$ pg/m³, $0,909\text{--}48,9$ pgTEQ/m³), cao gấp 37–133 lần so với ở khu vực thành thị của Quảng Châu [97].

Tổng nồng độ PCDD/Fs của bụi nhà xưởng tái chế chất thải điện tử ở miền Nam Trung Quốc nằm trong khoảng 1866 - 234 292 pg/g, với nồng độ trung bình là 56 869 pg/g [85] tương đương với bụi thu được từ các cơ sở xử lý chất thải điện tử quy mô lớn ở Taizhou (2560–148 000 pg/g) [95] một trong những trung tâm tái chế rác thải điện tử quan trọng nhất của Trung Quốc.

Nie và cộng sự [98] đã nghiên cứu sơ bộ về phát thải POPs không chủ định từ thu hồi dây nhiệt tại các khu tái chế kim loại phế liệu công nghiệp ở tỉnh Chiết Giang, Trung Quốc. Kết quả cho thấy giá trị TEQ trung bình của PCDD/Fs đo được trong các mẫu khí thải tại một nhà máy đốt rác thải động cơ điện tử (P1) và khu vực đốt dây điện thải tráng men (P2) lần lượt là 47,1 và 11,3 ngTEQ/Nm³. Giá trị TEQ trung bình từ khí thải trong nghiên cứu này cao hơn giá trị được báo cáo bởi Bremmer và cộng sự từ hoạt động đốt các động cơ điện để thu hồi kim loại (1,3 ng I-TEQ/Nm³) và đốt các dây cáp bằng dầu (3,8 ngI-TEQ/Nm³) [99]. Các nghiên cứu đã chứng minh rằng quá trình đốt cháy nhựa đặc biệt là PVC khi có mặt của Cu có thể là xúc tác tạo ra PCDD/Fs [99,100]. Giá trị TEQ-PCDD/Fs trong mẫu đất từ các địa điểm đốt rác thu hồi kim loại ở Đài Loan nằm trong khoảng 0,03 - 13,5ng TEQ/g [102], khu vực xung quanh các địa điểm đốt ô tô và dây phế liệu bất hợp pháp quy mô nhỏ ở Hà Lan

tìm thấy tổng nồng độ TEQ là 0,06–98 ngITEQ/g [103]. Một nghiên cứu khác phân tích hỗn hợp đất/tro từ ba cơ sở thu hồi kim loại lâu đời gần một thị trấn sa mạc ở California và tìm thấy hàm lượng TEQ trung bình từ 0,2–2,9 ng I-TEQ/g, với giá trị cao hơn đáng kể (19 g I-TEQ/g) được tìm thấy trong tro bay tại các điểm thu hồi kim loại, có nguồn gốc từ việc đốt cháy dây điện, máy biến áp, tụ điện và động cơ ô tô [104]. Nghiên cứu của Hu và cộng sự năm 2021 [105] đã chỉ ra rằng nồng độ trong các mẫu đất xung quanh một lò luyện đồng thứ cấp ở Trung Quốc nằm trong khoảng 17,2-370 pg/g. PCDD/Fs được phát hiện với hàm lượng cao tại các vị trí mẫu gần lò luyện đồng thứ cấp (<300 m), và nồng độ của chúng giảm theo cấp số nhân khi khoảng cách từ lò luyện đồng tăng lên.

Các mẫu nước thải, bùn, bột giấy, sản phẩm cuối cùng (giấy), đất được thu thập từ các nhà máy giấy và bột giấy ở Ấn Độ [106] được phân tích để xác định 2,3,7,8-TCDD, các đồng loại và tiền chất dioxin khác. Các nhà máy giấy và bột giấy sử dụng Cl cho quá trình tẩy trắng cho thấy sự hiện diện của 2,3,7,8-TCDD trong các mẫu nước thải. Trong các mẫu nước thải và bột giấy từ các nhà máy sử dụng chloro dioxide làm chất tẩy trắng, đồng loại 2,3,7,8-TCDD nằm trong khoảng dưới giới hạn phát hiện 0,05 ng/L và 0,12 ng/g. Năm 2017, Xiao và cộng sự [91] đã báo cáo nồng độ PCDD/Fs của bột giấy tẩy trắng và nước thải tẩy trắng của một nhà máy giấy ở Trung Quốc lần lượt nằm trong khoảng 0,13–0,8 pg TEQ/g và 0,15–1,9 pg TEQ/L.

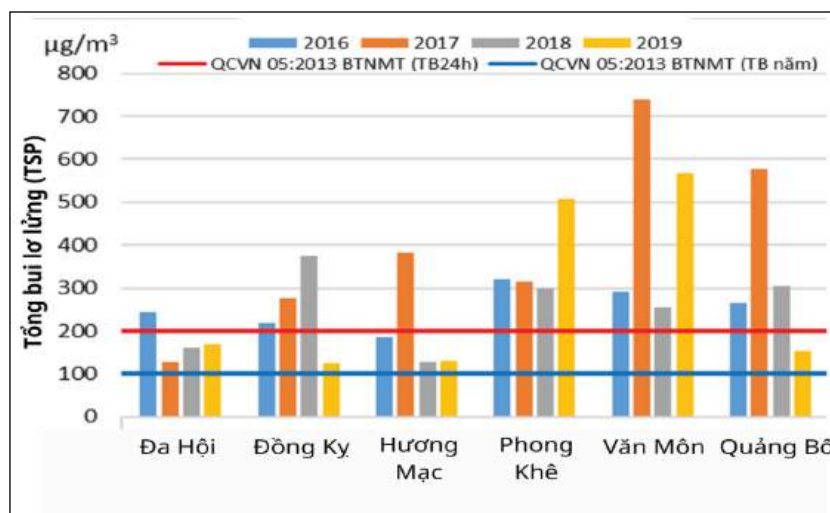
1.3.2. Tình hình nghiên cứu PCDD/Fs trong môi trường ở Việt Nam

Tại Việt Nam, ngoài tồn dư từ chiến tranh (một số khu vực sân bay Đà Nẵng, Phù Cát, Biên Hòa), dioxin còn sinh ra từ các hoạt động sản xuất công nghiệp. Do đó trong những năm gần đây, một số nghiên cứu đã được thực hiện nhằm đánh giá hàm lượng PCDD/Fs phát sinh trong môi trường từ các hoạt động công nghiệp. Điển hình là nghiên cứu đánh giá hàm lượng và phát thải PCDD/Fs từ các mẫu khí thải thu thập tại 20 lò đốt công nghiệp tại Việt Nam [107] cũng như hàm lượng và phân bố của dioxin trong các mẫu tro từ 15 cơ sở công nghiệp nhiệt điện tại 9 thành phố và các tỉnh dọc Việt Nam [108]. Các mẫu khí thải và tro bay từ hai nhà máy thép và ba nhà máy lò nung xi măng trong nghiên cứu của tác giả Nguyễn Văn Thường và cộng sự đã xác định hàm lượng cũng như ước tính hệ số phát thải PCDD/Fs từ các nền mẫu này [109].

Một số nghiên cứu đánh giá hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu không khí được thực hiện tại một số khu vực, thành phố tại Việt Nam như tại Sơn La [109,110], tại thành phố Hồ Chí Minh [110,111], các khu vực thuộc thành phố Hà Nội [56]. Ngoài ra, PCDD/Fs cũng được tìm thấy trong các nền mẫu môi trường khác như đất, trầm

tích tại tỉnh Bắc Giang [113], tại Cần Giờ, miền Nam Việt Nam [114], vùng biển miền Trung Việt Nam [115].

Các hoạt động công nghiệp quy mô nhỏ, tự phát, đặc biệt là hoạt động tại các làng nghề truyền thống, gây khó khăn cho việc kiểm soát và quản lý ô nhiễm môi trường, đặc biệt là các hợp chất hữu cơ khó phân hủy. Hiện nay, tại Việt Nam có rất ít nghiên cứu về phân tích dioxin trong các mẫu môi trường tại các làng nghề truyền thống. Từ tháng 1/2012 đến tháng 1/2014, nhóm tác giả Go và cộng sự [116] xem xét sự có mặt của PCDD/Fs và dl-PCBs trong các mẫu đất bề mặt và mẫu trầm tích sông có nguồn gốc từ các hoạt động xử lý rác thải điện tử tại Bùi Dâu, thuộc huyện Mỹ Hào, tỉnh Hưng Yên, miền Bắc Việt Nam. Giá trị TEQ (Tổng độ độc tương đương) của PCDD/Fs, dl-PCBs, dibenzo-pdioxin polybrominated và dibenzofurans (PBDD/Fs) trong đất được thu thập vào tháng 1 năm 2012 dao động từ 0,29 đến 310 pg/g (trung bình 2,9 pg/g, n = 32), và giá trị TEQ trong trầm tích dao động từ 0,96 đến 58 pg/g (trung bình 4,4 pg/g, n = 8). Hàm lượng của các hợp chất dl-PCBs (CALUX-TEQs [tương đương 2,3,7,8-TCDD]) trong đất được thu thập vào tháng 1 năm 2012, năm 2013 và 2014 dao động từ <30 đến 4300 pg/g (trung bình <30 pg/g, n = 96) và trong trầm tích dao động từ <30 đến 4000 pg/g (trung bình 33 pg/g, n = 24). Nghiên cứu của Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga về hàm lượng PCDD/Fs và dl-PCBs tại khu vực Hà Nội (n=6) giai đoạn 2013-2014, trong đó có 02 mẫu lấy tại làng nghề xã Cát Quế, Hoài Đức; 02 mẫu tại khu vực có hoạt động chính là sản xuất nông nghiệp và 02 mẫu tại trung tâm thành phố Hà Nội cho thấy hàm lượng tổng TEQ nằm trong khoảng từ 0,92 – 6,70 pgTEQ/g, giá trị trung bình 4,28 pgTEQ/g [117].



Hình 1.8 Diễn biến thông số tổng bụi lơ lửng (TSP) tại một số làng nghề ở Bắc Ninh giai đoạn 2016-2019

Nguồn: Báo cáo chất lượng không khí quốc gia giai đoạn 2016-2020

Tại tỉnh Bắc Ninh, khu vực chiếm trên 10% số làng nghề truyền thống của cả nước, các số liệu về kim loại nặng hay các chỉ số chất lượng không khí như TSP, NO₂, SO₂, CO... tại các khu vực làng nghề đã được thống kê và nêu ra trong các nghiên cứu, báo cáo trước đây [117,118] điển hình là hàm lượng TSP trung bình năm và trung bình 24 giờ giai đoạn 2016-2019 ở một số làng nghề vượt ngưỡng QCVN 05:2013 BTNMT (hình 1.8). Tuy nhiên, số liệu quan trắc giám sát môi trường đối với một số hợp chất khó phân hủy (POPs) điển hình như PCDD/Fs – hợp chất phát sinh trong các hoạt động công nghiệp: công nghiệp sản xuất giấy, tái chế kim loại, luyện kim ... hầu như chưa được đề cập đến.

1.4. Tổng quan phương pháp đánh giá mức độ phát thải và rủi ro đối với sức khỏe do PCDD/Fs

1.4.1. Phương pháp đánh giá mức độ phát thải PCDD/Fs

Đánh giá phát thải là một bộ phận của kiểm kê phát thải, thực chất là đánh giá phần tỉ lệ và tốc độ di chuyển của PCDD/Fs từ nguồn phát thải vào môi trường tiếp nhận qua đại lượng đặc trưng là hệ số phát thải và tốc độ phát thải. Theo hướng dẫn của UNEP [120], quy trình đánh giá mức độ phát thải bao gồm: Xác định nguồn phát thải, thu thập số liệu hoạt động, xác định hệ số phát thải, tính toán tổng lượng phát thải, xác định môi trường tiếp nhận, đánh giá kết quả và đề xuất biện pháp giảm thiểu. Việc xác định các hệ số phát thải (EF) có ý nghĩa quan trọng trong việc lập danh mục phát thải và ước tính lượng phát thải PCDD/F từ toàn bộ ngành công nghiệp ở quy mô quốc gia dựa trên dữ liệu giám sát sẵn có từ các nghiên cứu về các nhà máy điển hình. Điều này cũng có đóng góp quan trọng trong việc xác định các nguồn ưu tiên và hỗ trợ các cơ quan quản lý phát triển các kỹ thuật kiểm soát tốt nhất cũng như chiến lược giảm thiểu tổng lượng phát thải. Công thức sau đây được sử dụng để tính toán các hệ số phát thải và tính toán tổng lượng phát thải các hợp chất hữu cơ khó phân hủy [120]:

$$\text{Hệ số phát thải} = \frac{\text{Hàm lượng TEQ của PCDD/Fs} \times \text{Lưu lượng}}{\text{Công suất hoạt động lò đốt}}$$

$$\text{Tổng lượng phát thải hằng năm} = \text{Hệ số phát thải} \times \text{mức độ hoạt động của năm tham chiếu}$$

Năm 2024, Bộ Tài nguyên và Môi trường đã ban hành công văn 1074/BTNMT-KSONMT [121] hướng dẫn kỹ thuật kiểm kê phát thải bụi và khí thải từ nguồn thải điểm, nguồn diện và nguồn di động trong đó cũng đã đưa ra chi tiết cách xác định hệ số phát thải và ước tính lượng phát thải.

Một số nghiên cứu tại Việt Nam đã đánh giá mức độ phát thải PCDD/Fs từ mẫu khí thải và tro bay phát sinh từ các quá trình công nghiệp khác nhau [107,108] hay từ nhà thép và lò nung xi măng [109]. Công thức đánh giá mức độ phát thải và tổng lượng phát thải hằng năm theo hướng dẫn của UNEP cũng được áp dụng trong nhiều nghiên cứu đối với PCDD/Fs từ mẫu khí thải các lò đốt rác sinh hoạt, lò đốt rác thải nguy hại và các nhà máy luyện kim loại màu thứ cấp điển hình tại Trung Quốc [122–125].

1.4.2. Phương pháp đánh giá rủi ro sức khỏe do PCDD/Fs trong môi trường

Theo Hướng dẫn đánh giá rủi ro sức khỏe con người từ các mối nguy hiểm về môi trường do Ủy ban thường trực về sức khỏe môi trường – Úc ban hành [126], quy trình đánh giá rủi ro sức khỏe do PCDD/Fs bao gồm các bước chính sau:

- Nhận diện nguy cơ: xác định các ảnh hưởng tiềm ẩn của PCDD/Fs đối với sức khỏe con người.
- Xác định liều lượng - đáp ứng: Đánh giá liều lượng - đáp ứng sử dụng thông tin định lượng và định tính về độc tính để ước tính mức độ nghiêm trọng hoặc tỷ lệ xảy ra các tác động xấu đến sức khỏe ở các liều lượng hoặc mức độ phơi nhiễm khác nhau. Mối quan hệ giữa mức độ phơi nhiễm PCDD/Fs và tác động đối với sức khỏe được đánh giá dựa trên giá trị hệ số độc tương đương (TEF), từ đó tính toán tổng độ độc tương đương (TEQ) của các hợp chất PCDD/Fs.
- Đánh giá phơi nhiễm: Bước này xác định lượng PCDD/Fs mà con người có thể tiếp xúc từ các nguồn khác nhau. Theo WHO, PCDD/Fs xâm nhập vào cơ thể con người qua ba con đường: tiêu hóa, hít phải và tiếp xúc với da [127].
- Đánh giá rủi ro: Giai đoạn cuối cùng kết hợp thông tin từ các bước trên để ước tính rủi ro đối với sức khỏe. Mức tiêu chuẩn như lượng hấp thụ hằng ngày có thể chấp nhận được (TDI) do WHO đề xuất thường được sử dụng để so sánh với mức phơi nhiễm thực tế. Theo WHO, khoảng 90% phơi nhiễm dioxin là qua thực phẩm, ít hơn 1% là qua tiếp xúc và khoảng 10% qua đường hô hấp đồng thời WHO đã thiết lập các giá trị TDI trong khoảng 1 đến 4 pgTEQ/kg/ngày [127]. Do đó, WHO khuyến nghị TDI từ đường hô hấp là 0,1–0,4 pgTEQ/kg/ngày. Mức độ phơi nhiễm PCDD/F của con người được ước tính bằng cách xem xét ba con đường khác nhau: ăn phải, tiếp xúc qua da và hít phải không khí. Các công thức tính toán và thông số được sử dụng để đánh giá mức độ phơi nhiễm, rủi ro không gây ung thư và gây ung thư từ ba con đường tiếp xúc trên được mô tả trong một số nghiên cứu trước đây [128–131]. Việc xác định đặc điểm của các rủi ro không gây ung thư liên quan đến việc tính toán thương số nguy cơ (HQ), được định nghĩa là tỷ lệ giữa mức độ phơi nhiễm dự đoán

và liều tham chiếu (RfD). Ngược lại, nguy cơ gây ung thư được ước tính bằng cách nhân mức độ phơi nhiễm dự đoán với hệ số độ dốc (SF) tương ứng. Để ước tính sự hấp thụ qua da, RfD qua da được tính bằng cách nhân RfD qua đường uống tương ứng với hệ số hấp thụ qua đường tiêu hóa, trong khi SF qua da được tính bằng cách chia hệ số qua đường uống tương ứng cho cùng hệ số hấp thụ qua đường tiêu hóa [132]. Đối với đường hô hấp, rủi ro được tính toán dựa trên phương pháp đo liều qua đường hít, dựa trên nồng độ phơi nhiễm (EC) [133].

Gần đây, một số nghiên cứu tại Việt Nam đã thực hiện đánh giá rủi ro sức khỏe của PCDD/Fs từ một số mẫu môi trường. Trong nghiên cứu của tác giả Phạm Thị Ngọc Mai và cộng sự, lượng hấp thụ hằng ngày, chỉ số nguy cơ đối với nguy cơ không gây ung thư và nguy cơ ung thư của PCDD/Fs trong mẫu tro từ các quy trình nhiệt đã được ước tính cho những người lao động tại các cơ sở được điều tra. Phương pháp tiếp cận tích hợp xem xét nhiều con đường tiếp xúc như nuốt phải, hít phải và tiếp xúc qua da với tro đã được áp dụng, với các yếu tố tiếp xúc mặc định chủ yếu được áp dụng theo hướng dẫn của US EPA [134] tương tự phương pháp đã đề cập trong các nghiên cứu tại Trung Quốc [129,135,136]. Các nghiên cứu gần đây đã đánh giá rủi ro hít phải PCDD/Fs từ không khí xung quanh tại một số khu vực tại Hà Nội và địa điểm khắc phục ô nhiễm tại Đà Nẵng [55,56] thông qua liều trung bình hằng ngày (ADD, pgTEQ/kg/ngày) qua đường hít phải, tương tự một số nghiên cứu khác tại Trung Quốc [137,138], Brazil [139]. Giá trị liều trung bình hằng ngày phụ thuộc vào hàm lượng TEQ của PCDD/Fs trong không khí xung quanh tính toán được, ngoài ra các giá trị tỷ lệ hít vào, thời gian tiếp xúc, tần suất tiếp xúc, thời gian tiếp xúc, trọng lượng cơ thể trung bình và thời gian trung bình được tham khảo từ US EPA [127].

❖ Kết quả nghiên cứu tổng quan cho thấy:

PCDD/Fs là các chất độc hại được giải phóng ra môi trường thông qua quá trình đốt cháy không hoàn toàn. Chúng tồn tại và phát tán rộng rãi trong nhiều môi trường khác nhau, tiềm ẩn nguy cơ gây ô nhiễm môi trường cũng như ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Quy trình phân tích các hợp chất PCDD/Fs thường rất phức tạp và tốn nhiều thời gian, chi phí phân tích tương đối cao. Vì vậy việc phát triển và tối ưu hóa quy trình xử lý mẫu trên cơ sở của các quy trình phân tích chuẩn, tập trung vào việc cải tiến các bước làm sạch mẫu là việc làm cần thiết để tiết kiệm chi phí phân tích đồng thời đảm bảo hiệu quả phân tích mẫu. Phương pháp sắc ký khí ghép nối khối phổ phân giải cao (HRGC-HRMS) được xem là phương pháp tiêu chuẩn trong phân tích các hợp chất PCDD/Fs với độ chọn lọc và độ nhạy cao, có khả năng phân tích lượng siêu vết dioxin trong các nền mẫu môi trường.

Ngoài nguồn tích lũy từ chiến tranh, dioxin còn được sinh ra từ các hoạt động sản xuất công nghiệp, đặc biệt cần quan tâm đến khu vực có các cơ sở sản xuất quy mô nhỏ và ngành tiểu thủ công nghiệp như ở các làng nghề. Hiện nay, trên thế giới cũng như ở Việt Nam có khá ít nghiên cứu về hàm lượng dioxin trong môi trường từ các làng nghề hay khu vực sản xuất nhỏ lẻ. Ở Việt Nam, các làng nghề chủ yếu tập trung ở các tỉnh miền Bắc trong đó Bắc Ninh là tỉnh có số lượng làng nghề truyền thống khá lớn, việc kiểm soát ô nhiễm các hợp chất hữu cơ khó phân hủy nói chung và dioxin tại khu vực này nói riêng chưa được thực hiện nghiêm ngặt, cơ sở dữ liệu còn hạn chế cũng chưa được cập nhật thường xuyên.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Luận án này nghiên cứu xây dựng và tối ưu quy trình phân tích 17 đồng loại PCDD/Fs độc bao gồm: 2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; OCDD; 2,3,7,8-TCDF; 1,2,3,7,8-PeCDF; 2,3,4,7,8-PeCDF; 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF và OCDF trong các nền mẫu môi trường (mẫu khí thải, mẫu không khí xung quanh và mẫu trầm tích). Các đồng loại này được lựa chọn trong luận án do mức độ phổ biến trong các nền mẫu môi trường, và đây cũng là các đồng loại độc được đưa ra trong các phương pháp tiêu chuẩn.

2.2. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

2.2.1. Hóa chất

Các hóa chất cần dùng trong quá trình nghiên cứu phải có độ tinh khiết dùng cho phân tích hoặc chuyên dùng cho sắc ký khí phân giải cao, bao gồm

- Chất khí: Khí mang Helium (He), độ tinh khiết 99,999%. Khí mang nitrogen (N₂) độ tinh khiết 99,99% dùng cho thiết bị chiết ASE và dùng cô đuổi dung môi (làm giàu mẫu)
- Dung môi: Acetone, dichloromethane (DCM), toluen, hexane, nonane (Merck, Đức)
- XAD-2: kích thước hạt trung bình 621 μm (Sigma-Aldrich, Mỹ)
- Cột làm sạch silica gel đa lớp (Supelco, Mỹ)
- Cột carbon hoạt tính (Supelco, Mỹ)
- Na₂SO₄: Merck, Đức (hoạt hóa ở 450°C trong 4h trước khi sử dụng)
- KOH: Merck, Đức (bảo quản trong tủ hút ẩm)
- H₂SO₄ 98%: Merck, Đức.
- AgNO₃: VWR, Bỉ (bảo quản trong tủ hút ẩm)
- Silica gel: Kích thước hạt 60-200 μm , VWR, Bỉ (bảo quản trong tủ hút ẩm)
- Than hoạt tính biến tính silica gel: Wako, Nhật Bản (bảo quản trong tủ hút ẩm)
- Các chất khác: Màng parafilm; phoi nhôm.

Các chất/vật liệu được sử dụng để nhồi cột làm sạch được chuẩn bị hoặc được điều chế như sau:

Bảng 2.1 Cách chuẩn bị các vật liệu nhồi cột làm sạch

STT	Chất cần chuẩn bị	Cách chuẩn bị
1	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ được rửa bằng hexane, nung ở 450°C trong 4 giờ, để trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng, bảo quản trong lọ thủy tinh sạch.
2	Silica gel	Nung ở 180°C trong 1h, làm nguội trong bình hút ẩm và bảo quản trong lọ thủy tinh sạch.
3	Silica gel biến tính 10% AgNO ₃ (10% AgNO ₃ + silica gel)	Chuẩn bị 100g hỗn hợp: <ul style="list-style-type: none"> - Cân 90 g silica gel đã được hoạt hóa vào bình thủy tinh sạch - Cân tiếp 10 g AgNO₃. - Đậy nắp bình, lắc bằng tay trong khoảng 5-10 phút. - Lắc trên máy lắc ngang 10 giờ.
4	Silica gel biến tính 44% H ₂ SO ₄ (44% H ₂ SO ₄ + silica gel)	Chuẩn bị 100 g hỗn hợp <ul style="list-style-type: none"> - Cân 56 g silica gel đã được hoạt hóa vào bình thủy tinh sạch - Chuyển từ từ 44 g acid sulfuric vào bình chứa silica gel. - Đậy nắp bình, lắc bằng tay trong khoảng 5-10 phút. - Lắc trên máy lắc ngang 10 giờ.
5	Silica gel biến tính 22% H ₂ SO ₄ (22% H ₂ SO ₄ + silica gel)	Chuẩn bị 100 g hỗn hợp <ul style="list-style-type: none"> - Cân 78 g silica gel đã được hoạt hóa vào bình thủy tinh sạch - Chuyển từ từ 22 g acid sulfuric vào bình chứa Silica gel. - Đậy nắp bình, lắc bằng tay trong khoảng 5-10 phút. - Lắc trên máy lắc ngang 10 giờ.
6	Silica gel biến tính 2% KOH (2% KOH+ silica gel)	Chuẩn bị 100 g hỗn hợp <ul style="list-style-type: none"> - Cân 98 g silica gel đã được hoạt hóa vào bình thủy tinh sạch - Chuyển 2 g KOH vào bình chứa silica gel. - Đậy nắp bình, lắc bằng tay trong khoảng 5-10 phút. - Lắc trên máy lắc ngang 10 giờ.

2.2.2. Các dung dịch chuẩn**Các dung dịch chuẩn gốc**

❖ Bộ chất chuẩn theo phương pháp 1613 – US EPA do hãng Cerilliant Corporation, Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Mỹ sản xuất (gọi tắt là hãng CIL):

- Các dung dịch chuẩn để xây dựng đường chuẩn (Calibration Solutions), kí hiệu: CS1 ÷ CS5; nồng độ: 0,5 – 2000 pg/μL;
- Dung dịch kiểm tra đường chuẩn (Calibration Verification Solution), kí hiệu: CS3Test; nồng độ: 10 – 100 pg/μL;
- Dung dịch chuẩn chuẩn bị cho các mẫu thêm chuẩn (Recision and Recovery Standard) là dung dịch gồm 17 chất chuẩn PCDD/Fs, ký hiệu: PAR; nồng độ: 400-4000 pg/μL, trong đó nồng độ các chất 2378-TCDD và 2378-TCDF là 400 pg/μL, nồng độ các chất OCDD và OCDF là 4000 pg/μL và nồng độ các chất còn lại là 2000 pg/μL.
- Dung dịch chuẩn đồng vị đánh dấu (Labeled Compound Standard, kí hiệu: LS) hay còn gọi là chuẩn đồng hành; nồng độ: 100-200 pg/μL.
- Dung dịch chuẩn xác định độ thu hồi (Internal Standard Spiking), kí hiệu: IS, hay còn gọi là nội chuẩn, nồng độ 200 pg/μL.

❖ Bộ chất chuẩn theo phương pháp 23A– US EPA do hãng Cerilliant Corporation, Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Mỹ sản xuất (gọi tắt là hãng CIL):

- Các dung dịch chuẩn để xây dựng đường chuẩn (Calibration Solutions), kí hiệu: M23_CS1 ÷ M23_CS5; nồng độ: 0,5 – 1000 pg/μL;
- Dung dịch kiểm tra đường chuẩn (Calibration Verification Solution), kí hiệu: M23_CS3; nồng độ: 5 –50 pg/μL;
- Dung dịch chuẩn chuẩn bị cho việc lấy mẫu để xác định độ thu hồi của quá trình lấy mẫu (Surrogate Standard Solution), kí hiệu M23_Sur, có nồng độ các chất 1000 pg/μL.
- Dung dịch chuẩn đồng vị đánh dấu (Internal Standard Solution), thường gọi là dung dịch chất đồng hành, kí hiệu: M23_Int; nồng độ: 1000-2000 pg/μL.
- Dung dịch chuẩn xác định độ thu hồi (Recovery Standard Solution), kí hiệu: M23_Re, thường gọi là chất nội chuẩn, nồng độ 500pg/μL.

Từ dung dịch chuẩn gốc, tiến hành pha loãng thành các dung dịch chuẩn làm việc tương ứng với loại chất chuẩn. Các dung dịch chuẩn làm việc được bảo quản lạnh. Nồng độ các đồng loại trong dung dịch chuẩn được trình bày trong bảng PL1.1 và bảng PL1.2 phụ lục 1.

Các dung dịch dùng để xây dựng đường chuẩn và chuẩn làm việc

Các dung dịch để xây dựng đường chuẩn và chuẩn làm việc được chuẩn bị từ

dung dịch chuẩn gốc bằng cách pha loãng theo các tỉ lệ nhất định. Các dung dịch này được chuẩn bị trong bình định mức, thể tích của các dung dịch thành phần được lấy chính xác bằng xy lanh sau đó định mức đến vạch bằng dung môi nonane. Các dung dịch chuẩn sau khi định mức được chuyển vào lọ thủy tinh tối màu và bảo quản lạnh ở nhiệt độ 0-4°C. Cách chuẩn bị các dung dịch để xây dựng đường chuẩn và chuẩn làm việc theo hướng dẫn ở bảng 2.2 và bảng 2.3.

Bảng 2.2 Chuẩn bị đường chuẩn và chuẩn làm việc (US EPA 1613)

Dung dịch xây dựng đường chuẩn							Mục đích sử dụng
Kí hiệu	Thể tích (µL)						
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	nonane	
M1613_CS1	10	-	-	-	-	990	Xây dựng đường chuẩn
M1613_CS2	-	10	-	-	-	990	
M1613_CS3	-	-	10	-	-	990	
M1613_CS4	-	-	-	10	-	990	
M1613_CS5	-	-	-	-	10	990	
Dung dịch chuẩn làm việc							Mục đích sử dụng
Kí hiệu	PAR	LS	IS	nonane			
PAR10	25	-	-	975	Chuẩn làm việc trung gian		
LS50	-	500	-	500			
IS50	-	-	250	750			
Kí hiệu	PAR10	LS50	IS50	nonane			
PAR1	100	-	-	900	Thêm chuẩn		
LS2	-	40	-	960	Đánh giá độ thu hồi		
IS10	-	-	200	800			

Từ dung dịch chuẩn PAR1 nồng độ 1-10 pg/µL, chuẩn bị dung dịch chuẩn PAR0,05 nồng độ 0,05-0,5 pg/µL: thêm 50 µL dung dịch chuẩn PAR2 vào lọ mẫu GC tối màu, thêm tiếp 950 µL nonane vào, đậy nắp và lắc trên máy vortex trong khoảng 2 phút, thu được dung dịch PAR0,05 sử dụng cho các thí nghiệm thêm chuẩn.

Bảng 2.3 Chuẩn bị đường chuẩn và chuẩn làm việc (US EPA 23)

Dung dịch để xây dựng đường chuẩn							Mục đích sử dụng
Kí hiệu	Thể tích (µL)						
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	nonane	
M23_CS1	10	-	-	-	-	990	Xây dựng đường chuẩn
M23_CS2	-	10	-	-	-	990	
M23_CS2	-	-	10	-	-	990	
M23_CS2	-	-	-	10	-	990	
M23_CS2	-	-	-	-	10	990	

Dung dịch chuẩn làm việc					
Kí hiệu	M23_Sur	M23_Int	M23_Re	Nonane	Mục đích sử dụng
M23_Sur100	100	-	-	900	Chuẩn làm việc trung gian
M23_Int100	-	100	-	900	
M23_Re50	-	-	200	800	
Kí hiệu	M23_Sur 100	M23_Int 100	M23_Re 50	Nonane	
M23_Sur2	20	-	-	980	Đánh giá hiệu suất quá trình lấy mẫu và phân tích
M23_Int2	-	20	-	980	
M23_Re10	-	-	200	800	

2.2.3. Dụng cụ và thiết bị

2.2.3.1. Dụng cụ

Các dụng cụ được sử dụng trong luận án bao gồm:

- Xy lanh: thể tích 10 μ L, 50 μ L, 100 μ L, 250 μ L, 500 μ L (Hamilton, Mỹ)
- Bình định mức: 1 mL, 2 mL, 5 mL (Nhật Bản)
- Ống nghiệm thủy tinh: 15 mL; vạch chia 0,1 mL (Đức)
- Màng lọc thạch anh (QFF): kích thước 203×254mm (Sibata, Nhật Bản)
- Màng lọc thủy tinh (GFF): đường kính 82,6 mm, màng lọc kích thước 2,2 μ m (Environmental Supply Company, Mỹ)
- Bọt polyurethane (PUF): Đường kính 90mm, chiều cao 50mm (Sibata, Nhật Bản)
- Ống cellulose đựng mẫu chiết của hệ chiết Soxhlet: đường kính trong 33mm, đường kính ngoài 36mm, chiều dài 80mm (Gerhardt, Đức)
- Cột thủy tinh có van khóa:
 - + Chiều dài cột 50 cm, đường kính trong 1,2cm, cổ nhám 29/32, Việt Nam
 - + Chiều dài cột 25cm, đường kính trong 1,2cm, cổ nhám 29/32, Việt Nam
- Lọ mẫu GC: lọ thủy tinh tối màu, thể tích 1,5 mL có chia vạch, ống thủy tinh chèn vào lọ mẫu GC 200 μ L có chân polyme (Agilent Technologies, USA)
- Bình cầu: cổ nhám 29/32. thể tích 100 mL, 250 mL, 500 mL (Đức)
- Ống đong: thể tích 25 mL, 100 mL
- Cốc thủy tinh: thể tích 100 mL, 250 mL
- Sàng rây phân tích cỡ hạt cỡ lỗ 2mm, đường kính 300mm (Trung Quốc)

- Bình đựng mẫu màu hồ phách, miệng rộng, thể tích 500 mL (Việt Nam)
- Các dụng cụ khác: Phễu thủy tinh, pipet pasteur, ...

Dụng cụ thủy tinh trước và sau khi sử dụng được rung siêu âm với nước xà phòng trong bể siêu âm 10 phút, tráng sạch bằng nước máy, tráng nước cất, để khô tự nhiên hoặc sấy ở 80°C, trước khi sử dụng tráng 3 lần bằng acetone và hexane.

2.2.3.2. Thiết bị

Các thiết bị được sử dụng trong luận án bao gồm:

- Hệ thống sắc ký khí ghép nối khối phổ phân giải cao HRGC-HRMS: DFS (Thermo Scientific, Mỹ) bao gồm:
 - + Bộ phận sắc ký: GC TRACE 1310
 - + Bộ phận bơm mẫu tự động: TriPlus RSH Autosampler
 - + Phần khối phổ: DFS Mass Spectrometer
 - + Cột tách: TG-Dioxin, Thermo Scientific, Mỹ với các thông số: chiều dài cột 60 m; đường kính trong 0,25 mm; chiều dày lớp phim pha tĩnh 0,25 μ m. Nhiệt độ tối đa: 340°C
- Hệ thống sắc ký khí ghép khối phổ ba tứ cực GC-MS/MS TSQ 9000 (Thermo Fisher Scientific, USA) bao gồm: sắc ký khí Ultra Trace GC 1310 và detector khối phổ ba tứ cực TSQ 9000
- Máy lắc vortex: VX – 200, tốc độ rung tối đa 3400 vòng/phút (Labnet International, USA)
- Bộ chiết Soxhlet: bao gồm bếp điện 6 vị trí, 6 ống chiết thủy tinh thể tích 300 mL, 6 sinh hàn và bộ làm lạnh (Gerhardt, Đức)
- Hệ chiết gia tốc dung môi ASE 350: Hệ chiết 24 vị trí (Thermo Scientific, Mỹ)
- Thiết bị cô quay chân không R300 (Buchi, Thụy Sĩ)
- Máy lắc ngang: GFL 3016 (Đức)
- Bể rung siêu âm: Elmasonic S100 (GmbH&Co.KG, Đức)
- Tủ sấy: OFA-170-8 (Esco, Singapore)
- Lò nung: B180, khoảng nhiệt độ 30-3000°C (Nabertherm, Đức)
- Máy nghiền mẫu (IKA, Malaysia)
- Tủ hút ẩm: Khoảng độ ẩm 30% -55% (Eureka, Đài Loan)
- Cân phân tích: Pioneer®, độ đọc 0,001g (Ohaus, USA).

2.3. Phương pháp lấy mẫu, bảo quản mẫu và thông tin mẫu

2.3.1. Mẫu trắng

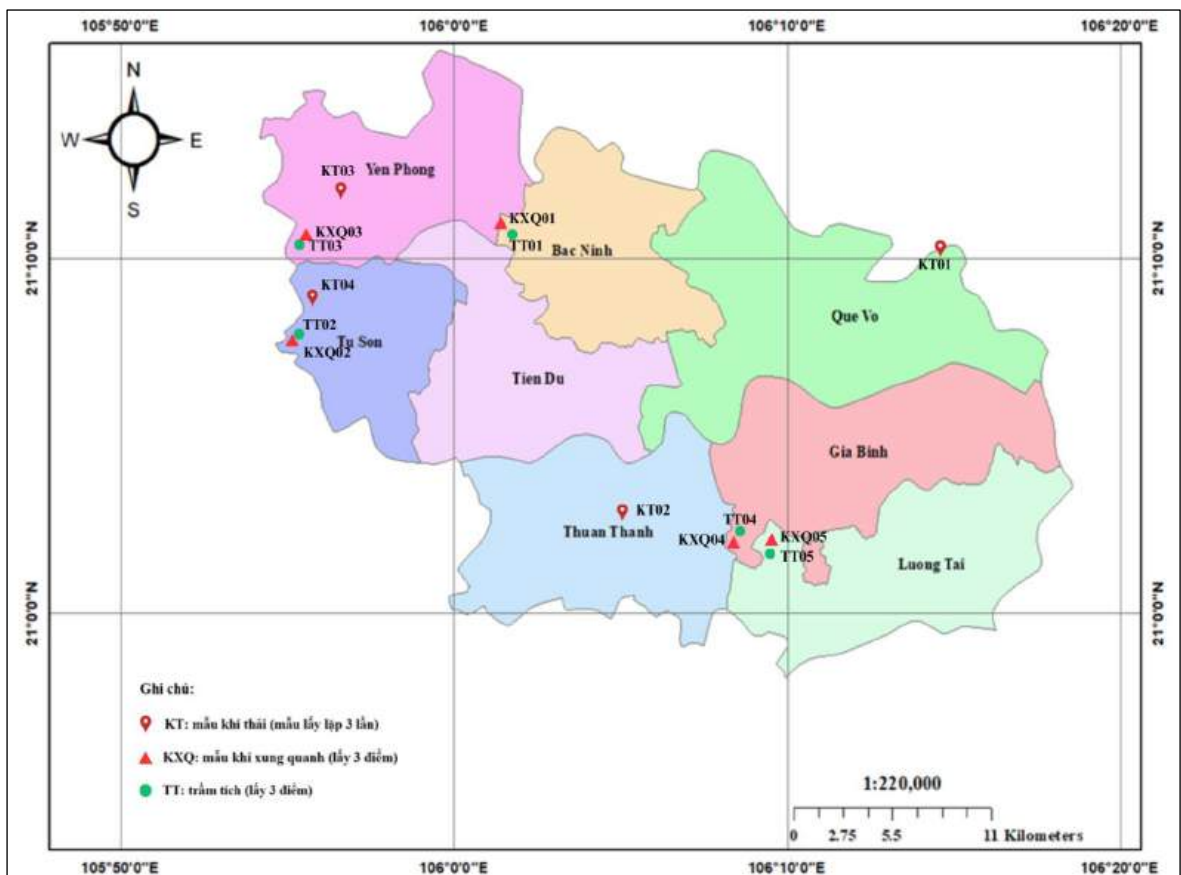
Các mẫu trắng đối với từng nền mẫu được sử dụng trong quá trình thực hiện các thí nghiệm khảo sát trong luận án được chuẩn bị như sau:

- Mẫu trắng nền mẫu khí thải được chuẩn bị bằng vật liệu XAD-2 và GFF sạch
- Mẫu trắng nền mẫu không khí xung quanh được chuẩn bị bằng PUF và QFF sạch
- Mẫu trắng nền mẫu trầm tích được chuẩn bị bằng vật liệu Na_2SO_4 đã được hoạt hóa trước khi sử dụng.

2.3.2. Mẫu thực

2.3.2.1. Lựa chọn vị trí lấy mẫu và thông tin mẫu

Trong phạm vi luận án này, các mẫu môi trường được thu thập tại 5 làng nghề tại tỉnh Bắc Ninh trong đó bao gồm 15 mẫu không khí xung quanh, 15 mẫu trầm tích (các mẫu lấy tại 3 địa điểm khác nhau của một làng nghề) trong thời gian tháng 7 đến tháng 8 năm 2022. Các địa điểm lấy mẫu khí thải, không khí xung quanh và trầm tích trong luận án được thể hiện trong hình 2.1 dưới đây.



Hình 2.1 Các vị trí lấy mẫu khí thải, không khí xung quanh và trầm tích tại Bắc Ninh

PCDD/Fs được biết đến là sản phẩm phụ của quá trình đốt cháy không hoàn toàn trong các hoạt động công nghiệp như tái chế kim loại, công nghiệp giấy và bột giấy, và đốt chất thải [140]. Trong khi đó, đa số các làng nghề tại Bắc Ninh đều tồn tại từ lâu đời, có quy mô sản xuất nhỏ lẻ, dây chuyền công nghệ mang tính thủ công, công nghệ xử lý chất thải lạc hậu hoặc chưa đầu tư hệ thống xử lý. Do đó, các địa điểm lấy mẫu tập trung tại các khu vực làng nghề có hoạt động sản xuất có nguy cơ phát sinh PCDD/Fs là làng nghề tái chế giấy (TT01-KXQ01), làng nghề tái chế thép (TT02-KXQ02), làng nghề tái chế nhôm (TT03-KXQ03), hai làng nghề đúc đồng (TT04-KXQ04 và TT05-KXQ05).

Các mẫu được dán nhãn và ký hiệu rõ ràng để phân biệt loại mẫu và vị trí lấy mẫu khác nhau. Thông tin về các địa điểm lấy mẫu không khí xung quanh, mẫu trầm tích được đưa ra trong bảng 2.4 và được bổ sung chi tiết ở phụ lục 2.

Bảng 2.4 Thông tin các mẫu không khí xung quanh và trầm tích thu thập tại Bắc Ninh

STT	Địa điểm lấy mẫu	Loại hình sản xuất	Kí hiệu mẫu không khí xung quanh	Kí hiệu mẫu trầm tích
1	Làng nghề tái sản xuất giấy, TP Bắc Ninh	Sản xuất và tái chế giấy Sử dụng giấy vụn và nguyên liệu tái chế sản xuất giấy vàng mã, giấy bao bì, giấy kraft và các loại giấy tái chế khác	KXQ01 (n=3)	TT01 (n=3)
2	Làng nghề tái chế thép, thị xã Từ Sơn	Sản xuất, gia công và tái chế thép phế liệu	KXQ02 (n=3)	TT02 (n=3)
3	Làng nghề tái chế nhôm, huyện Yên Phong	Tái chế phế liệu nhôm và sản xuất các sản phẩm nhôm	KXQ03 (n=3)	TT03 (n=3)
4	Làng nghề đúc đồng 1, huyện Gia Bình	Sản xuất và tái chế đồng, đúc các sản phẩm đồng	KXQ04 (n=3)	TT04 (n=3)
5	Làng nghề đúc đồng 2, huyện Lương Tài	Sản xuất và tái chế đồng, đúc các sản phẩm đồng	KXQ05 (n=3)	TT05 (n=3)

Các quá trình đốt cháy trong các lò đốt được cho là nguồn phát thải dioxin chính vào môi trường. Mức độ phát thải dioxin bị ảnh hưởng bởi yếu tố chính là điều kiện vận hành và hệ thống xử lý. Do đặc điểm của các lò đốt tại các cơ sở sản xuất

tại làng nghề là các lò đốt thủ công quy mô nhỏ, không đủ điều kiện để tiến hành lấy mẫu, vì vậy 12 mẫu khí thải đã được thu thập tại 4 lò đốt rác (trong đó có 2 lò đốt rác sinh hoạt và 2 lò đốt rác thải công nghiệp) tại tỉnh Bắc Ninh nhưng không nằm trong phạm vi các làng nghề thu thập mẫu không khí xung quanh, trầm tích. Thông tin cụ thể về các địa điểm lấy mẫu khí thải và các thông số của lò đốt được liệt kê cụ thể trong bảng 2.5 dưới đây.

Bảng 2.5 Thông tin các mẫu khí thải thu thập tại Bắc Ninh

STT	Địa điểm lấy mẫu	Loại lò đốt	Kí hiệu mẫu	Công suất (tấn/h)	Thời gian vận hành (h/năm)	Lưu lượng (Nm ³ /h)
1	Huyện Quế Võ	Lò đốt chất thải công nghiệp số 1	KT01 (n=3)	0,3	7200	27340
2	Thị xã Thuận Thành	Lò đốt chất thải công nghiệp số 2	KT02 (n=3)	1	7200	7780
3	Huyện Yên Phong	Lò đốt chất thải rắn sinh hoạt số 1	KT03 (n=3)	0,83	7200	11080
4	Thành phố Từ Sơn	Lò đốt chất thải rắn sinh hoạt số 2	KT04 (n=3)	0,67	7200	21460

2.3.2.2. Kỹ thuật lấy mẫu

Mẫu không khí xung quanh: thu thập tại các vị trí đầu, giữa và cuối làng nghề bằng thiết bị lấy mẫu không khí thể tích lớn (HV-RW, Sibata, Nhật Bản) trong thời gian liên tục 12 giờ, đảm bảo thu được tối thiểu 350 m³. Mỗi mẫu không khí xung quanh bao gồm ống polyurethane (chứa các chất phân tích trong pha khí) và màng lọc thạch anh (chứa chất phân tích trong pha hạt). Sau khi lấy, mẫu được vận chuyển và bảo quản ở nhiệt độ <math><4^{\circ}\text{C}</math> cho đến khi nhận được tại phòng thí nghiệm, sau đó mẫu được bảo quản ở nhiệt độ 0-4°C cho đến khi phân tích. Việc chiết phải được thực hiện trong vòng bảy ngày kể từ ngày lấy mẫu và trong vòng 40 ngày kể từ khi chiết mẫu cần thực hiện phân tích mẫu. Các điều kiện lấy mẫu, bảo quản và phân tích mẫu đảm bảo theo hướng dẫn của phương pháp tiêu chuẩn US EPA TO-9A [141].

Mẫu trầm tích được thu thập tại các ao, kênh/mương dẫn nước tại đầu, cuối, giữa làng tương ứng với các vị trí thu thập mẫu không khí xung quanh. Quy trình lấy mẫu theo hướng dẫn của TCVN 6663 -13:2015 - Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 13: Hướng dẫn lấy mẫu bùn. Theo đó, gầu (gầu Ekman, 3-196-B12, Wildco, Mỹ) được đưa xuống khu vực lấy mẫu sau đó thả thanh trượt khiến đóng miệng gầu đồng thời lấy và giữ mẫu trầm tích trong gầu, kéo gầu lên và chuyển mẫu vào xô chứa mẫu đã chuẩn bị sẵn. Sau đó, mẫu được chuyển vào chai đựng mẫu, miệng rộng, thủy tinh

màu hồ phách và bảo quản ở nhiệt độ 0-4°C từ khi lấy mẫu cho đến khi nhận về phòng thí nghiệm. Mẫu ướt sau đó được sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ thấp (khoảng 40-50°C) và loại bỏ tạp chất như đá, các mảnh thủy tinh, rễ thực vật ... ra khỏi mẫu sau đó rây qua rây có cỡ lỗ 2 mm. Cuối cùng, mẫu được nghiền mịn, đồng nhất bằng máy nghiền mẫu và được bảo quản ở nhiệt độ từ 0-4°C cho đến khi phân tích.

Mẫu khí thải được thu thập tại vị trí ống khói của hệ thống xử lý khí thải phát sinh trực tiếp từ các lò đốt chất thải khi có hoạt động đốt rác thải trong ba ngày liên tiếp (n=3). Vị trí lấy mẫu phải đảm bảo các yêu cầu về khu vực thao tác (sàn thao tác), kích thước và vị trí cổng lấy mẫu nằm trên đoạn 20% về phía ngược dòng khí thải hoặc 80% về phía xuôi dòng khí thải. Mỗi mẫu khí thải bao gồm giấy lọc (GFF), vật liệu hấp phụ XAD-2 và dung môi tráng rửa (acetone và dichloromethane) theo hướng dẫn của phương pháp tiêu chuẩn US EPA 23.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Nghiên cứu phương pháp phân tích PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS

2.4.1.1. Điều kiện phân tích PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS

Điều kiện phân tích 17 đồng loại PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS được tối ưu tại phòng thí nghiệm và áp dụng trong một số nghiên cứu [142][143] đưa ra trong bảng 2.6 dưới đây.

Bảng 2.6 Điều kiện phân tích PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS

TT	Điều kiện	Thông số
Sắc ký khí		
1	Cột tách	TG-Dioxin, kích thước 60m×0,25mm×0,25µm
2	Chế độ bơm	Không chia dòng
3	Thể tích bơm	2 µL
4	Thời gian bơm	1 phút
5	Nhiệt độ cổng bơm mẫu	280°C
6	Khí mang	He, độ tinh khiết 99,999%
7	Lưu lượng dòng khí mang	1,3 mL/phút
8	Chương trình nhiệt độ của lò cột	140°C (giữ 2 phút), tăng đến 228°C (40°C/phút), sau đó tăng đến 290°C (1,6°C/phút) và tăng 5°C/phút cho đến 315°C (giữ 9 phút). Thời gian phân tích 56,95 phút
Khối phổ		
9	Nhiệt độ nguồn ion	250°C
10	Nhiệt độ interface	290°C
11	Thời gian cắt dung môi	19 phút
12	Thể ion hóa	43 eV
13	Cường độ dòng nguồn	0,3 – 0,9 mA

14	Chế độ quan sát	Quan sát chọn lọc ion - SIM
----	-----------------	-----------------------------

Thông tin các mảnh ion định lượng các đồng loại PCDD/Fs cùng các chất chuẩn đồng hành, chất nội chuẩn trên HRGC-HRMS được liệt kê trong bảng 2.7.

Bảng 2.7 Mảnh ion định lượng của PCDD/Fs và các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trên HRGC-HRMS

STT	Chất	Ion định lượng			
		m/z1	Loại	m/z2	Loại
1	2,3,7,8-TCDD	319,8965	M	321,8936	M+2
2	2,3,7,8-TCDF	303,9016	M	305,8987	M+2
3	1,2,3,7,8-PeCDD	355,8546	M+2	355,8546	M+2
4	1,2,3,7,8-PeCDF	339,8597	M+2	341,8568	M+4
5	2,3,4,7,8-PeCDF	339,8597	M+2	341,8568	M+4
6	1,2,3,4,7,8-HxCDD	389,8157	M+2	391,8127	M+4
7	1,2,3,6,7,8-HxCDD	389,8157	M+2	391,8127	M+4
8	1,2,3,7,8,9-HxCDD	389,8157	M+2	391,8127	M+4
9	1,2,3,4,7,8-HxCDF	373,8207	M+2	375,8178	M+4
10	1,2,3,6,7,8-HxCDF	373,8207	M+2	375,8178	M+4
11	1,2,3,7,8,9-HxCDF	373,8207	M+2	375,8178	M+4
12	2,3,4,6,7,8-HxCDF	373,8207	M+2	375,8178	M+4
13	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	423,7767	M+2	425,7737	M+4
14	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	407,7818	M+2	409,7788	M+4
15	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	407,7818	M+2	409,7788	M+4
16	OCDD	457,7377	M+2	459,7348	M+4
17	OCDF	441,7428	M+2	443,7398	M+4
18	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	331,9368	M	333,9339	M+2
19	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	315,9419	M	317,9389	M+2
20	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	367,8949	M+2	367,8949	M+2
21	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	351,9000	M+2	353,8970	M+4
22	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	351,9000	M+2	353,8970	M+4
23	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	401,8559	M+2	403,8530	M+4
24	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	401,8559	M+2	403,8530	M+4
25	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	385,8610	M+2	387,8580	M+4
26	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	385,8610	M+2	387,8580	M+4
27	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	385,8610	M+2	387,8580	M+4
28	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	385,8610	M+2	387,8580	M+4
29	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	435,8169	M+2	437,8140	M+4
30	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	419,8220	M+2	421,8191	M+4
31	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	419,8220	M+2	421,8191	M+4
32	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	469,7780	M+2	471,7750	M+4
33	$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD	327,8847	M	-	-
34	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD	331,9368	M	333,9339	M+2

35	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	401,8559	M+2	403,8530	M+4
----	--	----------	-----	----------	-----

2.4.1.2. Xây dựng đường chuẩn, xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

Trong luận án này, đường chuẩn của PCDD/Fs được xây dựng theo phương pháp nội chuẩn bao gồm 2 đường chuẩn dựa trên hai phương pháp tiêu chuẩn US EPA 23 (đối với nền mẫu khí thải) và US EPA 1613 (đối với nền mẫu không khí xung quanh và mẫu trầm tích).

- Đối với mẫu khí thải: đường chuẩn bao gồm 5 điểm, nồng độ các chất phân tích nằm trong khoảng từ 0,05-200 pg/μL, nồng độ các chất chuẩn đồng hành và nội chuẩn là 10 pg/μL (riêng nồng độ của ¹³C₁₂-OCDD là 20 pg/μL)
- Đối với các nền mẫu không khí xung quanh, trầm tích: đường chuẩn bao gồm 5 điểm, nồng độ các chất phân tích nằm trong khoảng từ 0,05-100 pg/μL, nồng độ các chất chuẩn lấy mẫu nằm trong khoảng 0,05 - 50 pg/μL, nồng độ các chất chuẩn đồng hành và nội chuẩn là 10 pg/μL (riêng nồng độ của ¹³C₁₂-OCDD là 20 pg/μL).

Giới hạn phát hiện của thiết bị (LOD) và giới hạn định lượng của thiết bị (LOQ) được xác định từ độ lệch chuẩn từ 5 lần bơm phân tích điểm thấp nhất của đường chuẩn (SD) và hệ số góc của đường chuẩn (a) [144] theo công thức sau:

$$LOD = \frac{3,3 \times SD}{a} \quad (2.1)$$

$$LOQ = \frac{10 \times SD}{a} \quad (2.2)$$

2.4.1.3. Nghiên cứu so sánh phân tích PCDD/Fs bằng thiết bị HRGC-HRMS với GC-MS/MS

Điều kiện phân tích PCDD/Fs bằng thiết bị sắc ký khí khối phổ phân giải cao (HRGC-HRMS) được đưa ra trong mục 2.4.1.1. Đồng thời, các thông số phân tích trên thiết bị GC-MS/MS đối với các chất PCDD/Fs cũng đã được nghiên cứu và đưa ra trong bảng 2.8 dưới đây.

Bảng 2.8 Điều kiện phân tích PCDD/Fs trên thiết bị GC-MS/MS

TT	Điều kiện	Thông số
Sắc ký khí		
1	Cột tách	TG-Dioxin, kích thước 60m×0,25mm×0,25μm
2	Chế độ bơm	Không chia dòng
3	Thể tích bơm	2 μL
4	Thời gian bơm	2 phút
5	Nhiệt độ cổng bơm mẫu	290°C
6	Khí mang	He, độ tinh khiết 99,999%
7	Lưu lượng khí mang	1,2 mL/phút

8	Chương trình nhiệt độ của lò cột	140°C (giữ 2 phút), tăng đến 228°C (40°C/phút), tăng đến 290°C (1,6°C/phút), giữ 2 phút và tăng 5°C/phút cho đến 315°C (giữ 15 phút). Tổng thời gian 64,95 phút					
Khối phổ							
9	Nhiệt độ nguồn ion	250°C					
10	Nhiệt độ interface	290°C					
11	Thời gian cắt dung môi	19 phút					
12	Cường độ dòng nguồn	0,3 – 0,9 mA					
13	Chế độ quan sát	Quan sát phản ứng chọn lọc - SRM					
14	Chất	Ion định lượng		Ion đối chứng		CE (eV)	
		<i>Ion tiên chất</i>	<i>Ion con</i>	<i>Ion tiên chất</i>	<i>Ion con</i>		
		2,3,7,8-TCDD	319,9	256,9	321,9	257,9	18
		2,3,7,8-TCDF	303,9	240,9	305,9	242,9	26
		1,2,3,7,8-PeCDD	353,8	290,8	355,8	292,8	18
		1,2,3,7,8-PeCDF	337,9	274,9	339,9	276,9	24
		2,3,4,7,8-PeCDF	337,9	274,9	339,9	276,9	24
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	387,8	324,8	389,8	326,8	18
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	387,8	324,8	389,8	326,8	18
		1,2,3,7,8,9-HxCDD	387,8	324,8	389,8	326,8	18
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	371,8	308,9	373,8	310,9	28
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	371,8	308,9	373,8	310,9	28
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	371,8	308,9	373,8	310,9	28
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	371,8	308,9	373,8	310,9	28
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	423,8	360,8	425,8	362,8	20
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	407,8	344,8	409,8	346,8	28
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	407,8	344,8	409,8	346,8	28
		OCDD	457,7	394,8	459,7	396,8	16
		OCDF	441,8	378,8	443,8	380,8	26
		¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	331,9	267,9	333,9	269,9	18
		¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	315,9	251,9	317,9	253,9	26
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	365,9	301,9	367,9	303,9	18
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	349,9	285,9	351,9	287,9	24
		¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	349,9	285,9	351,9	287,9	24
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	399,9	335,8	401,8	337,8	18
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	399,9	335,8	401,8	337,8	18
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	383,9	319,9	385,9	321,9	28
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	383,9	319,9	385,9	321,9	28
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	383,9	319,9	385,9	321,9	28	
	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	383,9	319,9	385,9	321,9	28	
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	435,8	371,9	437,8	373,9	20	
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	419,8	355,9	421,8	357,9	28	
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	419,8	355,9	421,8	357,9	28	
	¹³ C ₁₂ -OCDD	469,8	405,8	471,8	407,8	16	
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	331,9	267,9	333,9	269,9	18	

¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	399,9	335,8	401,8	337,8	18
--	-------	-------	-------	-------	----

Các thông số độ tuyến tính, tính chọn lọc, độ nhạy, LOD và LOQ đã được nghiên cứu để so sánh giữa HRGC-HRMS với GC-QqQ (MS/MS) và chọn ra thiết bị phân tích phù hợp với các yêu cầu của phương pháp tiêu chuẩn và đạt hiệu quả cao đối với các hợp chất PCDD/Fs.

Đường chuẩn được tạo ra bằng phân tích hồi quy tuyến tính bình phương nhỏ nhất từ các dung dịch chuẩn để xây dựng đường chuẩn (MCS1-MCS5) bao gồm các đồng loại PCDD/Fs đánh dấu đồng vị ¹³C₁₂, các chất phân tích và chất nội chuẩn.

Hệ số đáp ứng tương đối (RRF) là phản ứng của khối phổ đối với một lượng chất phân tích đã biết so với một lượng chuẩn được đánh dấu đồng vị đã biết và được xác định theo hướng dẫn của phương pháp tiêu chuẩn US EPA 1613 như sau:

$$RRF = \frac{A_{NS} \times C_{IS}}{A_{IS} \times C_{NS}} \quad (2.3)$$

Trong đó: A_{IS} và C_{IS} lần lượt là diện tích pic và nồng độ của chất nội chuẩn;

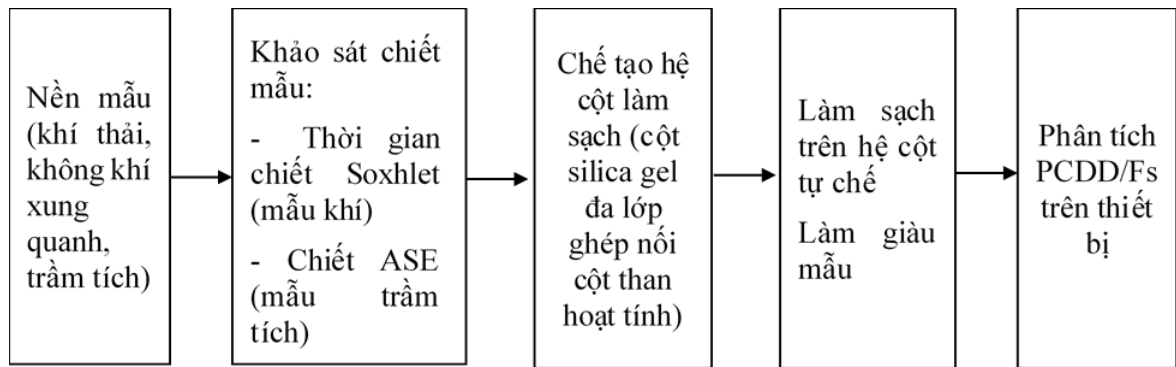
A_{NS} và C_{NS} lần lượt là diện tích pic và nồng độ của chất phân tích

Hệ số đáp ứng tương đối trung bình (RRF_{tb}) của mỗi chất phân tích được tính bằng cách lấy trung bình các RRF của chất đó tại các điểm chuẩn của đường chuẩn. Như vậy, khi đường chuẩn có 5 điểm chuẩn tương ứng MCS1-MCS5, mỗi chất phân tích sẽ có 5 giá trị RRF, sau đó tính toán giá trị RRF_{tb} của chất này và sử dụng giá trị RRF_{tb} này để xác định hàm lượng chất phân tích trong mẫu. Độ lệch chuẩn tương đối (RSD) cho hệ số phản ứng tương đối trung bình của từ mỗi chất phân tích nếu đáp ứng <20% thì có thể sử dụng giá trị RRF_{tb} cho hợp chất đó.

2.4.2. Nghiên cứu quy trình xử lý mẫu

Tham khảo các phương pháp xử lý mẫu tiêu chuẩn phân tích PCDD/Fs trong các nền mẫu khí và trầm tích [120,124,125], quy trình xử lý mẫu bao gồm 3 bước chính là chuẩn bị mẫu, chiết mẫu và làm sạch dịch chiết. Trong phạm vi luận án này, quy trình phân tích PCDD/Fs trong các nền mẫu đại diện cho nền mẫu khí (khí thải, không khí xung quanh), mẫu rắn (mẫu trầm tích) đã được nghiên cứu và tối ưu dựa trên nguyên tắc của các phương pháp tiêu chuẩn đồng thời có sự thay đổi, cải tiến phù hợp với điều kiện phân tích trong phòng thí nghiệm. Sự khác biệt chính giữa quy trình phân tích của 3 nền mẫu này là ở bước chuẩn bị mẫu và chiết mẫu, trong khi đó

các bước của quá trình làm sạch sẽ được tối ưu đối với nền mẫu môi trường nói chung. Các bước khảo sát tối ưu quy trình xử lý mẫu được đưa ra trong hình 2.2.



Hình 2.2 Các bước tối ưu quy trình xử lý mẫu

- Chiết mẫu: Các nền mẫu khí thải (XAD-2 và GFF) và không khí xung quanh (PUF + QFF) thường là những nền mẫu phức tạp, có lượng mẫu khá lớn vì vậy cần phương pháp chiết thích hợp với dụng cụ chiết thể tích lớn cũng như thời gian chiết đủ lâu và lượng dung môi chiết phù hợp để chiết tách hoàn toàn chất phân tích ra khỏi nền mẫu. Phương pháp chiết phù hợp đối với hai nền mẫu này là phương pháp chiết Soxhlet với ống chiết dung tích lớn (300 mL) còn phương pháp ASE không được sử dụng để chiết các nền mẫu này do ống chiết mẫu nhỏ (33 mL). Đối với nền mẫu trầm tích, phương pháp ASE được nghiên cứu để đánh giá khả năng chiết tách PCDD/Fs so với phương pháp chiết Soxhlet.

- Làm sạch mẫu: Các hệ thống làm sạch mẫu tự động và các loại cột thương mại đã được nghiên cứu và sử dụng trước đây có nhược điểm so với điều kiện các phòng thí nghiệm ở Việt Nam là chi phí cao, tính chủ động trong phân tích bị hạn chế do cần nhiều thời gian đặt hàng các loại cột này. Do đó, trong luận án này, hệ cột làm sạch tự chế được xây dựng, tối ưu dựa trên cơ sở hệ cột thương mại và áp dụng trong quy trình phân tích PCDD/Fs đối với các nền mẫu môi trường trong phạm vi phòng thí nghiệm nhằm đảm bảo hiệu quả phân tích cũng như giảm thiểu đáng kể chi phí phân tích.

- Làm giàu mẫu: Sau bước làm sạch, dung dịch mẫu thường có thể tích lớn nên cần làm giàu mẫu để nâng cao hiệu quả phân tích. Nguyên tắc của phương pháp này là cô quay chân không mẫu thể tích lớn về thể tích nhỏ 1-2 mL sau đó dùng khí N₂ để làm bay hơi hết dung môi trong mẫu. Cuối cùng, mẫu được thêm dung dịch chất nội chuẩn trước khi bơm phân tích trên thiết bị.

2.4.2.1. Nghiên cứu tối ưu quá trình chiết mẫu

a. Khảo sát thời gian chiết mẫu Soxhlet đối với mẫu khí

Phương pháp chiết Soxhlet là phương pháp chiết cô điển, áp dụng cho hầu hết các nền mẫu môi trường (khí thải, không khí xung quanh, đất, bùn, trầm tích, chất thải rắn), được ưu tiên sử dụng trong các phương pháp tiêu chuẩn [124,120] và có khả năng chiết tối ưu nhất do mẫu được tiếp xúc liên tục với lượng lớn dung môi ở nhiệt độ cao trong một thời gian khá dài. Do đó, thí nghiệm khảo sát quá trình chiết mẫu khí sẽ được thực hiện bằng phương pháp chiết Soxhlet.

Trong quá trình chiết Soxhlet, điều quan trọng là phải tối ưu hóa các thông số khác nhau, bao gồm dung môi chiết được sử dụng, thời gian tĩnh để đạt được hiệu suất chiết cao. Toluene là dung môi phổ biến được sử dụng trong các quá trình chiết dioxin ra khỏi nền mẫu môi trường bằng phương pháp chiết Soxhlet, tuy nhiên đây được coi là dung môi độc hại và gây ra rủi ro đáng kể cho sức khỏe khi tiếp xúc lâu dài. DCM và hexane là các dung môi ít gây độc hơn toluene, an toàn hơn trong điều kiện phòng thí nghiệm được kiểm soát. Hơn nữa hỗn hợp hexane : DCM có điểm sôi thấp hơn so với toluene giúp giảm thời gian chiết mẫu, mức tiêu thụ năng lượng và tiết kiệm chi phí hơn. Vì vậy, dung môi được lựa chọn đối với phương pháp chiết Soxhlet là hỗn hợp dung môi hexane: DCM (4:1, v/v). Sau khi chọn được dung môi chiết, yếu tố thời gian chiết mẫu được tiến hành khảo sát để đảm bảo hiệu quả chiết mẫu tối ưu nhất.

Quy trình chiết Soxhlet đối với nền mẫu môi trường nhằm tối ưu thời gian chiết mẫu được thử nghiệm như sau: Chuẩn bị 5 mẫu trắng bao gồm XAD-2 và GFF (kí hiệu mẫu E1, E2, E3, E4, E5), sau đó các mẫu được thêm 50 μL dung dịch chuẩn đánh dấu đồng vị LS2 nồng độ 2-4 $\text{pg}/\mu\text{L}$ và lần lượt chuyển vào các ống cellulose của bộ chiết Soxhlet. Sau đó, mẫu được chiết với 300 mL hỗn hợp hexane: DCM (4:1) với thời gian chiết lần lượt là 10 giờ, 12 giờ, 16 giờ, 18 giờ và 20 giờ tương ứng với các mẫu E1, E2, E3, E4, E5. Các dung dịch chiết được cô quay chân không về thể tích nhỏ khoảng 1 mL, chuyển vào ống nghiệm và thổi khô dưới dòng khí N_2 , thêm 10 μL dung dịch nội chuẩn IS10 nồng độ 10 $\text{pg}/\mu\text{L}$, sau đó phân tích trên thiết bị.

b. Khảo sát phương pháp chiết đối với mẫu trầm tích

Ngoài phương pháp chiết Soxhlet truyền thống, phương pháp chiết ASE được ứng dụng trong quy trình chiết PCDD/Fs trong nền mẫu trầm tích [126–128]. Dựa trên điều kiện cũng như thiết bị sẵn có tại phòng thí nghiệm, quy trình chiết mẫu trầm tích bằng phương pháp ASE đã được khảo sát và cải tiến nhằm tiết kiệm dung môi hóa chất cũng như thời gian phân tích mẫu.

Tiến hành khảo sát đối với nền mẫu trầm tích, trong đó 5g mẫu trầm tích được thêm chất chuẩn đồng hành LS2 với nồng độ 100 pg/mẫu và chiết bằng cả hai phương pháp bằng chiết Soxhlet và phương pháp ASE, mỗi phương pháp chiết 3 mẫu lặp lại. Các điều kiện và quy trình chiết mẫu tro bay và trầm tích bằng phương pháp ASE được tham khảo theo quy trình của nhà sản xuất [149] và đưa ra trong bảng 2.9. Mẫu sau khi chiết được làm sạch trên cột silica gel đa lớp và cột than hoạt tính, thêm nội chuẩn để định mức về thể tích 10 μ L trước khi bơm trên thiết bị.

Bảng 2.9 Điều kiện chiết mẫu trầm tích bằng phương pháp Soxhlet và ASE

Điều kiện chiết	Chiết Soxhlet	Chiết ASE
Dung môi	300 mL hỗn hợp Hex:DCM (4:1, v/v)	Toluen, 30 mL
Thời gian chiết	16-24 giờ	Tổng thời gian là 22 phút với 2 chu kỳ chiết (1 chu kỳ bao gồm gia nhiệt 5 phút, giữ 5 phút)
Nhiệt độ	<111°C	150°C
Áp suất	Không khí	1500 psi

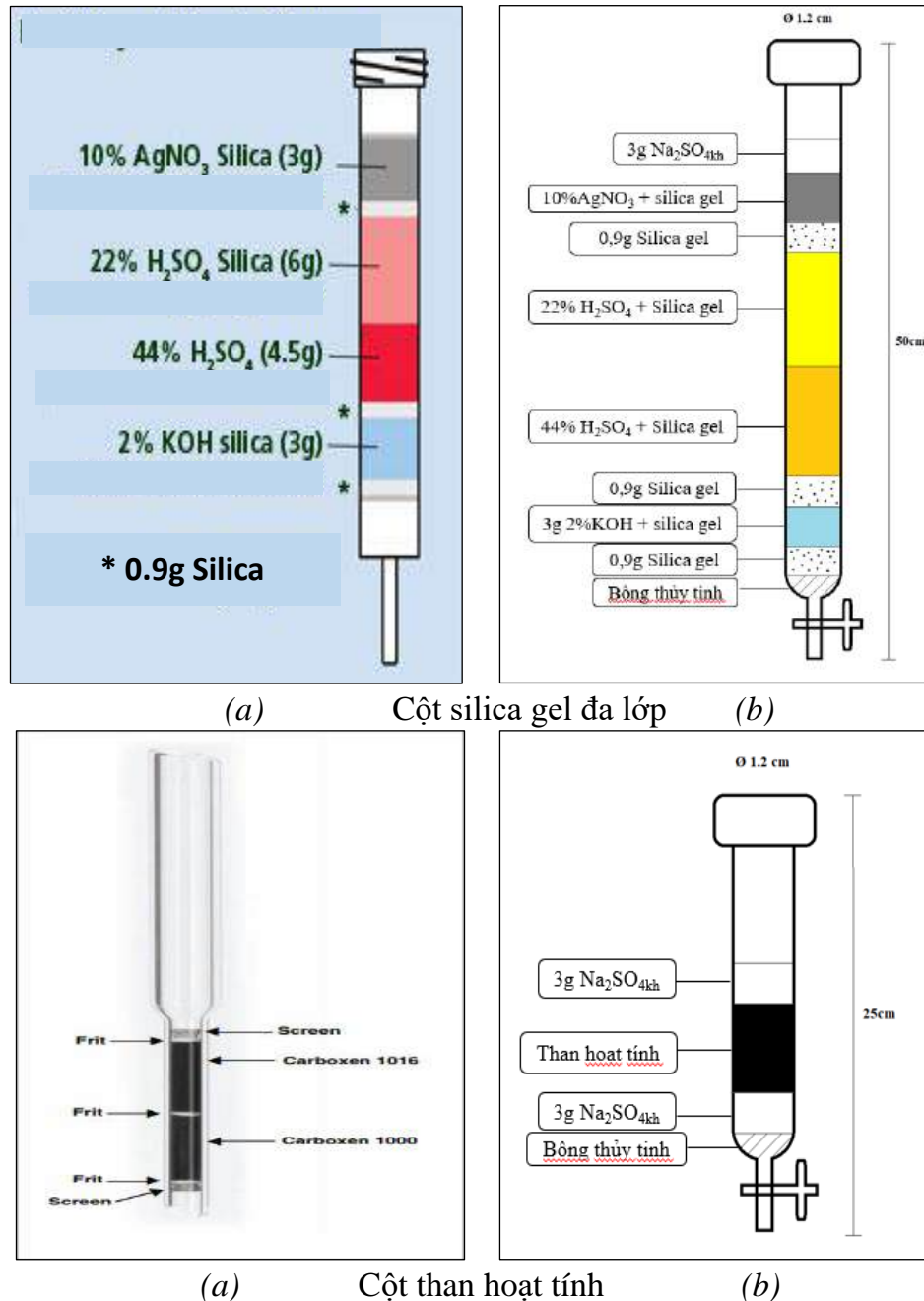
2.4.2.2. Nghiên cứu tối ưu hệ cột làm sạch mẫu môi trường

Hệ cột làm sạch bán tự động của hãng Supelco (Mỹ) bao gồm 01 cột silica gel đa lớp và 01 cột than hoạt tính đã được tối ưu và sử dụng tại phòng thí nghiệm cho các đối tượng mẫu môi trường và nền mẫu sữa [142]. Cấu tạo các cột được minh họa trên hình 2.3. Cột silica gel đa lớp với nhiều lớp vật liệu khác nhau giúp loại bỏ các tạp chất và các chất gây ảnh hưởng đến quá trình phân tích PCDD/Fs, trong đó: Na_2SO_4 giúp loại bỏ hoàn toàn nước còn lại trong mẫu chiết (nếu có), silica gel để loại các hợp chất phân cực như acid cacboxylic, phenol, chlorophenol, polychloro phenoxy phenol; silica gel biến tính acid H_2SO_4 để loại các hợp chất có tính bazơ, thủy phân chất béo; silica gel biến tính KOH để loại các hợp chất có tính acid; silica gel biến tính AgNO_3 để loại bỏ các hợp chất có lưu huỳnh. Cột than hoạt tính bao gồm 2 phân lớp than hoạt tính 100mg, Carboxen 1016 (diện tích bề mặt $75\text{m}^2/\text{g}$) và carboxen 1000 (Diện tích bề mặt $1200\text{m}^2/\text{g}$), được sử dụng để phân lập và tách polychlorinated biphenyl (PCBs), PCDD/Fs dựa trên ái lực khác nhau của các hợp chất này đối với hai lớp carbon.

Hệ cột làm sạch bán tự động của hãng Supelco có ưu điểm là tiết kiệm thời gian, hệ cột dùng một lần hạn chế nhiễm chéo giữa các mẫu tuy nhiên hạn chế của việc sử dụng hệ cột này là chi phí khá cao và mất thời gian để đặt hàng về phòng thí nghiệm do vận chuyển từ nước ngoài cùng các thủ tục nhập khẩu phức tạp. Dựa trên cấu tạo và nguyên lý của hệ cột làm sạch bán tự động bao gồm cột silica gel đa lớp

và cột than hoạt tính từ hãng Supelco, hệ cột làm sạch tự chế được nghiên cứu với một số cải tiến dựa trên tiêu chí đảm bảo thời gian và hiệu quả phân tích đồng thời tăng tính chủ động trong phân tích mẫu so với cột thương mại.

Hình 2.3 dưới đây trình bày cấu tạo của hai hệ cột làm sạch thương mại (hãng Supelco) và hệ cột tự chế bao gồm cột silica gel đa lớp và cột than hoạt tính.

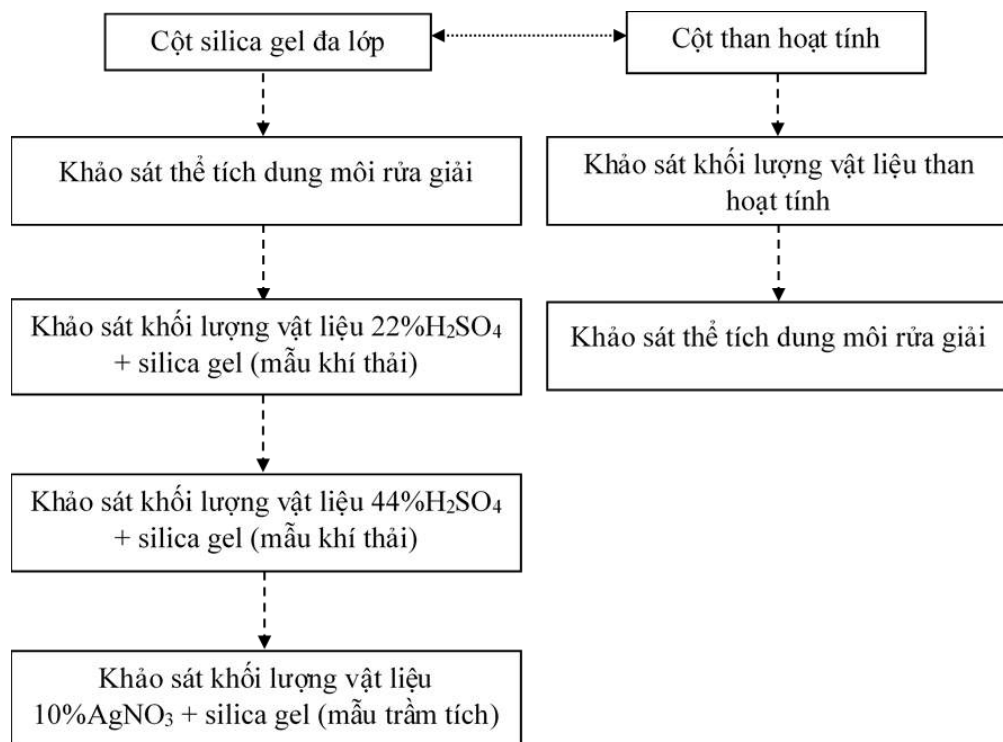


Hình 2.3 Cấu tạo các cột làm sạch: (a) hệ cột thương mại, (b) hệ cột tự chế

Hệ cột làm sạch tự chế bao gồm 1 cột dài 50 cm, đường kính trong 1,2 cm, có van khóa (cột silica gel đa lớp) và 1 cột dài 15 cm, đường kính trong 1,2 cm, có van khóa (cột than hoạt tính). Hai cột được ghép nối với nhau qua cổ nhám (cột silica gel đa lớp phía trên, cột than hoạt tính phía dưới). Thành phần cột silica gel đa lớp tương

tự với cột thương mại, bao gồm các phân lớp: bông thủy tinh; 0,9g silica gel; 2%KOH+silica gel; silica gel; vật liệu 44% H₂SO₄+silica gel; vật liệu 22% H₂SO₄+silica gel; silica gel; vật liệu 10%AgNO₃+silica gel và bổ sung thêm lớp trên cùng là Na₂SO₄ nhằm loại bỏ nước (nếu có) trong mẫu sau khi chiết, tuy nhiên khối lượng của một số lớp vật liệu sẽ được khảo sát và tối ưu với lượng dung môi rửa giải phù hợp để đảm bảo khả năng làm sạch các mẫu môi trường nói chung. Cột than hoạt tính thủ công cũng có cải tiến so với cột thương mại bằng cách thay thế hai lớp vật liệu carbon bằng một vật liệu than hoạt tính biến tính silica gel chuyên dùng cho phân tích dioxin của hãng Wako, Nhật Bản. Khối lượng vật liệu nhồi cột và thể tích dung môi rửa giải trên cột than hoạt tính được khảo sát để đảm bảo khả năng làm sạch mẫu môi trường.

Các thí nghiệm khảo sát xây dựng hệ cột làm sạch tự chế làm sạch mẫu môi trường được đưa ra trong sơ đồ hình 2.4.



Hình 2.4 Sơ đồ các thí nghiệm khảo sát xây dựng hệ cột làm sạch tự chế

a. Nghiên cứu tối ưu hóa cột than hoạt tính

- Khảo sát khối lượng vật liệu cột: Quá trình khảo sát lượng chất nhồi cho cột than hoạt tính được thực hiện trên nền mẫu chuẩn phương pháp US EPA 1613 bằng cách thêm lần lượt 50 μ L dung dịch chuẩn LS2 nồng độ 2-4 pg/ μ L vào 4 cột nhồi tương ứng 0,6g; 0,8g; 1,0 g; 1,2 g than hoạt tính với dung môi rửa giải là toluen. Các

kết quả phân tích trên thiết bị sẽ đánh giá thông qua độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành và lựa chọn khối lượng chất nhồi phù hợp.

- Khảo sát thể tích dung môi rửa giải cột than hoạt tính: Sau khi lựa chọn được khối lượng cột than hoạt tính, lượng dung môi rửa giải toluen sẽ được khảo sát. Quá trình rửa giải được chia thành 9 phân đoạn riêng biệt để tìm ra lượng dung môi phù hợp và mang lại hiệu quả cao nhất.

b. Nghiên cứu tối ưu hóa cột silica gel đa lớp

Các thí nghiệm khảo sát điều kiện làm sạch được thực hiện trên cột silica gel đa lớp, bao gồm 7 lớp silica gel (silica gel, silica gel biến tính acid, silica gel biến tính KOH, silica gel biến tính AgNO_3), các chất gây cản trở sắc ký sẽ được loại bỏ khỏi mẫu khi mẫu di chuyển qua các lớp silica gel đã qua xử lý này. Lớp xử lý AgNO_3 loại bỏ các hợp chất chứa lưu huỳnh; trong khi hai lớp được xử lý bằng acid sulfuric sẽ oxy hóa lipid mẫu và loại bỏ các chất vô cơ. Lớp được xử lý bằng KOH sẽ loại bỏ mọi thành phần mẫu có tính acid. PCDD/Fs và PCBs đi qua cột silica gel mà không bị giữ lại.

- Khảo sát dung môi rửa giải: Các bước chuẩn bị cột nhồi như sau: chuẩn bị 2 cột thủy tinh và nhồi cột theo thứ tự: bông thủy tinh; 0,9g Silica gel; 3g vật liệu 2%KOH+silica gel; 0,9g Silica gel; 4,5 g vật liệu 44% H_2SO_4 +silica gel; 6 g vật liệu 22% H_2SO_4 +silica gel; 0,9g silica gel; 3g vật liệu 10% AgNO_3 +silica gel. Hai cột silica gel tương ứng với 2 nền mẫu chuẩn đại diện cho 2 phương pháp tiêu chuẩn US EPA 1613 (thêm 50 μL dung dịch chuẩn LS2 nồng độ 2-4 $\text{pg}/\mu\text{L}$) và US EPA 23 (thêm 50 μL dung dịch chuẩn M23_Int2 nồng độ 2-4 $\text{pg}/\mu\text{L}$). Sau khi hoạt hóa cột bằng 100 mL dung môi hexane, các mẫu được chuyển lên cột và rửa giải bằng hỗn hợp dung môi hexane: DCM (95:5), chia thành 6 phân đoạn riêng biệt. Tiến hành phân tích các phân đoạn để chọn ra thể tích dung môi rửa giải phù hợp cho cột silica gel đa lớp.

- Khảo sát khối lượng vật liệu H_2SO_4 +silica gel: Các thí nghiệm khảo sát tập trung vào cột silica gel đa lớp do đây là bước quan trọng giúp loại bỏ các tạp chất sắc ký ảnh hưởng đến quá trình phân tích dioxin. Nền mẫu khí thải là nền mẫu khá phức tạp và thường có hàm lượng PCDD/Fs cao, do đó nền mẫu này được lựa chọn thử nghiệm và đánh giá hiệu quả của các phân lớp acid H_2SO_4 biến tính silica gel (gồm 2 phân lớp 22% H_2SO_4 và 44% H_2SO_4)

+ Quy trình thực hiện khảo sát khối lượng lớp vật liệu acid H_2SO_4 +silica gel như sau: Chuẩn bị 13 mẫu khí thải ngẫu nhiên, mỗi mẫu được thu thập về phòng thí

nghiệm bao gồm vật liệu hấp phụ XAD₂, giấy lọc và dung môi thu hồi. Các mẫu được chiết trong cùng điều kiện bằng phương pháp chiết Soxhlet, cô quay về thể tích nhỏ khoảng 1-2 mL sau đó trộn đều các mẫu thành mẫu tổ hợp và chia thành 13 phần bằng nhau với kí hiệu các mẫu lần lượt là: KT1, KT2, KT3, KT4, KT5, KT6, KT7, KT8, KT9, KT10, KT11, KT12, KT13. Các chất chuẩn đồng hành được thêm vào lần lượt các mẫu với nồng độ 100 pg (tương đương 50 µL dung dịch chuẩn M23_Int2 nồng độ 2-4 pg/µL) trước quá trình làm sạch. Hai loại vật liệu được khảo sát là 22% H₂SO₄+silica gel và 44% H₂SO₄+silica gel tham khảo từ hệ cột thương mại và phương pháp tiêu chuẩn US EPA 1613 cũng đề cập đến việc sử dụng phân lớp 44% H₂SO₄+silica gel như phân lớp hỗ trợ để làm sạch các nền mẫu phức tạp.

+ Khảo sát khối lượng phân lớp 22% H₂SO₄+silica gel: Chuẩn bị 7 cột thủy tinh, nhồi cột theo thứ tự từ dưới lên: bông thủy tinh; Na₂SO₄ (2 g); 0,9 g silica gel; 2% KOH+silica gel (3g); 0,9 g silica gel; 44% H₂SO₄+silica gel (4,5 g); 22% H₂SO₄+silica gel (X g); 0,9 g silica gel; 10% AgNO₃+silica gel (3 g); Na₂SO₄ (2 g). Khối lượng X(g) thay đổi: 4 g; 4,5 g; 5 g; 5,5 g; 6 g; 6,5 g; 7g tương ứng với 7 mẫu khí thải từ KT1 đến KT7.

+ Khảo sát khối lượng phân lớp 44% H₂SO₄+Silica gel: Chuẩn bị 6 cột thủy tinh, nhồi cột theo thứ tự từ dưới lên: bông thủy tinh; Na₂SO₄ (2 g); 0,9 g silica gel; 2% KOH+silica gel (3 g); 0,9 g silica; 44% H₂SO₄+silica gel (Y g); 22% H₂SO₄+silica gel (6 g); 0,9 g silica gel; 10% AgNO₃+silica gel (3 g); Na₂SO₄ (2 g). Khối lượng Y(g) thay đổi: 4 g; 4,5 g; 5 g; 5,5 g; 6 g tương ứng với 6 mẫu khí thải từ KT8 đến KT13.

- Khảo sát khối lượng 10% AgNO₃+silica gel: Nền mẫu trầm tích thường chứa các hợp chất lưu huỳnh, và phân lớp 10% AgNO₃+silica gel được nghiên cứu trong cột silica gel đa lớp, nhằm tránh gây cản trở khối phổ kế, đặc biệt trong nguồn ion hóa.

+ Chuẩn bị mẫu: Cân mẫu trầm tích khô, đã đồng nhất thành 6 phần, mỗi phần 5g và được kí hiệu lần lượt: TT1; TT2; TT3; TT4; TT5; TT6 sau đó thêm vào các mẫu lượng chất chuẩn đồng hành bằng nhau: 50 µL dung dịch chuẩn LS2 nồng độ 2-4 pg/µL và chiết mẫu bằng thiết bị ASE. Dịch chiết mẫu được cô quay về thể tích nhỏ (1-2 mL).

+ Chuẩn bị 6 cột silica gel và nhồi cột theo thứ tự từ dưới lên: bông thủy tinh, Na₂SO₄ (2g), 0,9 g silica gel; 2% KOH+silica gel (3 g); 0,9 g silica gel; 44% H₂SO₄+silica gel (Y g); 22% H₂SO₄+silica gel (6 g); 0,9 g silica gel; 10% AgNO₃+silica gel (Z g); Na₂SO₄ (2g) với khối lượng Z (g) thay đổi: 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5 g.

c. Nghiên cứu đánh giá khả năng làm sạch của hệ cột làm sạch tự chế

Sau khi xây dựng và tối ưu các điều kiện của hệ cột làm sạch tự chế, các mẫu khí thải (đại diện cho nền mẫu khí) và trầm tích sẽ được phân tích để đánh giá hiệu quả làm sạch của hệ cột mới này so với hệ cột thương mại. Các điều kiện làm sạch mẫu trên hai hệ cột được đưa ra trong bảng 2.11.

Bảng 2.10 Điều kiện làm sạch mẫu trên hệ cột làm sạch thương mại và hệ cột làm sạch tự chế

Thông số		Hệ cột thương mại	Hệ cột làm sạch tự chế
Cột silica gel đa lớp	Chuẩn bị	Có sẵn, hoạt hóa bằng 100 mL hexane	Cột nhồi khô, hoạt hóa bằng 100 mL hexane
	Thành phần	8 phân lớp theo thứ tự từ dưới lên trên: bông thủy tinh; 0,9g silica gel; 3g 2%KOH + silica gel; 0,9g silica gel; 4,5g 44% H_2SO_4 + silica gel; 6g 22% H_2SO_4 + silica gel; 0,9g silica gel; 3g $AgNO_3$ + silica gel	9 phân lớp: + Bỏ sung thêm phân lớp Na_2SO_4 phía trên + Thay đổi khối lượng các phân lớp 44% H_2SO_4 + silica gel, 22% H_2SO_4 + silica gel, $AgNO_3$ + silica gel
	Rửa giải	100 mL hỗn hợp Hex:DCM (95:5)	Thể tích hỗn hợp Hex:DCM (95:5) khảo sát ở mục 2.4.4.2
Cột than hoạt tính	Chuẩn bị	Có sẵn	Cột nhồi khô
	Thành phần	2 lớp than hoạt tính có diện tích bề mặt khác nhau (mỗi phân lớp 100mg)	- Sử dụng vật liệu than hoạt tính biến tính silica gel (5%) - Khối lượng vật liệu khảo sát ở mục 2.4.4.1
	Rửa giải	- Cần đảo chiều cột nhằm rửa giải PCDD/Fs - 40 mL toluen	- Không cần đảo chiều cột - Thể tích dung môi toluen khảo sát ở mục 2.4.4.1

Thí nghiệm với mẫu khí thải: Tiến hành thí nghiệm với hai mẫu khí thải kí hiệu lần lượt là KT1-SS và KT2-SS. Các mẫu sau khi Soxhlet trong thời gian chiết sau khi tối ưu ở mục 2.4.2.1 a, cô quay chân không và chia mỗi mẫu thành 2 phần bằng nhau. Sau đó tiến hành thêm lần lượt vào 4 mẫu chuẩn 50 μ L đánh dấu đồng vị M23_Int2 và làm sạch bằng hai phương pháp dùng hệ cột Supelco và hệ cột làm sạch tự chế dưới các điều kiện trình bày trong bảng 2.11.

Thí nghiệm với mẫu trầm tích: Tiến hành thí nghiệm khảo sát với hai mẫu trầm tích kí hiệu lần lượt là TT1-SS và TT2-SS. Các mẫu sau khi chiết bằng phương pháp

chiết đã được khảo sát ở mục 2.4.2.1 b, cô quay chân không và chia thành mỗi mẫu thành 2 phần bằng nhau. Sau đó tiến hành thêm lần lượt vào các mẫu 50 μL chuẩn đánh dấu đồng vị LS2 và làm sạch bằng hai phương pháp theo điều kiện bảng 2.11: 1. Làm sạch trên hệ cột thương mại, 2. Làm sạch trên hệ cột tự chế.

Các thông số so sánh bao gồm độ thu hồi các chất chuẩn đồng hành và hàm lượng các chất phân tích trong mẫu thu được từ hai phương pháp làm sạch.

2.4.3. Nghiên cứu xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs

Sau khi tối ưu quy trình xử lý mẫu, các thông số giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL), giới hạn định lượng của phương pháp (MQL), độ đúng, độ chụm (độ lặp lại, độ tái lập) được đánh giá nhằm xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong các nền mẫu: khí thải, không khí xung quanh, trầm tích theo tiêu chí của AOAC [130,131].

Giá trị MDL, MQL:

Thí nghiệm phân tích lặp lại 7 lần mẫu trắng thêm chuẩn ở mức nồng độ thấp (điểm thấp nhất của đường chuẩn) được thực hiện nhằm xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp phân tích (MDL, MQL). Khi đó, giá trị MDL được tính bằng 3 lần độ lệch chuẩn (SD) của thí nghiệm lặp lại và giá trị MQL được tính bằng 10 lần giá trị SD:

$$\text{MDL} = 3 \times \text{SD} \quad (2.1)$$

$$\text{MQL} = 10 \times \text{SD} \quad (2.2)$$

Độ đúng của phương pháp:

Độ đúng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong các nền mẫu môi trường được đánh giá thông qua giá trị độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành thêm vào trước quá trình xử lý mẫu.

$$R\% = \frac{C_{\text{pt}}}{C_{\text{tc}}} \times 100 \quad (2.3)$$

Trong đó: C_{tc} : Nồng độ chất chuẩn đồng hành thêm vào mẫu ($\text{pg}/\mu\text{L}$)

C_{pt} : Nồng độ chất chuẩn đồng hành thực tế phân tích được ($\text{pg}/\mu\text{L}$)

Phạm vi có thể chấp nhận được đối với độ thu hồi của chất chuẩn đồng hành theo quy định của phương pháp tiêu chuẩn US EPA 1613 được đưa ra trong bảng PL3.1 phụ lục 3 [78]. Phương pháp tiêu chuẩn EN 1948-2 [152] yêu cầu độ thu hồi của từng chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/Fs trong các dung dịch mẫu khí thải phải nằm trong

khoảng: 50 - 130% đối với các đồng loại nhóm tetra- đến hexa-; 40 - 130% đối với các đồng loại nhóm hepta- và octa-.

Độ chụm (độ lặp lại và tái lập) của phương pháp:

Độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp phân tích PCDD/Fs được xác định thông qua giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của thí nghiệm lặp lại 7 lần mức nồng độ PCDD/Fs trung bình trong cùng một ngày với cùng điều kiện phân tích (độ lặp lại) và trong 7 ngày phân tích khác nhau (độ tái lập).

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

$$RSD\% = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \quad (2.5)$$

Trong đó: SD: độ lệch chuẩn; n: số mẫu phân tích lặp lại hoặc số lần thử nghiệm (n=7); x_i : giá trị đo được của lần thử nghiệm thứ i; \bar{x} : giá trị trung bình của các lần thử nghiệm; RSD%: Độ lệch chuẩn tương đối (%)

Yêu cầu chung về giá trị RSD của phép thử nghiệm lặp lại và tái lập tại các mức nồng độ khác nhau của chất phân tích được quy định bởi AOAC [153] và được đưa ra trong bảng PL3.2 phụ lục 3. Theo quy định, khi nồng độ chất phân tích càng nhỏ thì giá trị RSD tối đa cho phép càng lớn, các kết quả phân tích dao động lớn.

2.4.3.1. Nghiên cứu xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí thải

a. Xác định MDL, MQL của PCDD/Fs trong mẫu khí thải

Các giá trị MDL, MQL của PCDD/Fs trong nền mẫu khí thải được xác định thông qua giá trị độ lệch chuẩn của thí nghiệm phân tích lặp lại 7 lần mẫu thêm chuẩn gồm 17 đồng loại (chuẩn PAR) ở mức nồng độ thấp 0,05 – 0,5 pg/ μ L (tương đương 0,5pg-5pg).

Tiến hành thí nghiệm: thêm 10 μ L hỗn hợp chuẩn PAR0,05 nồng độ 0,05 – 0,5 pg/ μ L (tương đương 0,5pg-5pg) vào lần lượt 7 mẫu trắng bao gồm XAD-2 và GFF sạch. Các mẫu trắng thêm chuẩn này được chuyển vào hệ chiết Soxhlet và thực hiện các công đoạn chiết, làm sạch, phân tích trên HRGC-HRMS theo các điều kiện phân tích đã được tối ưu. Hàm lượng các đồng loại trong các mẫu được tính toán thông qua thể tích định mức cuối 10 μ L và thể tích mẫu ước tính là 2 Nm³, từ đó tính toán được độ lệch chuẩn. Giá trị MDL và MQL của từng đồng loại PCDD/Fs trong mẫu khí thải

được xác định theo công thức (2.1) và (2.2).

b. Đánh giá độ thu hồi của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí thải
 Với thí nghiệm thêm chuẩn đã được trình bày ở mục a, các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ cũng được thêm vào mẫu nhằm đánh giá độ thu hồi của phương pháp phân tích. Hàm lượng các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ thêm vào mẫu là 100 pg (riêng chuẩn ^{13}C -OCDD có hàm lượng 200 pg).

Giá trị độ thu hồi của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ được tính theo công thức 2.3 và đảm bảo nằm trong khoảng yêu cầu của phương pháp tiêu chuẩn.

c. Xác định độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí thải
 - *Xác định độ lặp lại*: thêm chuẩn ở mức hàm lượng trung bình từ 10pg (nhóm tetra-) đến 100pg (nhóm octa-) bằng cách thêm 10 μL chuẩn PAR1 nồng độ 1-10 pg/ μL vào 7 mẫu trắng (XAD-2 + GFF) trước quá trình chiết. Các mẫu này được tiến hành quá trình xử lý mẫu và phân tích trên thiết bị HRGC-HRMS theo quy trình đã tối ưu nhằm xác định độ thu hồi của các chất phân tích.

- *Xác định độ tái lập*: 7 mẫu trắng (XAD-2 + GFF) được thêm chuẩn 10 μL chuẩn PAR1 nồng độ 1-10 pg/ μL và tiến hành phân tích độc lập trong các thời gian khác nhau theo quy trình đã tối ưu để xác định độ thu hồi trung bình của các chất phân tích.

2.4.3.2. Nghiên cứu xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

a. Xác định MDL, MQL của PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

Tiến hành thí nghiệm: thêm 10 μL hỗn hợp chuẩn PAR0,05 nồng độ 0,05 – 0,5 pg/ μL (tương đương 0,5pg-5pg) vào lần lượt 7 mẫu trắng bao gồm PUF và QFF sạch. Các mẫu trắng thêm chuẩn này được chuyển vào hệ chiết Soxhlet và thực hiện các công đoạn chiết, làm sạch, phân tích trên HRGC-HRMS theo quy trình phân tích đã được tối ưu.

Hàm lượng các đồng loại PCDD/Fs trong các mẫu trắng thêm chuẩn được xác định thông qua thể tích định mức cuối 10 μL và thể tích mẫu ước tính là 350 m^3 và từ đó tính toán được độ lệch chuẩn. Giá trị MDL và MQL của từng đồng loại PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh được xác định theo công thức (2.1) và (2.2).

b. Xác định độ thu hồi của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

Độ đúng của phương pháp phân tích được đánh giá thông qua độ thu hồi của phương pháp phân tích. Đối với phương pháp phân tích PCDD/Fs trong các nền mẫu môi trường nói chung và nền mẫu không khí xung quanh nói riêng, độ thu hồi của phương pháp được đánh giá dựa trên độ thu hồi của chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ thêm vào mẫu trước quá trình xử lý mẫu.

Tiến hành thí nghiệm: Trong thí nghiệm ở mục a, các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào song song với hỗn hợp các chất chuẩn phân tích ở mức 200 pg đối với chất chuẩn ^{13}C -OCDD và mức 100 pg đối với các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ các nhóm còn lại.

c. Xác định độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

Độ chụm của phương pháp phân tích được xác định thông qua độ lệch chuẩn tương đối của các thí nghiệm lặp lại và tái lập (RSD%).

Đối với độ lặp lại, các mẫu trắng (PUF + QFF) được thêm chuẩn PCDD/Fs ở mức nồng độ trung bình (10 μL chuẩn PAR1 nồng độ 1-10 pg/ μL) và phân tích lặp lại 7 mẫu trong cùng một thí nghiệm.

Độ tái lập của phương pháp được đánh giá thông qua 7 thí nghiệm lặp lại mẫu trắng thêm chuẩn 10 μL chuẩn PAR1 nồng độ 1-10 pg/ μL tiến hành phân tích theo quy trình đã tối ưu vào các ngày khác nhau.

2.4.3.3. Nghiên cứu xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

a. Xác định MDL, MQL của PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

Tiến hành thí nghiệm: Chuẩn bị 7 mẫu trắng thêm chuẩn bằng cách cân chính xác 2,0g Na_2SO_4 mỗi mẫu, thêm 10 μL hỗn hợp PAR0,05 nồng độ 0.05-0.5 pg/ μL và tiến hành phân tích các mẫu này theo các bước chiết tách, làm sạch và phân tích trên thiết bị đã tối ưu.

Giá trị MDL và MQL của từng đồng loại PCDD/Fs trong mẫu trầm tích được tính toán dựa trên độ lệch chuẩn (SD) theo công thức (2.1) và (2.2).

b. Xác định độ thu hồi của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

Tiến hành thí nghiệm: Các mẫu trắng thêm chuẩn trong mục a được thêm đồng thời hỗn hợp chuẩn đồng hành (hàm lượng 100-200 pg) nhằm đánh giá độ thu hồi của phương pháp phân tích thông qua độ thu hồi của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$.

c. Độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

Độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu trầm tích bao gồm độ lặp lại và độ tái lập được đánh giá qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD%).

Đối với độ lặp lại, mẫu trắng (2,0 g Na₂SO₄) được thêm chuẩn 17 đồng loại PCDD/Fs ở mức nồng độ trung bình (10 µL chuẩn PAR1 nồng độ 1-10 pg/µL) và tiến hành phân tích lặp lại 7 lần trong cùng một thí nghiệm.

Đối với độ tái lập, bảy mẫu trắng thêm chuẩn 10 µL chuẩn PAR1 nồng độ 1-10 pg/µL được xử lý và phân tích theo phương pháp đã tối ưu tương ứng với 7 thí nghiệm khác nhau.

d. Phân tích mẫu chuẩn tham chiếu (CRM) và mẫu thử nghiệm thành thạo

Mẫu chuẩn tham chiếu (CRM): cân chính xác 2,0 g mẫu chuẩn tham chiếu EDF 5184 (phân tích lặp 2 lần) sau đó tiến hành quy trình chiết, làm sạch và phân tích trên thiết bị HRGC-HRMS theo quy trình phân tích đã được tối ưu.

Mẫu thử nghiệm thành thạo: Nhằm đánh giá hiệu quả phân tích các thông số PCDD/Fs trong mẫu trầm tích của quy trình đã tối ưu, các mẫu thử nghiệm thành thạo thuộc chương trình thử nghiệm thành thạo quốc tế IC2021SE do hãng InterCinD (Ý) cũng được phân tích. Mẫu phân tích bao gồm một bộ ba mẫu trầm tích (chứa 10g trầm tích, ký hiệu Mẫu A, Mẫu B, Mẫu C). Mỗi mẫu được cân chính xác 2,0 g và tiến hành phân tích lặp lại 2 lần theo quy trình đã xác định.

2.4.4. Nghiên cứu xác định PCDD/Fs trong mẫu khí thải, không khí xung quanh, trầm tích

2.4.4.1. Nghiên cứu xác định hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu khí và trầm tích

Quy trình phân tích sau khi được tối ưu và xác nhận giá trị sử dụng được áp dụng để xác định 17 đồng loại PCDD/Fs trong các nền mẫu không khí, trầm tích thu thập tại 5 làng nghề truyền thống và mẫu khí thải thu thập tại các lò đốt chất thải tại Bắc Ninh. Các mẫu trắng thí nghiệm cũng được phân tích trong từng mẻ mẫu để đảm bảo loại bỏ ảnh hưởng của nền và nhiễm bẩn trong quá trình phân tích.

- Hàm lượng các đồng loại PCDD/Fs trong khí thải (C_{kt}) được tính theo công thức:

$$C_{kt} \text{ (pg/Nm}^3\text{)} = \frac{C_{ex} \text{ (pg/}\mu\text{L)} \times V_{ex} \text{ (}\mu\text{L)}}{V_{kt} \text{ (Nm}^3\text{)}} \quad (2.6)$$

Trong đó, C_{ex}: nồng độ PCDD/Fs trong dịch mẫu bơm phân tích (pg/µL)

V_{ex}: thể tích dung dịch định mức trước khi bơm phân tích (µL)

V_{kt} : thể tích mẫu khí thải ở điều kiện chuẩn (Nm^3)

- Hàm lượng các đồng loại PCDD/Fs trong không khí xung quanh (C_{kxq}) được tính theo công thức:

$$C_{kxq} (pg/m^3) = \frac{C_{ex} (pg/\mu L) \times V_{ex} (\mu L)}{V_{kxq} (m^3)} \quad (2.7)$$

Trong đó, C_{ex} : nồng độ PCDD/Fs trong dịch mẫu bơm phân tích ($pg/\mu L$)

V_{ex} : thể tích dung dịch định mức trước khi bơm phân tích (μL)

V_{kxq} : thể tích mẫu không khí xung quanh (m^3)

- Hàm lượng các đồng loại PCDD/Fs trong trầm tích (C_{tt}) được tính theo công thức:

$$C_{tt} (pg/g) = \frac{C_{ex} (pg/\mu L) \times V_{ex} (\mu L)}{m (g)} \quad (2.8)$$

Trong đó, C_{ex} : nồng độ PCDD/Fs trong dịch mẫu bơm phân tích ($pg/\mu L$)

V_{ex} : thể tích dung dịch định mức trước khi bơm phân tích (μL)

m : khối lượng mẫu trầm tích (g)

Hàm lượng tổng độ độc tương đương (TEQ) của PCDD/Fs được tính toán dựa trên nồng độ của các đồng loại PCDD/Fs (C_i) và hệ số độc tương đương (TEF_i) tương ứng của đồng loại đó do Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) ban hành năm 2005 [18].

$$TEQ = \sum C_i \times TEF_i \quad (2.9)$$

Các giá trị TEF của các đồng loại PCDD/Fs được đưa ra trong bảng PL3.3 phụ lục 3, nồng độ các đồng loại không định lượng được được gán giá trị bằng 0 khi tính toán TEQ.

2.4.4.2. Nghiên cứu bước đầu đánh giá mức độ phát thải PCDD/Fs từ mẫu khí thải

Hệ số phát thải (EF) và lượng phát thải hàng năm (EA) của PCDD/Fs trong các mẫu khí thải ống khói từ các địa điểm nghiên cứu được xác định thông qua các thông số quan trọng là hàm lượng PCDD/Fs cũng như các thông số lưu lượng khí thải, mức công suất, thời gian vận hành trung bình. Hệ số phát thải được tính toán theo hướng dẫn của UNEP [120] dựa trên nồng độ TEQ trong mẫu khí thải tại nguồn phát thải và các thông số lưu lượng, công suất vận hành lò đốt theo công thức:

$$EF (\mu g TEQ/t\grave{a}n) = \frac{C_{kt} \times F}{C \times 10^6} \quad (2.10)$$

Lượng phát thải hằng năm cũng được xác định theo hướng dẫn của UNEP [120] và theo tài liệu hướng dẫn kỹ thuật kiểm kê phát thải của Bộ Tài nguyên và Môi trường [121]:

$$EA \text{ (gTEQ/năm)} = \frac{EF \times C \times T}{10^6} \quad (2.11)$$

Trong đó:

EF là hệ số phát thải ($\mu\text{gTEQ/tấn}$); EA là lượng phát thải hằng năm (gTEQ/năm)

C_{kt} là hàm lượng TEQ của PCDD/Fs trong mẫu khí thải (pgTEQ/Nm^3)

F là lưu lượng khí thải (Nm^3/h)

C là công suất lò đốt (tấn/h)

T là thời gian vận hành trung bình của lò đốt (h/năm)

2.4.4.3. Nghiên cứu bước đầu đánh giá rủi ro sức khỏe do PCDD/Fs từ mẫu không khí xung quanh

Quy trình đánh giá rủi ro sức khỏe do PCDD/Fs từ mẫu không khí xung quanh trong phạm vi luận án này được thực hiện theo hướng dẫn của US EPA [154]. Hai kịch bản khác nhau đã được xem xét: 1) phơi nhiễm qua đường hô hấp hàng ngày và 2) phơi nhiễm trong suốt cuộc đời.

Lượng PCDD/Fs phơi nhiễm qua đường hô hấp hằng ngày được xác định thông qua ước tính liều hít hàng ngày (DID) cho người lớn và trẻ em (<6 tuổi) [155]:

$$DID \text{ (pgTEQ/kg/ngày)} = \frac{C \times IR \times ET}{BW} \quad (2.12)$$

trong đó: C là tổng nồng độ TEQ của PCDD/Fs trong không khí xung quanh (pg TEQ/m^3); IR là tốc độ hít vào mỗi giờ; ET là thời gian tiếp xúc (24 giờ); BW là trọng lượng cơ thể trung bình (kg)

Cho đến nay, WHO chưa ban hành hướng dẫn về chất lượng không khí đối với PCDD/Fs. Do đó, liều hít thu được được so sánh với lượng khuyến cáo lượng hấp thụ hằng ngày chấp nhận được thông qua đường hít phải (TDI) là 0,1-0,4 pg TEQ/kg/ngày đối với PCDD/F, như được mô tả bởi Trung tâm Môi trường và Sức khỏe Châu Âu của WHO [17].

Phương pháp đánh giá nguy cơ gây ung thư khi tiếp xúc suốt cuộc đời (70 năm) mô tả bởi Cupr và cộng sự [128] đã được áp dụng trong phạm vi của luận án này. Theo đó, phơi nhiễm mãn tính (CE) được tính bằng công thức sau:

$$CE \text{ (mg/kg/ngày)} = C_{\text{air}} * IF \quad (2.13)$$

trong đó C_{air} là tổng nồng độ của mỗi hợp chất được phân tích (mg/m^3)

IF là hệ số hít vào ($\text{m}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{ngày}^{-1}$) được xác định bằng công thức sau:

$$IF \text{ (m}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{ngày}^{-1}) = \frac{IR_{\text{inh}} \times EF \times ED \times ET}{BW \times AT} \quad (2.14)$$

trong đó:

- IR_{inh} (inhalation rate) là tốc độ hít vào mỗi giờ ($\text{m}^3/\text{ngày}$)
- EF là tần suất phơi nhiễm (ngày) mỗi năm
- ED (thời lượng phơi nhiễm) là thời gian phơi nhiễm tính bằng năm;
- ET là số giờ cho mỗi lần tiếp xúc;
- BW là trọng lượng cơ thể của đối tượng
- AT (thời gian trung bình) là khoảng thời gian trung bình tiếp xúc với chất gây ung thư trong suốt cuộc đời 35500.

Nguy cơ ung thư được tính toán thông qua các giá trị CE và các hệ số độ dốc (SF) bằng phương trình sau (phương trình nguy cơ ung thư liều thấp tuyến tính):

$$\text{Nguy cơ ung thư} = CE * SF \quad (2.15)$$

Hệ số độ dốc là ước tính giới hạn trên hợp lý về xác suất phản ứng trên mỗi đơn vị hóa chất hấp thụ trong suốt cuộc đời [156], trong khi yếu tố tiềm ẩn ung thư đối với phơi nhiễm qua đường hô hấp được biểu thị bằng đơn vị rủi ro qua đường hô hấp (IUR). Các giá trị IUR đối với từng đồng loại PCDD/Fs sử dụng để đánh giá rủi ro này tham khảo từ OEHHA [157] và được trình bày trong Bảng 2.12.

Bảng 2.11 Các giá trị IUR của PCDD/Fs

Hợp chất	Giá trị IUR ($\text{m}^3/\mu\text{g}$)	Hợp chất	Giá trị IUR ($\text{m}^3/\mu\text{g}$)
2,3,7,8-TCDD	38	2,3,7,8-TCDF	3,8
1,2,3,7,8-PeCDD	38	1,2,3,7,8-PeCDF	1,1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3,8	2,3,4,7,8- PeCDF	11
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3,8	1,2,3,4,7,8-HxCDF	3,8
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3,8	1,2,3,6,7,8-HxCDF	3,8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,38	2,3,4,6,7,8-HxCDF	3,8

Hợp chất	Giá trị IUR (m ³ /μg)	Hợp chất	Giá trị IUR (m ³ /μg)
OCDD	0,011	1,2,3,7,8,9-HxCDF	3,8
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,38
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,38
		OCDF	0,011

Các giá trị SF cuối cùng được tính theo công thức [138]:

$$SF\left(\frac{\text{mg}}{\text{kg/ngày}}\right)^{-1} = \frac{\text{IUR}\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}\right)^{-1} \times 70(\text{kg}) \times 1000\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}\right)}{20\left(\frac{\text{m}^3}{\text{ngày}}\right)} \quad (2.16)$$

Các phát hiện được so sánh với mức chuẩn gây ung thư. Lo ngại về nguy cơ ung thư phát sinh khi nguy cơ ước tính đạt từ 10⁻⁶ đến 10⁻⁴. Mức rủi ro gây ung thư cao hơn 10⁻⁴ được coi là không thể chấp nhận được.

2.4.5. Phương pháp xử lý số liệu

Nồng độ các chất phân tích đã được tính toán và hiệu chỉnh theo độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành ¹³C₁₂ tương ứng thông qua phần mềm xử lý số liệu phần mềm TargetQuan 3.0.

Các số liệu phân tích được tính toán và xử lý trên phần mềm phần mềm Microsoft Excel 2019, phân tích thống kê được thực hiện trên phần mềm thống kê Minitab 21.4.2.0 và SPSS 20.

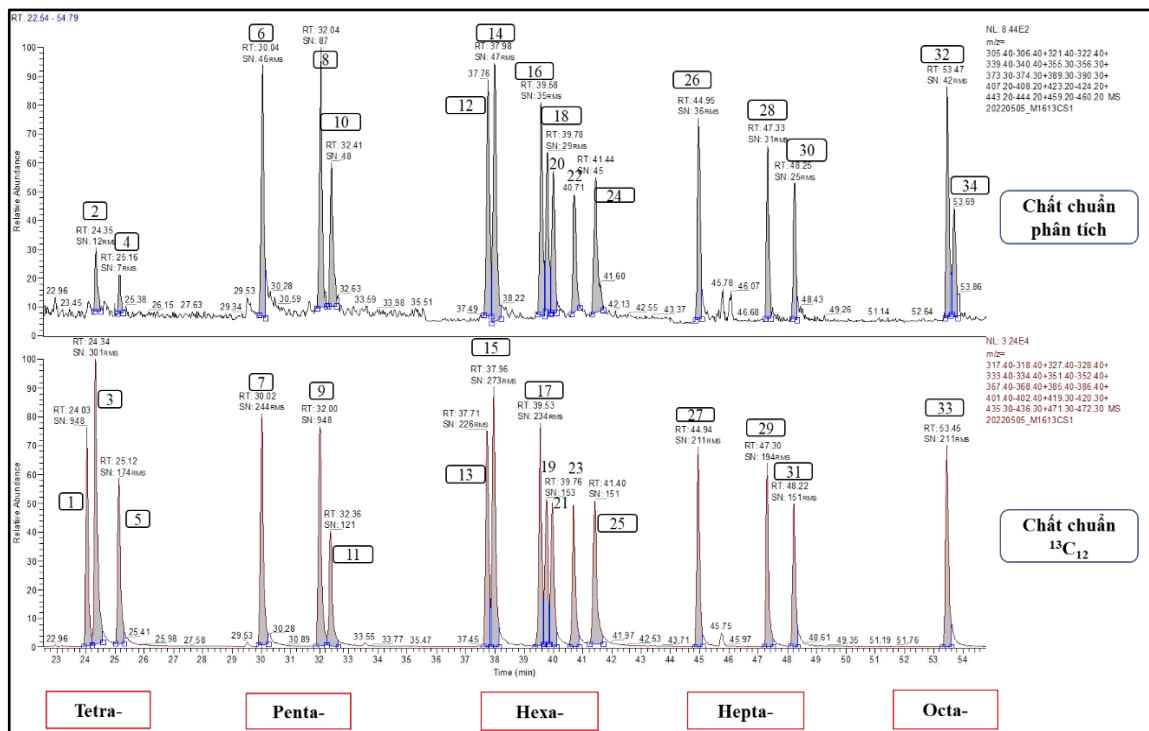
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu phương pháp phân tích PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS

3.1.1. Sắc đồ và thời gian lưu của các đồng loại PCDD/Fs

Các đồng loại PCDD/Fs được tách trên cột chuyên dụng TG-Dioxin với chiều dài cột, đường kính cột và chiều dài lớp phim pha tĩnh đáp ứng đủ điều kiện tách các hợp chất này. Tất cả các sắc ký đồ đều được kiểm tra dựa trên các tiêu chuẩn phân tích được khuyến nghị bởi phương pháp US EPA 1613. Các pic của các đồng loại PCDD/Fs được xác định là phát hiện được nếu đảm bảo các tiêu chí: thời gian lưu của chất phân tích chỉ có sự sai lệch ± 6 giây so với đồng phân đánh dấu đồng vị $^{13}\text{C}_{12}$ tương ứng, tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu (S/N) lớn hơn hoặc bằng 3 và tỷ lệ đa dạng ion của hai ion được giám sát (ion định lượng và ion đối chứng) tương ứng trong phạm vi $\pm 15\%$ giá trị lý thuyết của nó, các giá trị tỷ lệ ion lý thuyết này được đưa ra trong bảng PL3.4 phụ lục 3.

Sắc đồ trích xuất ion của các chất chuẩn phân tích và các chất chuẩn đánh dấu đồng vị (bao gồm chuẩn đồng hành tương ứng với chất phân tích và nội chuẩn) khi phân tích điểm thấp nhất của đường chuẩn MCS1 (nồng độ 0,05-0,5 $\text{pg}/\mu\text{L}$) được đưa ra trong hình 3.1. Mỗi pic trên sắc đồ được kí hiệu từ 1 đến 34 tương ứng với các chất được nêu trong bảng 3.1.



Hình 3.1 Sắc đồ trích xuất ion (EIC) của dung dịch chuẩn MCS1

Từ sắc đồ hình 3.1 có thể thấy tất cả các pic chất chuẩn phân tích cũng như các pic chất chuẩn đánh dấu đồng vị đều được phát hiện tại điểm chuẩn MCS1. Một số chất nhóm hexa-, hepta- chưa tách khỏi nhau đạt đến độ phân giải đường nền ($R < 1,5$) tuy nhiên với chế độ quan sát chọn lọc ion, vẫn có thể định lượng một cách chính xác các chất ngay cả khi các pic sắc khí không tách ra khỏi nhau hoàn toàn.

Bảng 3.1 Thời gian lưu sắc ký của các chất chuẩn PCDD/F và chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$

STT	Chất	Thời gian lưu (phút)	Tỷ lệ tín hiệu/nhiều	Tỷ lệ 2 mảnh ion
1	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD (IS)	24,03	948	0,83
2	2,3,7,8-TCDF	24,35	12	0,69
3	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	24,34	301	0,84
4	2,3,7,8-TCDD	25,16	7	0,66
5	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	25,12	174	0,81
6	1,2,3,7,8-PeCDF	30,04	46	1,45
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	30,02	244	1,65
8	2,3,4,7,8-PeCDF	32,04	87	1,47
9	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	32,00	948	1,60
10	1,2,3,7,8-PeCDD	32,41	48	1,70
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	32,36	121	1,63
12	1,2,3,4,7,8-HxCDF	37,76	43	1,27
13	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	37,71	226	0,49
14	1,2,3,6,7,8-HxCDF	37,98	47	1,32
15	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	37,96	273	0,57
16	2,3,4,6,7,8-HxCDF	39,58	35	1,22
17	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	39,53	234	0,53
18	1,2,3,4,7,8-HxCDD	39,78	29	1,36
19	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	39,76	153	1,25
20	1,2,3,6,7,8-HxCDD	40,00	27	1,32
21	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	39,96	149	1,23
22	1,2,3,7,8,9-HxCDD	40,71	40	1,31
23	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD (IS)	40,69	151	1,30
24	1,2,3,7,8,9-HxCDF	41,44	45	1,35
25	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	41,40	151	1,31
26	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	44,95	36	0,94
27	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	44,94	211	0,47
28	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	47,33	31	1,01
29	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	47,30	194	1,05
30	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	48,25	25	1,17
31	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	48,22	151	0,47
32	OCDD	53,47	42	0,89
33	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	53,45	211	0,90
34	OCDF	53,69	19	0,91

Kết quả thu được từ bảng 3.1 cho thấy thời gian lưu của các đồng loại PCDD/Fs tăng khi tăng mức độ chlor hóa trong phân tử. Các chất chuẩn đồng hành được đưa vào quá trình phân tích do có cấu tạo, tính chất lí hóa giống với chất phân tích; có cùng tương tác với hệ phân tích bao gồm tách chiết, xử lí, tách sắc ký giống chất phân tích, luôn đi cùng chất phân tích nên chúng có cùng thời gian lưu với các chất PCDD/Fs tương ứng. Sự sai khác về thời gian lưu của 15 cặp chất phân tích – chuẩn đồng hành tương ứng tại điểm MCS1 nằm trong khoảng từ 0,6 – 3 s (<6 s) đáp ứng yêu cầu của phương pháp tiêu chuẩn. Tỷ lệ tín hiệu/nhiều của tất cả các chất đều lớn hơn 3 đảm bảo khả năng phát hiện các đồng loại PCDD/Fs. Tỷ lệ đa dạng ion đối với các pic tín hiệu đã được đánh giá để phù hợp với sự đa dạng về mặt lý thuyết và sự thay đổi trong các hệ số đáp ứng đối với các dung dịch chuẩn tham chiếu trong một lần chạy được giới hạn ở mức 15%. Mỗi khối cố định (lock mass) được quan sát thấy không thay đổi quá 20% trong suốt cửa sổ thời gian lưu tương ứng của nó, do đó không tìm thấy lỗi nào trong hiệu chỉnh độ trôi khối lượng của điện trường bằng cách sử dụng khối khóa và khối hiệu chuẩn trong quá trình phân tích.

3.1.2. Kết quả các đường chuẩn, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS

Đường chuẩn của 17 chất PCDD/Fs được xây dựng trong khoảng nồng độ từ 0,05 đến 20 pg/ μ L (đối với nhóm tetra); từ 0,25 đến 100 pg/ μ L (đối với các nhóm penta, hexa và hepta) và từ 0,5 đến 200 pg/ μ L (đối với nhóm octa). Các đường chuẩn đều có độ tuyến tính cao ($R^2 > 0,999$) cho thấy có mối quan hệ tuyến tính giữa tín hiệu đo và nồng độ chất trong khoảng nồng độ khảo sát.

Giới hạn phát hiện của thiết bị (LOD) và giới hạn định lượng của thiết bị (LOQ) đối với từng chỉ tiêu PCDD/Fs được xác định thông qua phân tích lặp lại 7 dung dịch chuẩn MCS1 với thể tích bơm phân tích là 2 μ L. Giá trị LOD, LOQ của thiết bị tương ứng với các chất phân tích được đưa ra trong Bảng 3.2.

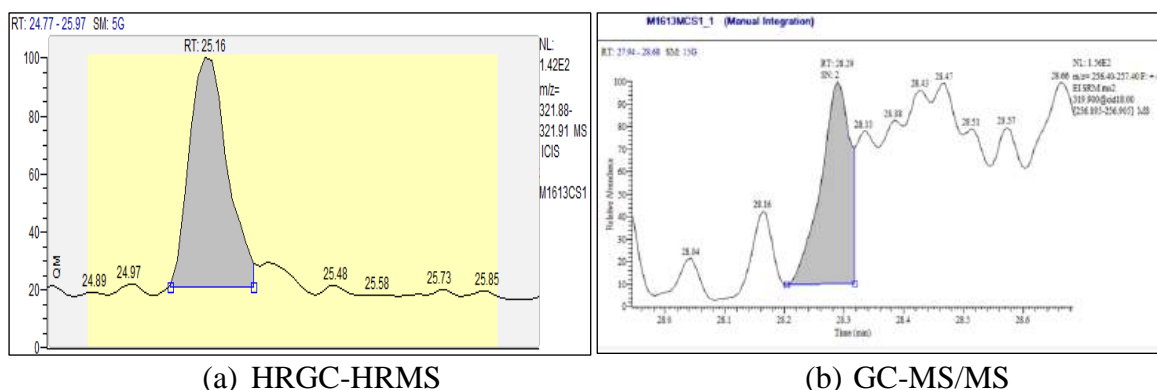
Các giá trị LOD của các cấu tử trên thiết bị HRGC-HRMS dao động từ 0,035 đến 0,577 pg/ μ L, tương ứng với giá trị LOQ của thiết bị khoảng từ 0,107 đến 1,75 pg/ μ L, trong đó giới hạn phát hiện của 2,3,7,8-TCDF là nhỏ nhất và của OCDD là lớn nhất.

Bảng 3.2 Đường chuẩn, LOD, LOQ của PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS

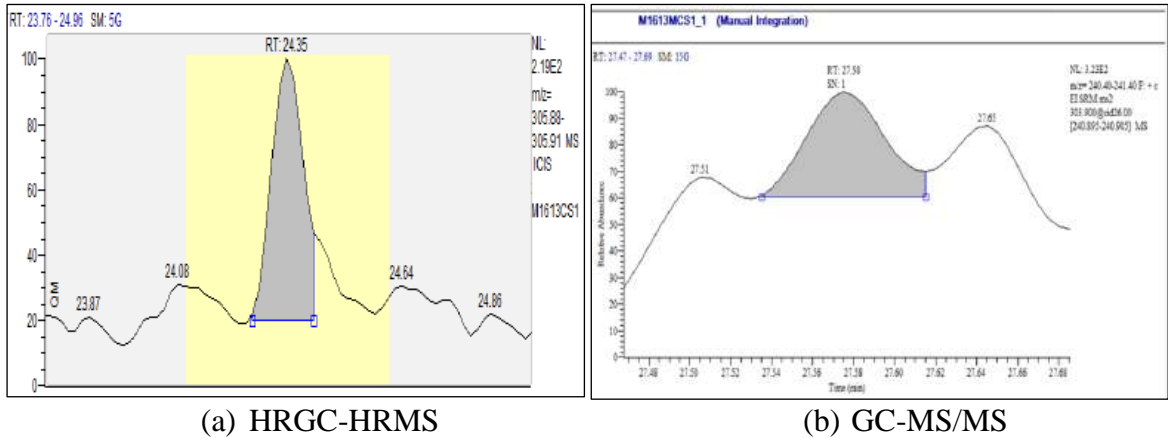
TT	Tên chất	Khoảng nồng độ (pg/μL)	Phương trình đường chuẩn	R ²	LOD	LOQ
					(pg/μL)	
1	2,3,7,8-TCDD	0,050-20,0	$y = 0,104x - 0,002$	0,99998	0,050	0,151
2	1,2,3,7,8-PeCDD	0,250-100	$y = 0,108x - 0,055$	0,99971	0,053	0,161
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,250-100	$y = 0,108x - 0,002$	0,99999	0,074	0,225
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,250-100	$y = 0,102x - 0,023$	0,99995	0,051	0,154
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,250-100	$y = 0,105x - 0,018$	0,99995	0,176	0,533
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,250-100	$y = 0,109x - 0,031$	0,99990	0,126	0,381
7	OCDD	0,500-200	$y = 0,053x + 0,005$	0,99998	0,577	1,75
8	2,3,7,8-TCDF	0,050-20	$y = 0,127x - 0,011$	0,99975	0,035	0,107
9	1,2,3,7,8-PeCDF	0,250-100	$y = 0,111x - 0,056$	0,99975	0,050	0,150
10	2,3,4,7,8- PeCDF	0,250-100	$y = 0,112x - 0,014$	0,99998	0,149	0,451
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,250-100	$y = 0,116x - 0,026$	0,99993	0,054	0,163
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,250-100	$y = 0,122x + 0,055$	0,99961	0,047	0,142
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,250-100	$y = 0,108x + 0,019$	0,99985	0,030	0,091
14	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,250-100	$y = 0,111x - 0,004$	0,99999	0,038	0,115
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,250-100	$y = 0,113x + 0,009$	0,99999	0,048	0,144
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,250-100	$y = 0,114x - 0,030$	0,99996	0,097	0,293
17	OCDF	0,500-200	$y = 0,047x - 0,022$	0,99984	0,270	0,817

3.1.3. Kết quả so sánh các thông số phân tích PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS và GC-MS/MS

Điểm thấp nhất của đường chuẩn MCS1, tương đương nồng độ các chất nằm trong khoảng từ 0,05 – 0,5 pg/μL được phân tích trên cả hai thiết bị HRGC-HRMS và GC-MS/MS. Trong đó, 2 chất chuẩn 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF có nồng độ thấp nhất 0,05 pg/μL nên sắc đồ phân tích của chúng được đưa ra trong hình 3.2 và 3.3 để so sánh độ nhạy của hai thiết bị phân tích.



Hình 3.2 Sắc đồ chất chuẩn 2,3,7,8-TCDD tại điểm chuẩn MCS1 phân tích trên 2 thiết bị



Hình 3.3 Sắc đồ chất chuẩn 2,3,7,8-TCDF tại điểm chuẩn MCS1 phân tích trên 2 thiết bị

Các chất chuẩn nhóm tetra-PCDD/Fs có nồng độ 0,05 pg/μL không phát hiện được trên thiết bị GC-MS/MS do tỉ lệ tín hiệu trên nhiễu (S/N) tương ứng của 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF lần lượt là 2 và 1, trong khi đó giá trị S/N của hai chất chuẩn này khi phân tích trên HRGC-HRMS lần lượt là 4 và 5 (>3). Đồng thời, các giá trị LOD và LOQ đối với 17 đồng loại phân tích bằng HRGC-HRMS thấp hơn 3–19 lần so với thiết bị GC-MS/MS. Từ những kết quả trên cho thấy độ nhạy của GC-HR/MS tốt hơn khá nhiều so với độ nhạy của GC-MS/MS.

Bảng 3.3 Đường chuẩn, LOD, LOQ của PCDD/Fs trên thiết bị GC-MS/MS

TT	Tên chất	Khoảng nồng độ (pg/μL)	Phương trình đường chuẩn	R ²	LOD	LOQ
					(pg/μL)	
1	2,3,7,8-TCDD	0,200-20,0	$y = 0,135x - 0,002$	1,0000	0,201	0,610
2	1,2,3,7,8-PeCDD	1,00-100	$y = 0,124x - 0,040$	1,0000	0,998	3,02
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,00-100	$y = 0,124x - 0,076$	1,0000	0,225	0,682
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,00-100	$y = 0,117x + 0,034$	1,0000	0,365	1,11
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,00-100	$y = 0,107x - 0,019$	1,0000	1,04	3,16
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,00-100	$y = 0,089x - 0,028$	1,0000	0,311	0,943
7	OCDD	2,00-200	$y = 0,060x - 0,003$	1,0000	1,45	4,40
8	2,3,7,8-TCDF	0,200-20,0	$y = 0,208 - 0,021$	1,0000	0,149	0,451
9	1,2,3,7,8-PeCDF	1,00-100	$y = 0,168x - 0,061$	1,0000	0,273	0,826
10	2,3,4,7,8- PeCDF	1,00-100	$y = 0,168x - 0,052$	1,0000	0,472	1,43
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,00-100	$y = 0,149x - 0,074$	1,0000	0,557	1,69
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,00-100	$y = 0,174x + 0,040$	1,0000	0,880	2,67
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,00-100	$y = 0,165x - 0,011$	1,0000	0,225	0,683
14	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,00-100	$y = 0,129x - 0,049$	1,0000	0,498	1,51
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,00-100	$y = 0,134x + 0,020$	1,0000	0,235	0,712
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,00-100	$y = 0,112x - 0,029$	1,0000	0,267	0,810
17	OCDF	2,00-200	$y = 0,062x - 0,088$	1,0000	1,42	4,31

Do mức nồng độ điểm chuẩn MCS1 không thể phát hiện được trên GC-MS/MS nên đường chuẩn được xây dựng trên thiết bị này chỉ bao gồm 4 điểm chuẩn (MCS2-MCS5). Giá trị RRF trung bình của 17 đồng loại nằm trong khoảng 0,81–1,88 đối với GC-QqQMS/MS (4 điểm chuẩn) và 0,84–1,26 đối với GC-HR/MS (5 điểm chuẩn). Giá trị RRF_{tb} của các đồng loại PCDD/Fs có RSD <20% đối với cả hai phương pháp và phù hợp với các tiêu chí được đưa ra trong phương pháp USEPA 1613.

Bảng 3.4 So sánh các thông số phân tích PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS và GC-MS/MS

Thông số	HRGC-HRMS		GC-MS/MS	
Khoảng tuyến tính	5 điểm (MCS1-MCS5)		4 điểm (MCS2-MCS5)	
Độ nhạy	MCS1 (0,05-0,5 pg/ μ L)		MCS2 (0,2-2 pg/ μ L)	
LOD (pg/μL)	0,030 – 0,577		0,149 – 1,45	
Độ lặp lại – RSD % (bơm lặp lại 5 lần điểm thấp nhất của đường chuẩn)	0,4-3,0% (MCS1)		1,0-4,6% (MCS2)	
RRF_{tb}, RSD	RRF_{tb}	RSD (%)	RRF_{tb}	RSD (%)
2,3,7,8-TCDD	1,03	2,21	1,31	5,9
1,2,3,7,8-PeCDD	0,99	6,7	1,13	13
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,06	5,4	0,93	10
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,01	7,1	1,27	11
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,04	1,5	1,03	5,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,06	4,5	0,81	13
OCDD	1,06	1,4	1,19	1,4
2,3,7,8-TCDF	1,17	5,0	1,26	11
1,2,3,7,8-PeCDF	1,04	6,1	1,51	16
2,3,4,7,8- PeCDF	1,09	2,3	1,13	13
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,09	7,4	1,31	17
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,26	3,8	1,88	11
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,08	3,3	1,64	0,73
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,06	5,3	1,12	19
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,13	3,5	1,38	3,6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,07	4,7	1,03	13
OCDF	0,84	13	1,13	8,2
Thời gian phân tích	56,95 phút		64,95 phút	

RSD thể hiện khả năng phân tích lặp tại điểm thấp nhất của đường chuẩn, có giá trị thấp hơn 5% đối với GC-QqQ (MS/MS) và thấp hơn 3% đối với HRGC-HRMS. Bảng 3.4 đưa ra các kết quả so sánh giữa hai thiết bị phân tích, kết quả cho thấy HRGC-HRMS tương đối vượt trội về độ nhạy và độ lặp lại, đặc biệt là khả năng phân tích tốt ở mức hàm lượng thấp, phù hợp cho phân tích lượng vết, siêu vết của

hàm lượng PCDD/Fs trong các mẫu môi trường. Các kết quả thu được bằng GC-MS/MS cũng đáp ứng các tiêu chí của phương pháp US EPA trong phân tích PCDD/Fs nhưng cần mở rộng nghiên cứu về phạm vi nồng độ cũng như nền mẫu để có thể áp dụng phương pháp này cho các mẫu thực tế. Do đó, thiết bị HRGC-HRMS với các điều kiện và thông số phân tích ở mục 3.1.1 và 3.1.2 hoàn toàn đáp ứng yêu cầu phân tích và là lựa chọn tối ưu để áp dụng phân tích PCDD/Fs trong các nền mẫu môi trường ngay cả ở mức siêu vết (fg).

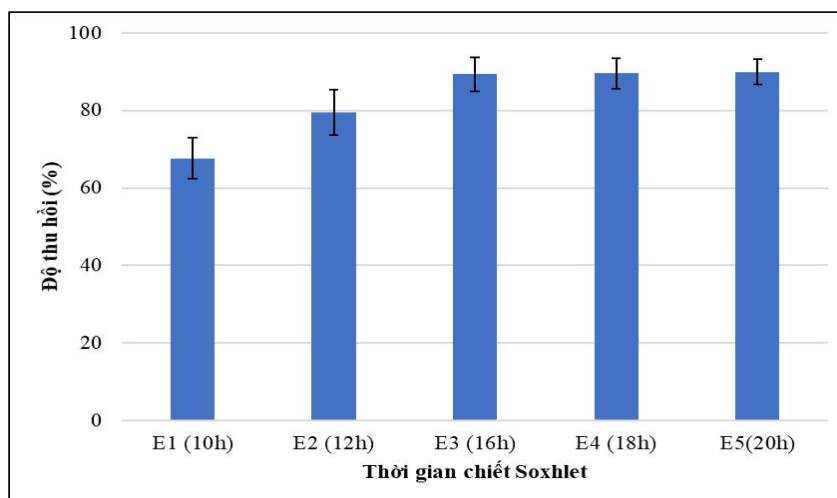
3.2. Kết quả nghiên cứu quy trình xử lý mẫu khí và trầm tích để phân tích PCDD/Fs

Các thí nghiệm nghiên cứu quy trình xử lý mẫu được tiến hành bằng cách thêm chuẩn đồng hành trước quá trình xử lý mẫu. Chất chuẩn đồng hành (chuẩn đánh dấu đồng vị) $^{13}\text{C}_{12}$ có tính chất hóa học tương tự với chất phân tích, vì vậy chất chuẩn này được thêm vào mẫu nhằm kiểm soát hiệu quả xử lý mẫu cũng như loại bỏ các yếu tố gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích mẫu. Điều này giúp loại bỏ các sai số do quá trình chuẩn bị mẫu, bơm mẫu, giúp cải thiện độ chính xác và độ tin cậy của kết quả phân tích. Do đó, hiệu quả của quá trình xử lý mẫu được đánh giá thông qua độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành.

3.2.1. Kết quả tối ưu quá trình chiết mẫu

3.2.1.1. Kết quả khảo sát thời gian chiết Soxhlet đối với mẫu khí

Thời gian chiết mẫu khí bằng phương pháp chiết Soxhlet được khảo sát ở 5 mức, tương ứng 10 giờ, 12 giờ, 16 giờ, 18 giờ và 20 giờ. Độ thu hồi của các chất chuẩn đồng vị đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ sau quá trình chiết Soxhlet với các thời gian chiết khác nhau được trình bày trong bảng 3.5 và hình 3.4.



Hình 3.4 Độ thu hồi trung bình các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ tương ứng thời gian chiết Soxhlet khác nhau

Bảng 3.5 Độ thu hồi (%) của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ tại các thời gian chiết Soxhlet khác nhau

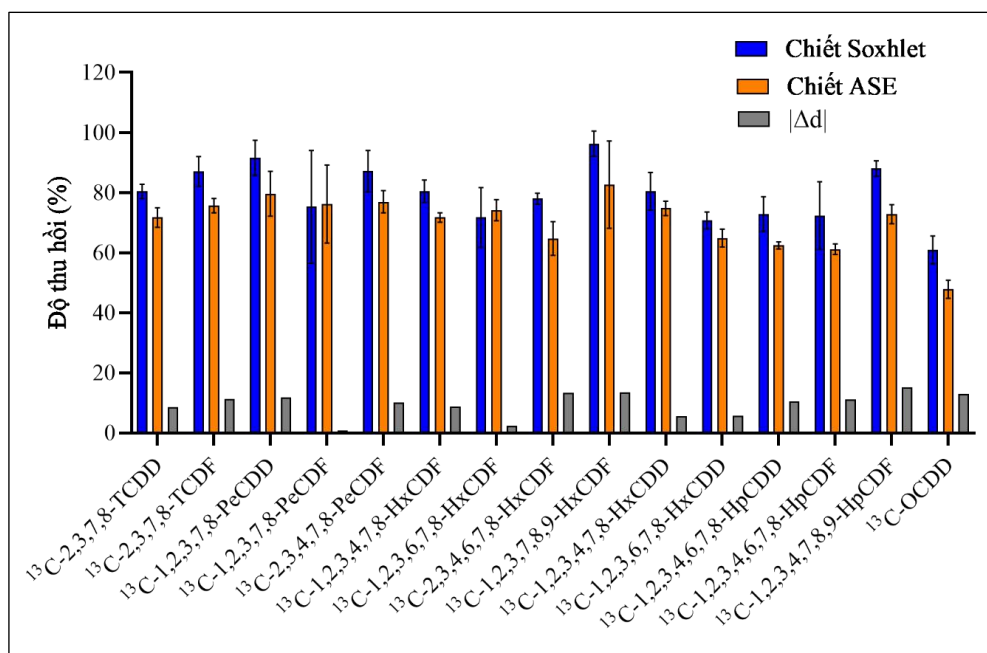
STT	Tên chất	Thời gian chiết (giờ)				
		10 (E1)	12 (E2)	16 (E3)	18 (E4)	20 (E5)
1	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	67,3	70,4	89,1	90,0	90,3
2	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	72,2	80,6	91,1	92,0	92,1
3	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	69,9	75,4	92,1	92,0	92,8
4	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	72,1	81,0	89,9	88,0	89,0
5	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	68,3	78,8	85,2	86,1	87,0
6	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	58,0	69,3	83,3	82,0	85,0
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	71,2	87,9	89,1	90,0	90,3
8	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	58,3	72,6	91,7	91,5	89,0
9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	66,4	81,2	87,9	88,3	89,4
10	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	68,5	80,4	88,5	91,0	90,9
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	76,2	88,3	101	98,3	97,6
12	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	59,9	78,2	89,6	90,2	89,9
13	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	65,7	82,3	90,1	91,0	92,3
14	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	71,1	87,3	89,5	90,1	88,9
15	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	68,4	78,3	82,2	83,1	84,6

Kết quả trong bảng 3.5 cho thấy ảnh hưởng của thời gian chiết đối với các nhóm đồng loại PCDD/Fs là khác nhau. Độ thu hồi của một số chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ nhóm tetra-, penta- tăng nhẹ từ 10 giờ lên 12 giờ (tăng trung bình 7.3%) và tăng cao nhất tại 16 giờ (tăng trung bình 12.2%). Độ thu hồi của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ nhóm hexa-, hepta-, octa tăng nhanh từ 10 giờ đến 12 giờ (tăng trung bình 14.2%) và đạt tối ưu tại 16 giờ (trung bình đạt 80,6%). Khi thời gian chiết tăng từ 16 giờ -18 giờ, độ thu hồi các chất chuẩn đồng hành (chuẩn đánh dấu đồng vị) đều tăng nhẹ (0,6-2,5%), một số chất giảm hiệu suất $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF, $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF, $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF, $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF, $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD. Đồng thời, độ thu hồi của các chất chuẩn chỉ có những thay đổi nhỏ (tăng trung bình 0,4%) khi thay đổi thời gian chiết lên 20 giờ.

Nhìn chung khi tăng thời gian chiết, độ thu hồi của các chất có xu hướng tăng và đạt tối ưu khi thời gian chiết đạt 16 giờ với độ thu hồi trung bình của 15 chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ đạt 89,4%, độ lệch chuẩn 4,4% (hình 3.4). Vì vậy để tiết kiệm thời gian phân tích mẫu cũng như đảm bảo hiệu quả chiết mẫu, thời gian chiết Soxhlet thích hợp cho các nền mẫu khí được lựa chọn là 16 giờ.

3.2.1.2. Kết quả khảo sát phương pháp chiết mẫu trầm tích

Để giảm thiểu lượng dung môi hữu cơ sử dụng trong quá trình chiết, phương pháp ASE là một kỹ thuật mới được sử dụng để thay thế phương pháp chiết Soxhlet truyền thống. Hiệu quả chiết PCDD/Fs từ nền mẫu trầm tích bằng hai phương pháp chiết được đánh giá qua độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành thêm vào mẫu trước khi chiết. Kết quả so sánh độ thu hồi các chất chuẩn thu được từ hai phương pháp chiết được trình bày trong hình 3.5.



Hình 3.5 Độ thu hồi chất chuẩn ¹³C₁₂ trong mẫu trầm tích với hai phương pháp chiết Soxhlet và ASE (n=3)

Độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành trong mẫu trầm tích thu được từ phương pháp chiết Soxhlet nằm trong khoảng 60,9 - 96,3% và đạt từ 47,9 - 82,6% đối với phương pháp chiết ASE. Kết quả cho thấy hiệu quả chiết của phương pháp ASE đối với mẫu trầm tích không có sự chênh lệch nhiều so với phương pháp Soxhlet đối với các nhóm thế tetra- và penta-. Độ thu hồi các chất chuẩn ¹³C₁₂-hexaCDF, heptaCDF và OCDD bằng phương pháp chiết ASE thấp hơn 10-15% so với phương pháp chiết Soxhlet do các chất này có phân tử khối lớn hơn, cần thời gian lâu hơn để tách ra khỏi nền mẫu. Kết quả so sánh độ thu hồi theo từng cặp chất chuẩn đồng hành thu được giữa hai phương pháp chiết Soxhlet và chiết ASE bằng kiểm định Wilcoxon (phụ lục 4) cho thấy phương pháp chiết Soxhlet có hiệu quả chiết cao hơn phương pháp chiết ASE (giá trị p=0,001<0,05). Tuy nhiên các giá trị độ thu hồi của chất chuẩn đồng vị PCDD/Fs thu được từ phương pháp chiết ASE đều nằm trong khoảng tham khảo của phương pháp tiêu chuẩn US EPA 1613 và EN 1948-2. Ngoài ra, phương

pháp chiết ASE có ưu điểm hơn so với chiết Soxhlet là giúp giảm đáng kể lượng dung môi sử dụng (giảm 10 lần từ 300 mL còn 30 mL) và giảm thời gian chiết mẫu (giảm 40 lần từ 16 giờ còn 22 phút). Vì vậy, phương pháp chiết ASE có thể áp dụng đối với nền mẫu trầm tích đảm bảo hiệu quả phân tích mẫu đồng thời tiết kiệm thời gian, chi phí phân tích.

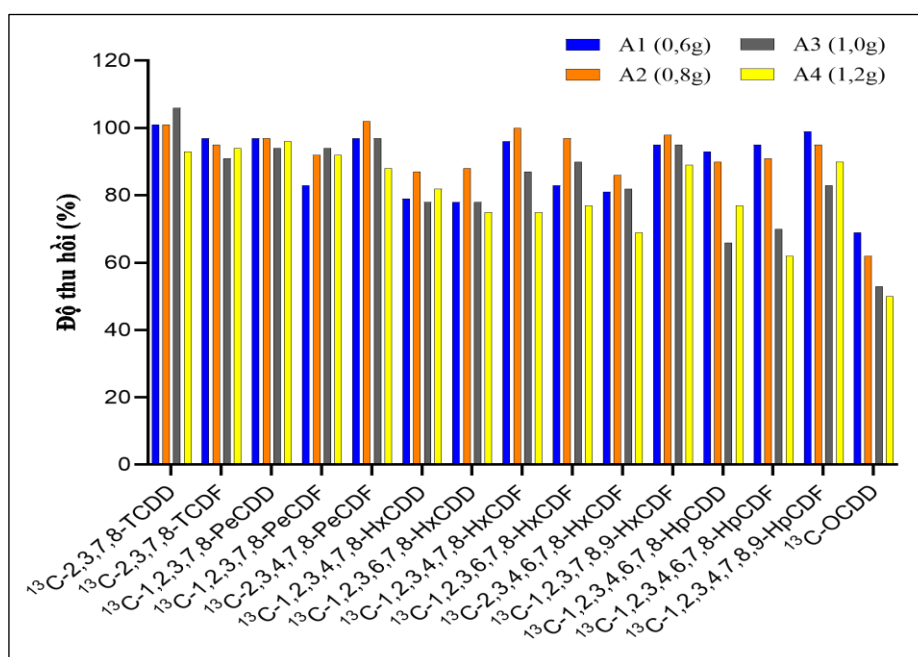
Từ kết quả các thí nghiệm tối ưu quy trình chiết mẫu, phương pháp chiết áp dụng cho mẫu khí (không khí xung quanh, khí thải) là phương pháp chiết Soxhlet bằng 300 mL hỗn hợp dung môi hexane:DCM (4;1) trong 16 giờ. Phương pháp chiết tối ưu với nền mẫu trầm tích là phương pháp ASE sử dụng 30 mL dung môi toluene trong thời gian chiết 22 phút.

3.2.2. Kết quả tối ưu hệ cột làm sạch mẫu

3.2.2.1. Kết quả tối ưu hóa cột than hoạt tính

a. Kết quả khảo sát khối lượng vật liệu cột than hoạt tính

Nhằm tối ưu hóa khối lượng vật liệu nhồi đối với cột than hoạt tính, thí nghiệm khảo sát được tiến hành với 4 mức khối lượng khác nhau A1, A2, A3, A4, tương ứng 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 g than hoạt tính. Chuẩn bị 4 cột với thứ tự nhồi cột: Bông thủy tinh, 3g Na₂SO₄, than hoạt tính, 3g Na₂SO₄. Hiệu quả làm sạch của cột than hoạt tính được đánh giá thông qua độ thu hồi của các chất chuẩn ¹³C₁₂ qua bốn cột tương ứng với 4 khối lượng khác nhau của chất nhồi trong hình 3.6.

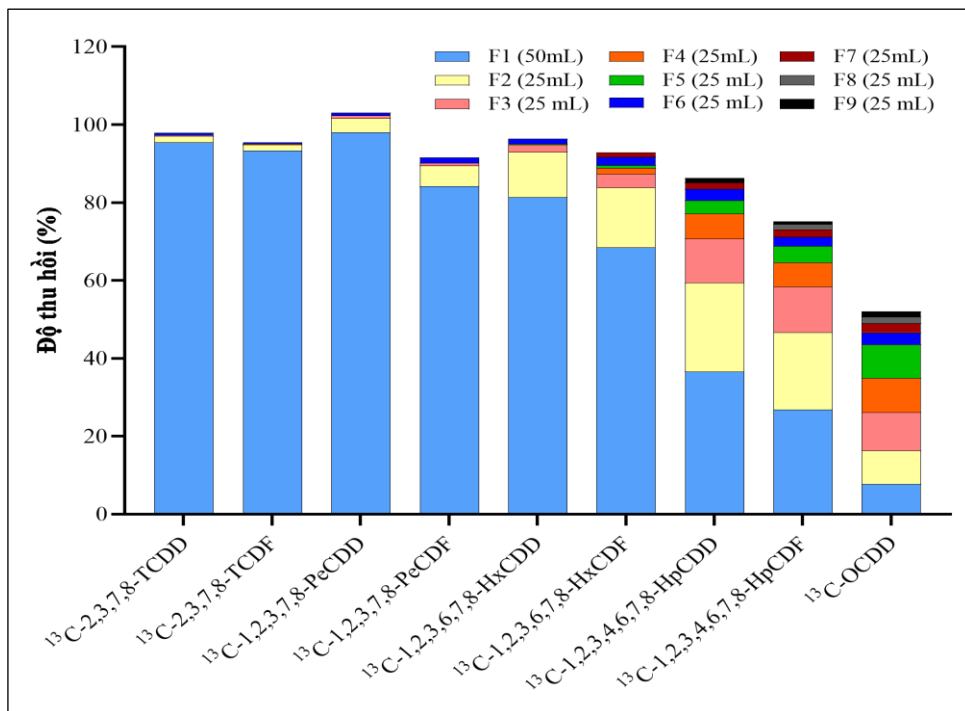


Hình 3.6 So sánh độ thu hồi các chất chuẩn ¹³C₁₂ M1613 khảo sát khối lượng cột than hoạt tính

Độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ nhóm penta- và hexa- có xu hướng tăng khi tăng khối lượng than hoạt tính từ 0,6 đến 0,8g và giảm dần khi tăng khối lượng lên 1,0g và 1,2g. Các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ nhóm tetra- không có sự chênh lệch lớn giữa 4 mẫu, trong khi có hiệu suất các chất nhóm hepta-, octa- ổn định ở mẫu A1, A2 và giảm dần ở mẫu A3, A4. Trong đó, độ thu hồi của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ thu được ở cột A2 (tương đương 0,8g than hoạt tính) nằm trong khoảng từ 62,5% ($^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD) đến 103% ($^{13}\text{C}_{12}$ -23478-PeCDF). Tuy nhiên khi tăng đến 1,2 g than hoạt tính thì hiệu suất các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ lại giảm dần. Do đó để đảm bảo hiệu suất cũng như giảm lượng hóa chất sử dụng, khối lượng than hoạt tính nhồi cột được chọn là 0,8g.

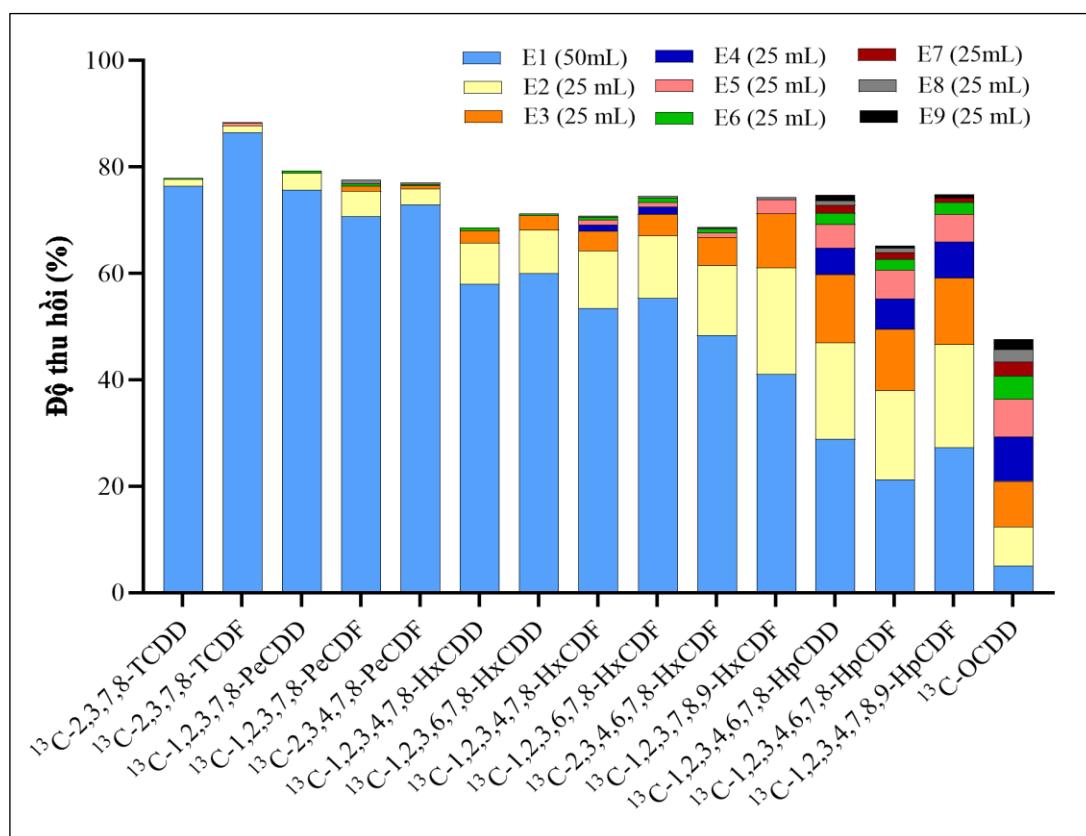
b. Kết quả khảo sát thể tích dung môi rửa giải cột than hoạt tính

Sau khi xác định lượng chất nhồi của cột than hoạt tính, lượng dung môi rửa giải được tiếp tục khảo sát với dung môi sử dụng là toluen. Tiến hành thí nghiệm khảo sát trên hai nhóm chất chuẩn đồng hành theo hai phương pháp tiêu chuẩn là US EPA 1613 (M1613) và US EPA 23 (M23). Thí nghiệm rửa giải được chia thành 9 phân đoạn riêng biệt, với tổng thể tích dung môi rửa giải là 250 mL. Mỗi phân đoạn sau khi rửa giải được cô quay về thể tích nhỏ, thổi dưới dòng khí N_2 và thêm chất nội chuẩn trước khi bơm phân tích trên thiết bị. Độ thu hồi của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ của từng phân đoạn trong từng phương pháp được xác định và trình bày trong hình 3.7 và hình 3.8.



Hình 3.7 So sánh độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ M23 trên các phân đoạn rửa giải cột than hoạt tính

Kết quả thu được từ hai phương pháp đều tương tự nhau. Ngay tại phân đoạn F2 (75mL) các nhóm chất từ tetra- đến penta- gần như đã được rửa giải hoàn toàn (từ 90%-100% đối với M23 và từ 75%-90% đối với M1613). Thể tích rửa giải tối ưu đối với các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ nhóm hexa- là 100 mL (phân đoạn F3) và đối với nhóm hepta- là 125 mL (phân đoạn F4). Đối với chất chuẩn nhóm octa- ($^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD) tăng đều từ F1-F5 (tổng 150mL) với tổng hiệu suất khoảng 40-45%, hiệu suất này hoàn toàn đáp ứng giới hạn của US EPA 1613 về hiệu suất của $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD (17%-157%). Khi tăng thể tích rửa giải từ F6-F9 (mỗi phân đoạn 25 mL toluen), hiệu suất của $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD tăng không đáng kể. Do đó, dựa trên tiêu chí tiết kiệm hóa chất dung môi và cũng đảm bảo độ thu hồi các chất chuẩn nằm trong giới hạn cho phép của phương pháp tiêu chuẩn, thể tích dung môi toluen dùng để rửa giải cột than hoạt tính được lựa chọn là 150 mL.



Hình 3.8 So sánh độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ M1613 trên các phân đoạn rửa giải cột than hoạt tính

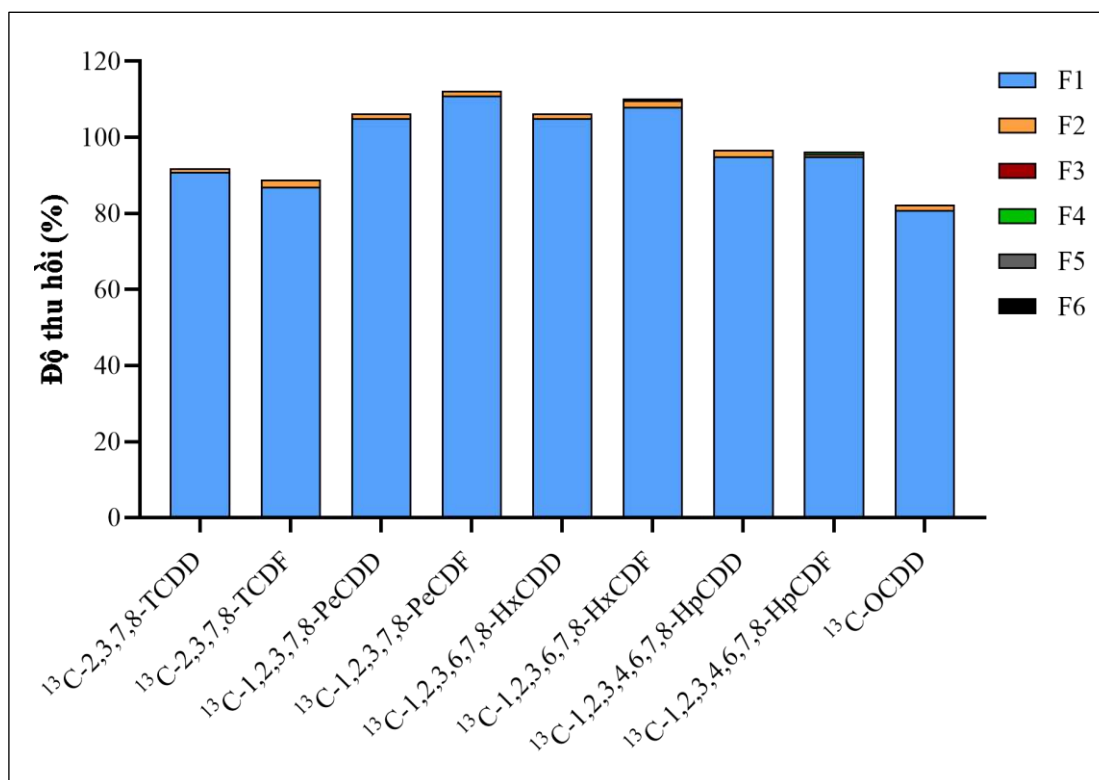
Kết quả quá trình khảo sát tối ưu hóa điều kiện làm sạch trên cột than hoạt tính cho thấy thành phần cột than hoạt tính bao gồm các phân lớp bông thủy tinh, 3g Na_2SO_4 , 0,8g than hoạt tính, 3g Na_2SO_4 và 150 mL dung môi toluene được dùng để rửa giải các hợp chất PCDD/Fs ra khỏi cột than hoạt tính trong quy trình làm sạch mẫu môi trường.

3.2.2.2. Kết quả tối ưu hóa cột silica gel đa lớp

a. Kết quả khảo sát thể tích dung môi rửa giải cột silica gel đa lớp

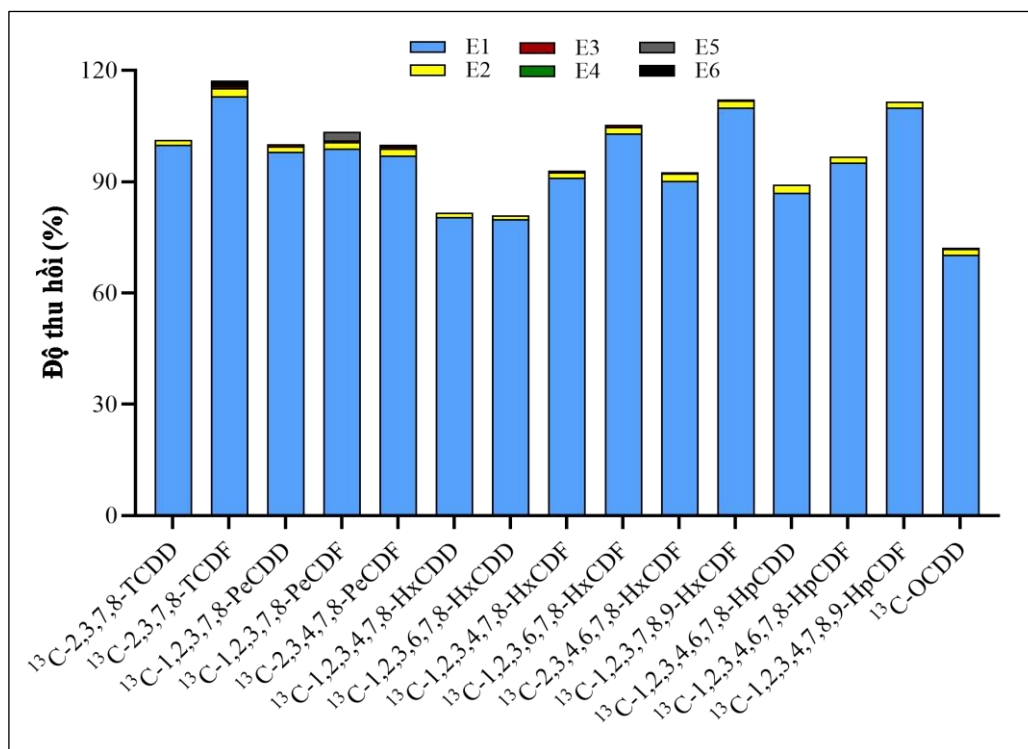
Dung môi để rửa giải dioxin có độ phân cực thấp, thường là hexane nhưng phổ biến nhất hỗn hợp của hexane và lượng nhỏ dichloromethane; do đó hỗn hợp dichloromethane: hexane (5:95, v/v) được lựa chọn là dung môi rửa giải trong các thí nghiệm khảo sát cũng như trong quy trình phân tích mẫu. Kết quả khảo sát các phân đoạn được trình bày trong hình 3.9.

Các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ M23 (áp dụng cho mẫu khí thải) thêm vào mẫu qua phân đoạn đầu tiên 50 mL đã được rửa giải gần như hoàn toàn (81%-111%). Tại phân đoạn thứ 2 (50 mL tiếp theo), hiệu suất của các chất chỉ dao động khoảng 1-2%. Các phân đoạn F3, F4, F5, F6 hầu như không thấy xuất hiện tín hiệu của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$. Vì vậy thể tích hỗn hợp dung môi Hex: DCM (95:5, v/v) tối ưu sử dụng để rửa giải cột silica gel đa lớp là 50 mL đảm bảo độ thu hồi của các chất chuẩn và tiết kiệm tối đa lượng dung môi.



Hình 3.9 Độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ M23 qua 6 phân đoạn rửa giải cột silica gel đa lớp

Tương tự như phương pháp M23, các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ của phương pháp M1613 cũng được thêm vào trong quá trình khảo sát phân đoạn dung môi rửa giải cột silica gel đa lớp. Kết quả độ thu hồi 15 chất chuẩn này được đưa ra trong hình 3.10.

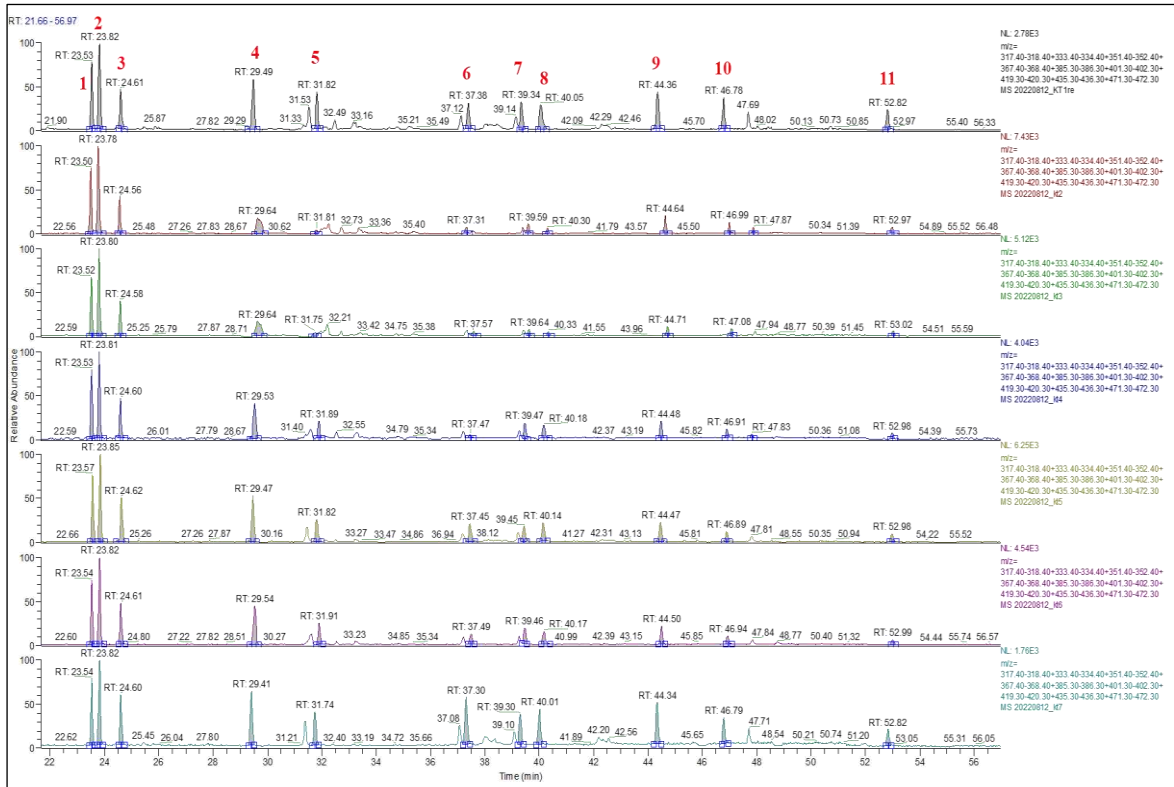


Hình 3.10 Độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ M1613 các phân đoạn rửa giải cột silica gel đa lớp

Ngay tại phân đoạn E1 (50 mL) các chất chuẩn đã được rửa giải gần như hoàn toàn, với hiệu suất nằm trong khoảng 70,3 - 110%. Phân đoạn E2 (50 mL tiếp theo) chỉ thu được 1,1 - 2,2% các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$. Các phân đoạn còn lại hầu như không còn phát hiện các chất chuẩn này. Vì vậy, thể tích dung môi Hex: DCM (95:5, v/v) để rửa giải cột silica gel đa lớp đối với các mẫu môi trường là 50 mL.

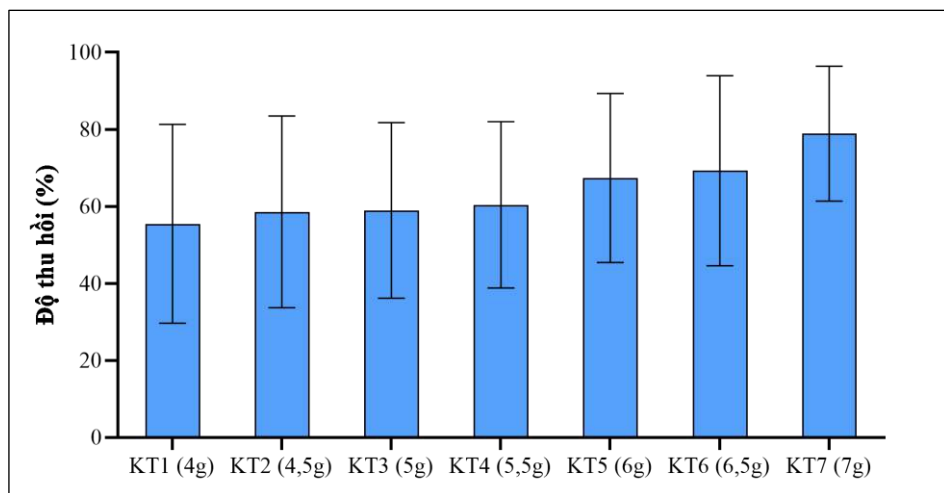
b. Kết quả khảo sát khối lượng vật liệu 22% H_2SO_4 +silica gel

Hình 3.11 biểu diễn sắc đồ trích xuất ion của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trong 7 mẫu khí thải tương ứng với 7 mức khối lượng của vật liệu nhồi 22% H_2SO_4 +silica gel trên cột silica gel đa lớp. Các mẫu KT1 đến KT4 có đường nền khá cao, một số pic chưa tách hoàn toàn khỏi nhau như cặp chất $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF; $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD và cặp chất $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD; $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD. Mẫu KT5 đến KT7 có sự thay đổi rõ rệt, đường nền giảm và khả năng tách các chất tốt hơn. Khi xét đến sắc đồ ion của từng chất đối với một số đồng loại khó tách như $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF, $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD; $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF; $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD; $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD đối với các mẫu KT1, KT2, KT3; KT4 khó nhận thấy sự phân tách rõ ràng. Khi tăng khối lượng vật liệu nhồi tương ứng các mẫu KT5, KT6, KT7, các chất này đã được phân tách hoàn toàn.



Ghi chú: 1- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD, 2- $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF, 3- $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD, 4- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF, 5- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD, 6- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF, 7- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD, 8- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD, 9- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 10- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 11- $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD.
 KT1: 4,0g; KT2: 4,5g; KT3: 5,0g; KT4: 5,5g; KT5: 6,0g; KT6: 6,5g, KT7: 7,0g

Hình 3.11 Sắc đồ trích xuất ion (EIC) của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trong các mẫu khí thải khảo sát khối lượng 22% H_2SO_4 +silica gel



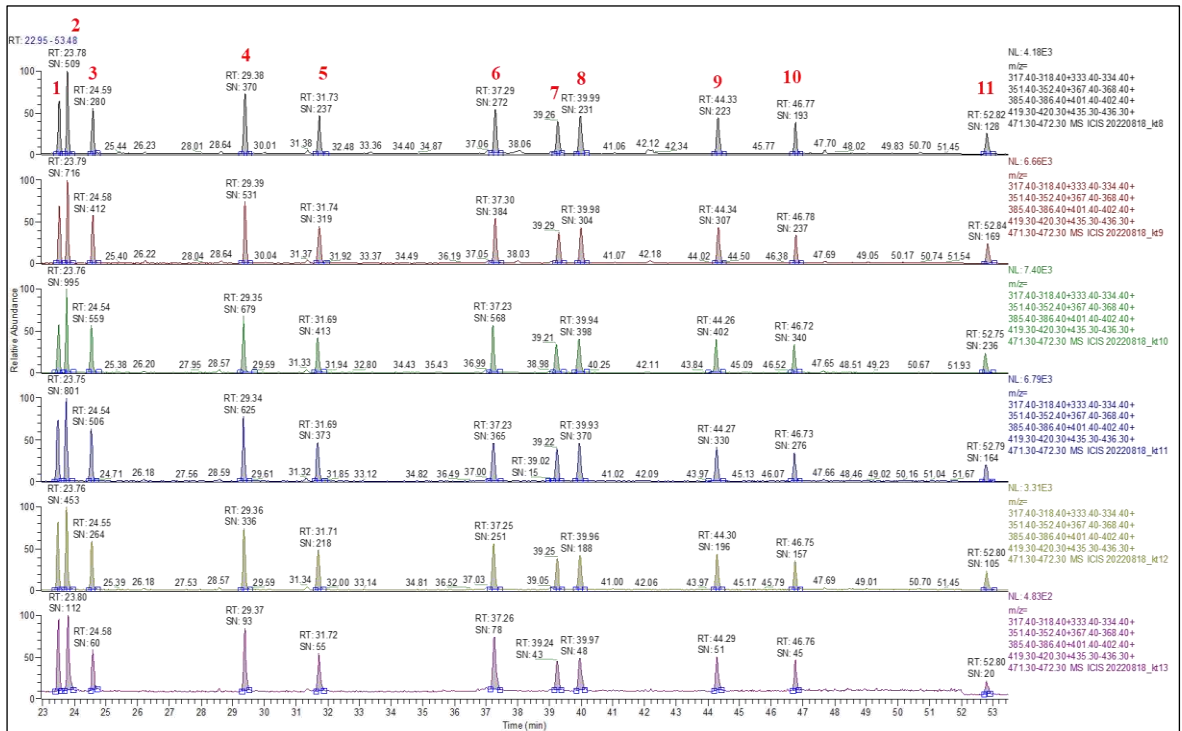
Hình 3.12. Độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ thêm vào các mẫu khí thải khảo sát khối lượng 22% H_2SO_4 +silica gel

Độ thu hồi các chất chuẩn đánh dấu đồng vị $^{13}\text{C}_{12}$ có xu hướng tăng dần khi tăng khối lượng vật liệu 22% H_2SO_4 +silica gel từ 4g (KT1) đến 7g (KT7), đặc biệt là các chất $^{13}\text{C}_{12}$ -12378-PeCDD, hiệu suất tăng từ 23,4% đến 84,9%, hiệu suất chất

$^{13}\text{C}_{12}$ -123678-HxCDF tăng từ 29,5% đến 82,1%. Theo kết quả hình 3.12, mẫu KT7 thu được độ thu hồi trung bình của các chất cao nhất (78,9%) cũng như độ lệch chuẩn thấp nhất (17,5%). Do đó khi tăng khối lượng 22% H_2SO_4 +silica gel lên 7g, nên mẫu khá thấp và khả năng tách tốt, độ thu hồi các chất $^{13}\text{C}_{12}$ nằm trong khoảng cho phép của phương pháp tiêu chuẩn EN 1948-2, đảm bảo yêu cầu phân tích PCDD/Fs trong nền mẫu môi trường.

c. Kết quả khảo sát khối lượng vật liệu 44% H_2SO_4 +silica gel

Sau khi qua lớp vật liệu 22% H_2SO_4 +silica gel, dung dịch mẫu tiếp tục được đi qua lớp vật liệu 44% H_2SO_4 +silica gel để loại bỏ hoàn toàn chất béo có trong mẫu và loại bỏ các chất vô cơ có tính bazơ. Vật liệu có thành phần acid với nồng độ mạnh hơn được sử dụng để loại bỏ hoàn toàn các tạp chất hữu cơ mà phân lớp 22% H_2SO_4 +silica gel chưa xử lý hết, bao gồm các hợp chất chứa Cl có thể gây trở ngại đến quy trình phân tích cũng như đảm bảo rằng các chất có độ phân cực cao và có khả năng ảnh hưởng đến kết quả phân tích bị phân hủy hoặc giữ lại trên cột. Kết quả đánh giá các mẫu khí thải KT8-KT13 tương ứng với khối lượng khác nhau của vật liệu 44% H_2SO_4 +silica gel được trình bày trên hình 3.13 và 3.14.

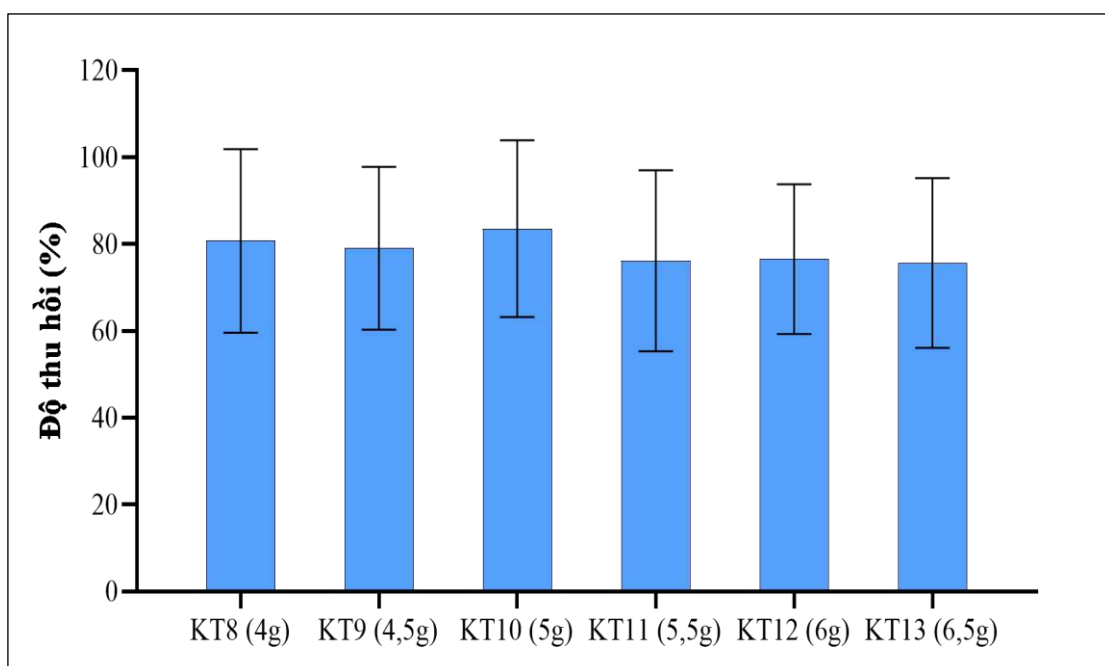


Ghi chú: 1- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD, 2- $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF, 3- $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD, 4- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF, 5- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD, 6- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF, 7- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD, 8- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD, 9- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 10- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 11- $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD.

KT8: 4,0g; KT9: 4,5g; KT10: 5,0g; KT11: 5,5g; KT12: 6,0g; KT13: 6,5g

Hình 3.13 Sắc đồ EIC của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ mẫu khí thải khảo sát khối lượng 44% H_2SO_4 +silica gel

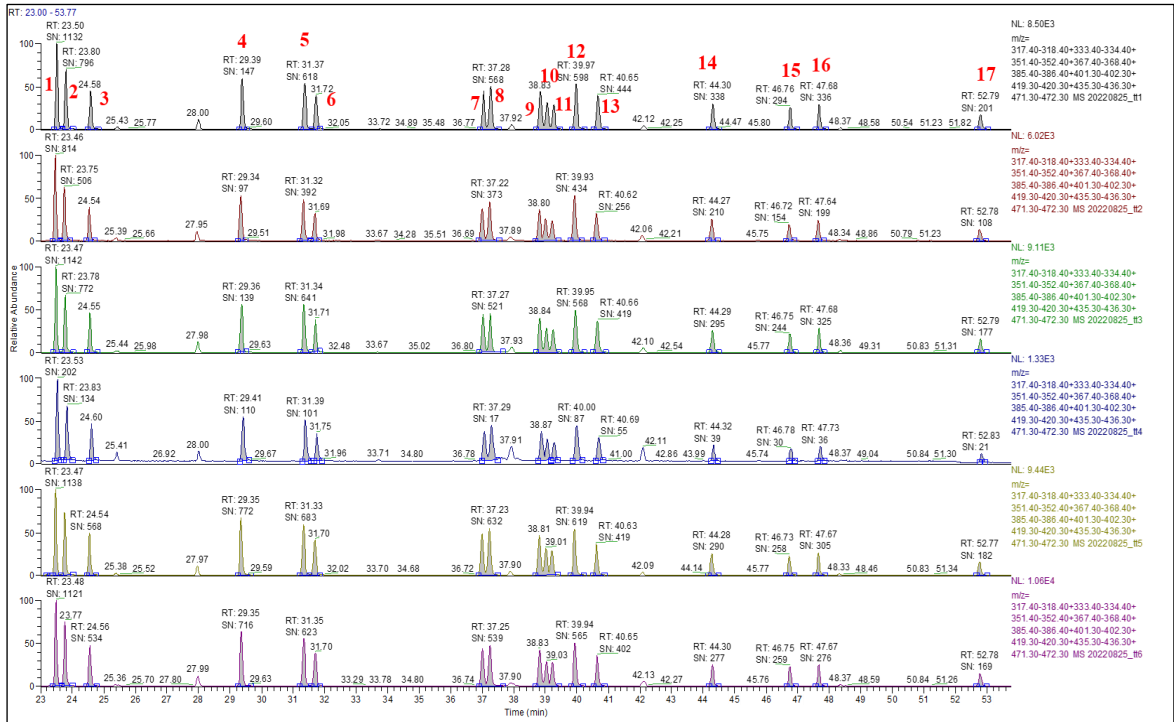
Sắc đồ EIC của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trong 6 mẫu trầm tích không nhận thấy sự khác biệt rõ ràng. Khi xét đến độ thu hồi của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ thấy rằng khi tăng khối lượng vật liệu nhồi từ 4 đến 5 g (KT8-KT10), hiệu suất các chất chuẩn nhóm tetra- và penta- thay đổi không đáng kể, tuy nhiên các chất chuẩn nhóm hexa-, hepta- và octa có xu hướng tăng. Khi tiếp tục tăng khối lượng chất nhồi đến 6,5g độ thu hồi các chất không thay đổi đáng kể. Tại mẫu KT10 tương ứng 5g vật liệu 44% H_2SO_4 +silica gel, chất $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD đạt hiệu suất cao nhất (46,7%), đồng thời độ thu hồi trung bình thu được của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ là cao nhất (83,5%), vì vậy giá trị này được lựa chọn để thêm vào cột silica gel đa lớp cho những khảo sát tiếp theo.



Hình 3.14 Độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ thêm vào các mẫu khí thải khảo sát khối lượng 44% H_2SO_4 +silica gel

d. Kết quả khảo sát khối lượng vật liệu 10% AgNO_3 +silica gel

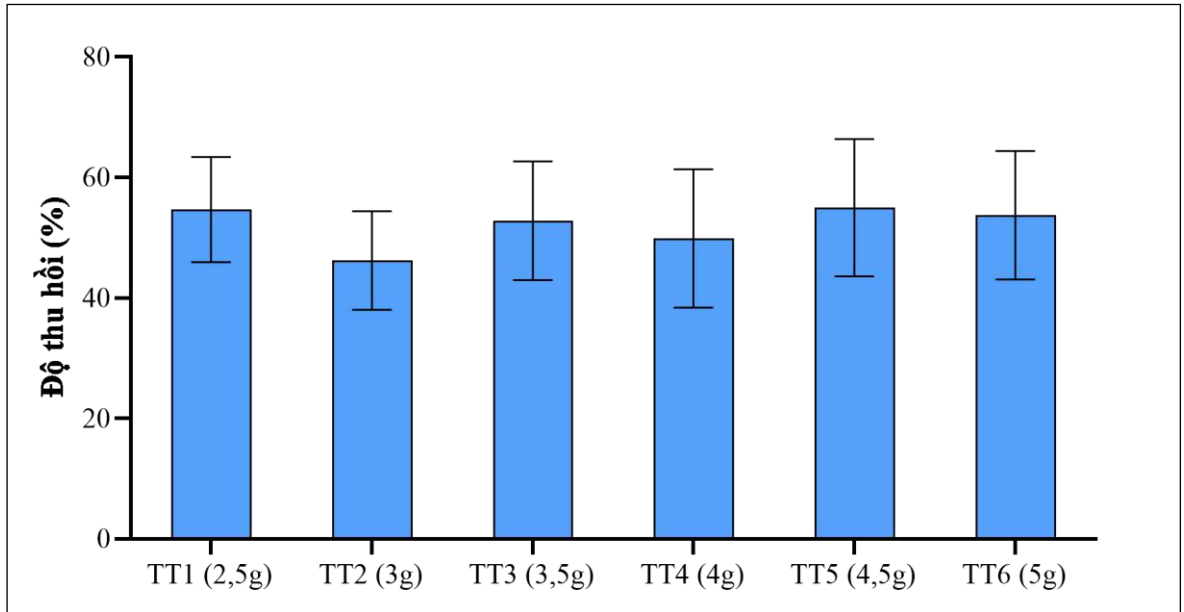
Nền mẫu trầm tích bị ảnh hưởng khá nhiều đến kết quả phân tích do có các hợp chất chứa lưu huỳnh, vì vậy cần loại bỏ các hợp chất này ra khỏi nền mẫu trước khi tiến hành phân tích nhằm tránh gây cản trở khối phổ kế, đặc biệt trong nguồn ion hóa. Khi so sánh sắc đồ trích xuất ion các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ của 6 mẫu trầm tích (hình 3.15), kết quả cho thấy không có sự khác biệt giữa các sắc đồ này, nền mẫu được làm sạch khá tốt, khả năng tách các pic tương đối tốt. Vì vậy, hiệu quả của vật liệu làm sạch 10% AgNO_3 +silica gel đối với nền mẫu trầm tích được đánh giá thông qua độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành.



Ghi chú: 1- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD, 2- $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF, 3- $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD, 4- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF, 5- $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF, 6- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD, 7- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF, 8- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF, 9- $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF, 10- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF, 11- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD, 12- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD, 13- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF, 14- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 15- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, 16- $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 17- $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD
 TT1: 2,5g; TT2: 3,0g; TT3: 3,5g; TT4: 4,0g; TT5: 4,5g; TT6: 5,0g

Hình 3.15 Sắc đồ EIC của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trong các mẫu trầm tích khảo sát khối lượng vật liệu 10%AgNO₃+silica gel

Kết quả độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn đồng hành thêm vào trong quá trình xử lý mẫu được đưa ra trong hình 3.16. Trong đó, độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ ở mẫu TT1 (tương ứng 2,5g 10%AgNO₃+silica gel) thu được là cao nhất 54,7% với giá trị độ lệch chuẩn thấp nhất (15,9%). Khi xét đến độ thu hồi của từng nhóm chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$, theo như kết quả thu được, hiệu suất các chất chuẩn nhóm tetra- đến nhóm penta- trong 6 mẫu đạt từ 48,1% đến 69,5%. Hiệu suất nhóm $^{13}\text{C}_{12}$ -tetra- cao nhất tại mẫu TT4 (62,1%); $^{13}\text{C}_{12}$ -penta- đạt hiệu suất cao nhất với mẫu TT5 (69,5%). Hiệu suất $^{13}\text{C}_{12}$ các nhóm hexa-, hepta-, octa- đạt giá trị cao nhất tại mẫu TT1. Đối với mẫu TT1, các chất có khả năng tách tốt đồng thời độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ đều tốt và đảm bảo các giá trị thu hồi này đều nằm trong khoảng tham của tiêu chuẩn US EPA 1613, vì vậy cột nhồi silica gel chứa 2,5 g vật liệu 10%AgNO₃+silica gel được lựa chọn cho quá trình làm sạch mẫu môi trường trong phân tích chỉ tiêu dioxin.

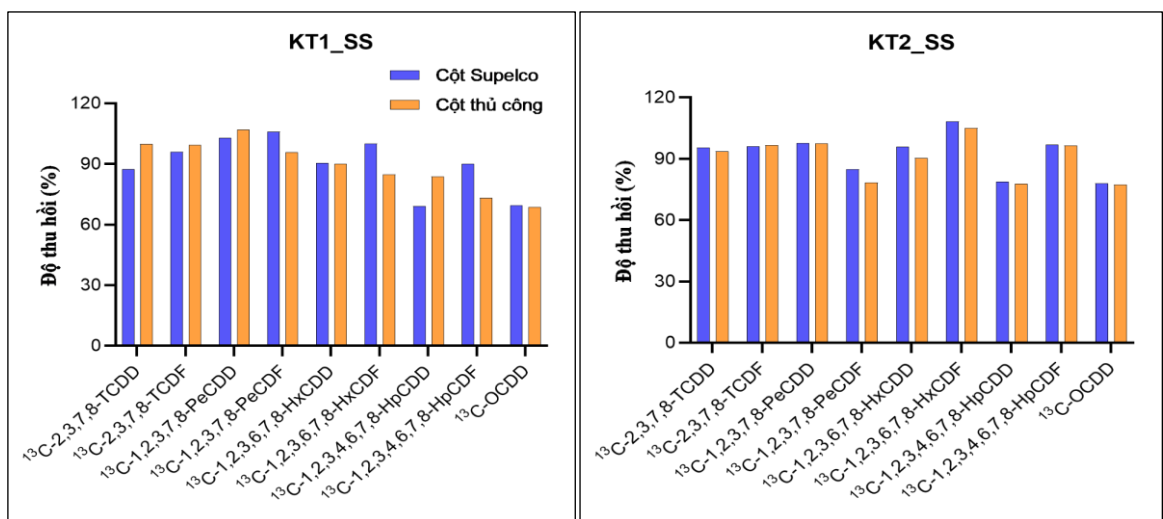


Hình 3.16 So sánh độ thu hồi trung bình các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ thêm vào mẫu trầm tích khảo sát khối lượng 10% AgNO_3 +silica gel

Kết quả khảo sát khối lượng ba phân lớp vật liệu trên cột và thể tích rửa giải cột silica gel đa lớp cho thấy: khối lượng các lớp khảo sát bao gồm 7g vật liệu 44% H_2SO_4 +silica gel, 5g vật liệu 22% H_2SO_4 +silica gel, 2,5g vật liệu 10% AgNO_3 +silica gel với thể tích dung môi rửa giải được lựa chọn là 50 mL hỗn hợp dung môi hexane:DCM (95:5).

3.2.2.3. Kết quả đánh giá hiệu quả làm sạch của hệ cột

Nồng độ các đồng loại PCDD/Fs và giá trị TEQ thu được trong hai mẫu khí thải từ hai quy trình làm sạch được trình bày trong bảng 3.6 và các giá trị độ thu hồi của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ được thể hiện trong hình 3.17.



Hình 3.17 Độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/Fs trong mẫu khí thải qua hai hệ làm sạch

Đối với mẫu khí thải KT1-SS, độ thu hồi của các chất chuẩn đánh dấu đồng vị nằm trong khoảng 69 - 100% khi sử dụng cột làm sạch Supelco và 69-96% khi sử dụng hệ cột làm sạch tự chế, đáp ứng tiêu chí của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Mỹ (US EPA) 1613 và EN 1948-2. Tương tự đối với mẫu khí thải KT2-SS, độ thu hồi của các chất chuẩn khi sử dụng hai hệ làm sạch khác nhau lần lượt là 78-98% (cột Supelco) và 77-98% (cột làm sạch tự chế). Kết quả phân tích hàm lượng các đồng loại cũng cho thấy không có sự chênh lệch lớn giữa hai phương pháp làm sạch, cách biệt về hàm lượng giữa các đồng loại tương ứng trong mẫu KT1-SS là từ 0.087-10.1 pg/Nm³, trong mẫu KT2-SS là 0.043-24.8 pg/Nm³.

Bảng 3.6 Hàm lượng PCDD/Fs (pg/Nm³) trong các mẫu khí thải qua hai hệ làm sạch khác nhau

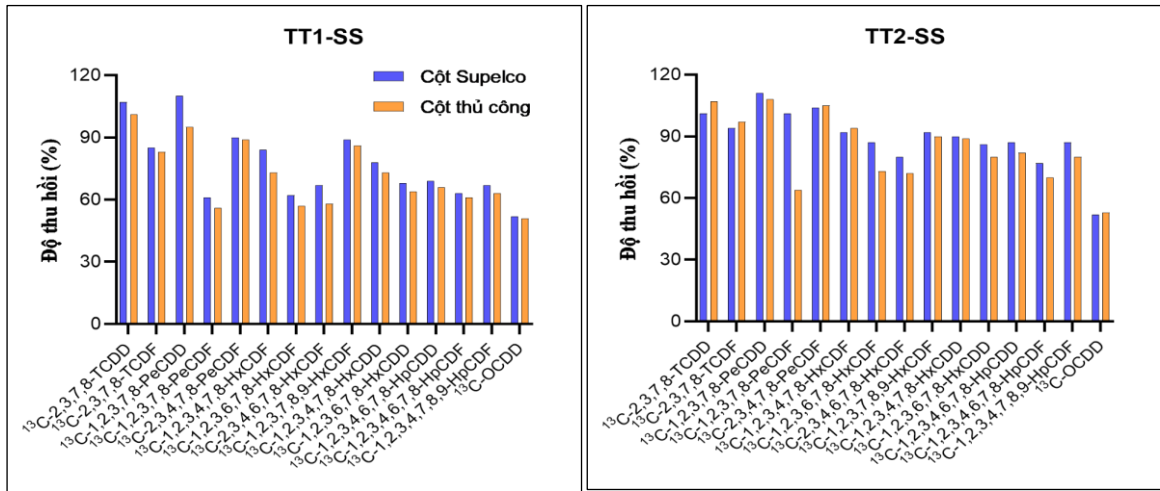
Tên chất	KT1-SS		KT2-SS	
	Cột Supelco	Cột làm sạch tự chế	Cột Supelco	Cột làm sạch tự chế
2,3,7,8-TCDD	17,6	17,0	4,11	4,07
1,2,3,7,8-PeCDD	75,8	75,6	37,2	31,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	20,6	20,5	20,1	21,0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	49,2	51,2	28,8	29,9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	28,4	25,1	19,0	21,3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	116	118	118	125
OCDD	252	259	123	148
2,3,7,8-TCDF	137	127	40,3	38,2
1,2,3,7,8-PeCDF	95,7	106	59,8	48,8
2,3,4,7,8- PeCDF	204	196	78,7	91,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	80,9	75,4	68,9	66,2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	78,1	74,8	72,4	63,3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	25,9	20,5	16,7	17,5
2,3,4,7,8,9-HxCDF	73,3	67,9	68,8	72,7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	151	146	223	175
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	14,5	7,79	21,7	23,9
OCDF	43,5	39,5	64,8	78,9
TEQ_{WHO2005}	210	203	104	101

Kết quả so sánh hai mẫu bằng kiểm định Wilcoxon (phụ lục 4) cho thấy độ thu hồi cũng như hàm lượng các đồng loại, giá trị TEQ thu được từ hai hệ cột làm sạch không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê (giá trị $p > 0,05$). Hay nói cách khác, hiệu quả làm sạch của hệ cột thương mại Supelco và hệ cột làm sạch tự chế là tương đương nhau đối với các mẫu khí thải. Phương pháp làm sạch sử dụng hệ cột làm sạch tự chế đã tối ưu hoàn toàn đáp ứng yêu cầu phân tích PCDD/Fs trong các nền mẫu khí (bao gồm khí thải và không khí xung quanh).

Độ thu hồi các chất chuẩn đồng vị trong các mẫu trầm tích thu được từ phương pháp làm sạch qua hệ cột Supelco nằm trong khoảng 52 - 110% và nằm trong khoảng từ 51 - 97% khi sử dụng hệ cột làm sạch tự chế (Hình 3.18). Nhìn chung độ thu hồi khi xét đến từng đồng loại thu được từ hệ cột làm sạch tự chế có xu hướng thấp hơn so với hệ cột thương mại. Sự chênh lệch về độ thu hồi rõ rệt nhất ở mẫu TT1-SS là của $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD (15%), $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF (11%) và mẫu TT2-SS là các chất $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF (20%) và $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF (14%). Kết quả kiểm tra Wicoxon (phụ lục 4) đối với các cặp giá trị thu hồi từ hai hệ cột cũng cho thấy sự khác biệt có ý nghĩa thống kê về độ thu hồi từ hai hệ cột làm sạch ($p < 0,05$). Tuy phương pháp làm sạch dùng hệ cột làm sạch tự chế có độ thu hồi thấp hơn so với hệ cột thương mại nhưng các giá trị thu hồi vẫn đảm bảo yêu cầu phân tích được đưa ra trong US EPA 1613 và EN 1948-2. Mặt khác, hàm lượng của các đồng loại và giá trị TEQ tương ứng hai hệ làm sạch lại cho kết quả tương đồng và không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê nào giữa giá trị từng cặp chất (kiểm tra Wilcoxon). Phương pháp làm sạch sử dụng hệ cột làm sạch tự chế đã tối ưu hoàn toàn đáp ứng yêu cầu phân tích PCDD/Fs trong các nền mẫu trầm tích.

Bảng 3.7 So sánh kết quả phân tích PCDD/Fs (pg/g) trong các mẫu trầm tích qua hai hệ làm sạch khác nhau

Tên chất	TT1-SS		TT2-SS	
	Cột Supelco	Cột làm sạch tự chế	Cột Supelco	Cột làm sạch tự chế
2,3,7,8-TCDD	0,085	0,050	0,035	0,042
1,2,3,7,8-PeCDD	0,221	0,198	0,325	0,333
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,215	0,203	0,216	0,227
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,744	0,632	0,898	0,895
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,976	1,01	1,10	1,09
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	13,7	14,2	17,1	16,8
OCDD	310	315	400	402
2,3,7,8-TCDF	0,155	0,173	0,176	0,276
1,2,3,7,8-PeCDF	1,53	1,49	2,54	2,56
2,3,4,7,8- PeCDF	0,749	0,725	0,743	0,722
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,761	0,653	0,779	0,741
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,705	0,719	0,787	0,817
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,094	0,082	0,075	0,064
2,3,4,7,8,9-HxCDF	0,417	0,464	0,725	0,732
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3,08	3,24	4,60	4,32
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,39	0,367	0,541	0,576
OCDF	3,22	2,93	2,52	2,33
TEQ_{WHO2005}	1,25	1,18	1,48	1,49



Hình 3.18 Độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/Fs trong mẫu trầm tích qua hai hệ làm sạch khác nhau

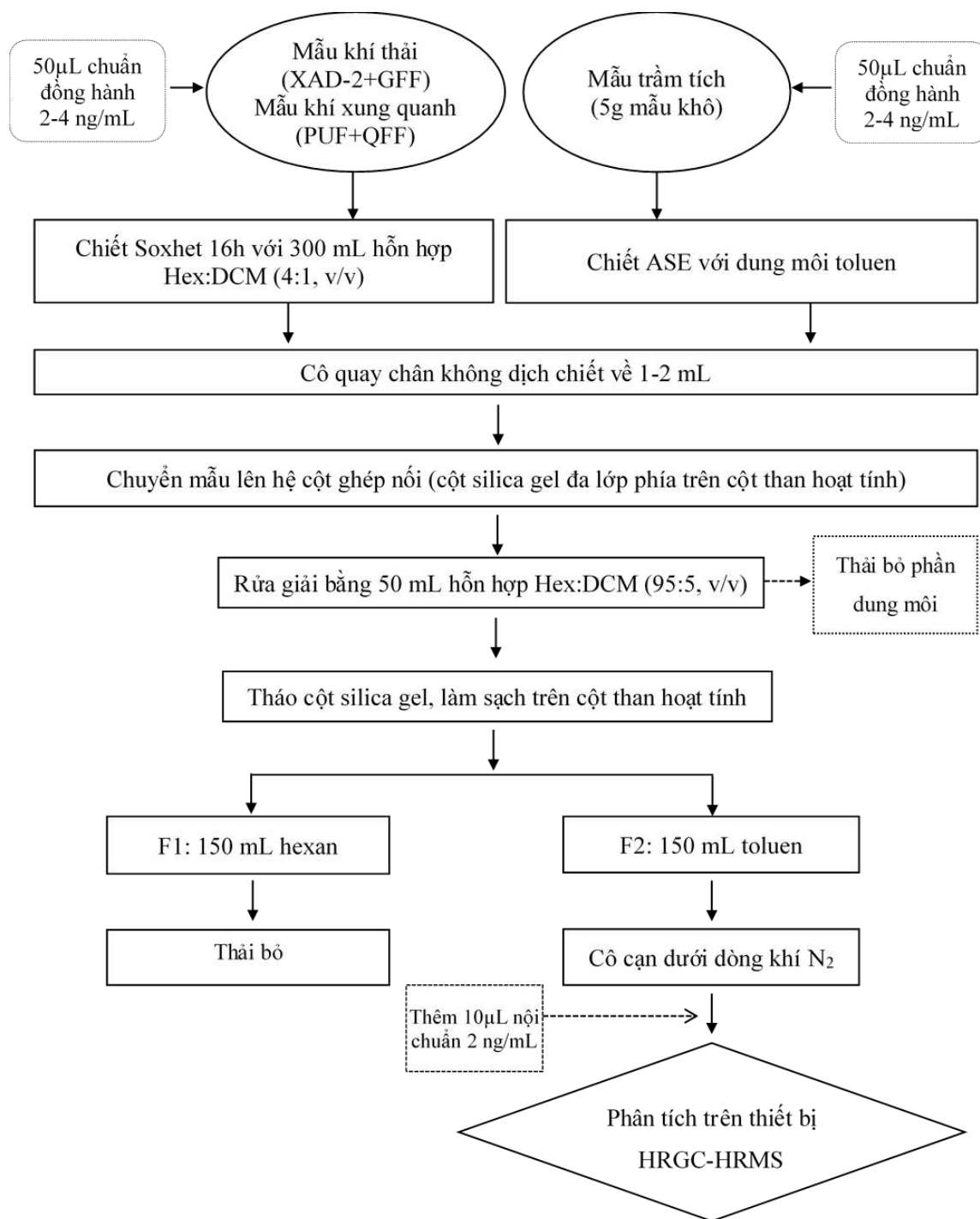
3.2.3. Quy trình phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí và trầm tích

Sau khi khảo sát và tối ưu các điều kiện xử lý mẫu, quy trình phân tích 17 đồng loại PCDD/Fs độc trong các nền mẫu môi trường được xây dựng như hình 3.19.

Mẫu không khí xung quanh (PUF + QFF) và mẫu khí thải (XAD-2 + GFF) được đưa vào ống chiết của hệ chiết Soxhlet sau đó thêm 50 μL hỗn hợp chuẩn đồng hành nồng độ 2-4 $\text{pg}/\mu\text{L}$ và thực hiện chiết mẫu với 300 mL hỗn hợp dung môi Hexane:DCM (4:1, v/v) trong thời gian 16 giờ. Đối với nền mẫu trầm tích, 5g mẫu khô được chuyển vào ống chiết của hệ chiết ASE, thêm 50 μL hỗn hợp chuẩn đồng hành nồng độ 2-4 $\text{pg}/\mu\text{L}$ vào mẫu và tiến hành chiết mẫu theo các điều kiện đưa ra trong mục 2.4.2.2 với dung môi toluen.

Quy trình làm sạch mẫu đã được tối ưu và áp dụng cho tất cả các nền mẫu môi trường để đảm bảo loại bỏ hầu hết các yếu tố gây ảnh hưởng nền mẫu. Dịch chiết mẫu sau khi chiết được cô quay chân không về thể tích nhỏ 1-2 mL. Chuẩn bị hệ cột làm sạch bao gồm cột silica gel đa lớp và cột than hoạt tính. Cột silica gel được chuẩn bị theo thứ tự từ dưới lên: bông thủy tinh, Na_2SO_4 (2g), 0,9 g silica gel; 2%KOH+silica gel (3g); 0,9 g silica gel; 44% H_2SO_4 +silica gel (5g); 22% H_2SO_4 +silica gel (7g); 0,9 g silica; 10% AgNO_3 +silica gel (2,5g); Na_2SO_4 (2g). Cột than hoạt tính được chuẩn bị theo thứ tự: bông thủy tinh; 5g Na_2SO_4 ; 0,8g than hoạt tính; 5g Na_2SO_4 . Trước tiên, cột silica gel được hoạt hóa với 100 mL dung môi hexane sau đó ghép nối với cột than hoạt tính (cột silica gel phía trên). Mẫu được chuyển lên hệ cột ghép nối và rửa giải bằng 50 mL hỗn hợp dung môi hexane:DCM

(95:5, v/v), phần dung môi này chứa các tạp chất sẽ chuyển vào bình thải do chất phân tích đã được giữ lại trên cột than hoạt tính. Cột silica gel đa lớp sẽ được tháo ra và quy trình làm sạch tiếp tục được tiến hành với cột than hoạt tính. Dung môi hexane sẽ được thêm vào cột với thể tích là 150 mL nhằm loại bỏ các hợp chất PCBs đồng phẳng ra khỏi nền mẫu và chỉ còn lại các hợp chất PCDD/Fs còn giữ lại trên cột. Bước cuối cùng là thêm vào cột 150 mL dung môi toluen để rửa giải PCDD/Fs cần phân tích, thu phần dung môi này và cô quay chân không về thể tích nhỏ khoảng 1 mL.



Hình 3.19 Sơ đồ quy trình phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí và trầm tích

Sau khi làm sạch, dung dịch cuối cùng được chuyển sang ống nghiệm, thổi khô dưới dòng khí N₂, thêm 10 µL dung dịch nội chuẩn IS nồng độ 10 pg/µL và chuyển sang lọ mẫu GC trước khi tiến hành phân tích trên thiết bị HRGC-HRMS. Các điều kiện phân tích mẫu trên thiết bị đã được liệt kê trong bảng 2.6.

3.3. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phân tích PCDD/Fs trong các nền mẫu môi trường

3.3.1. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí thải

3.3.1.1. MDL, MQL của PCDD/Fs trong mẫu khí thải

MDL và MQL của 17 đồng loại PCDD/Fs trong mẫu khí thải được xác định bằng cách tiến hành thí nghiệm lặp lại 7 lần mẫu trắng thêm chuẩn ở nồng độ thấp 0,05 – 0,5 pg/µL (tương đương 0,5pg-5pg) vào mẫu trước quá trình chiết và tiến hành xử lý mẫu theo quy trình đã tối ưu. Các kết quả được trình bày trong bảng 3.8.

Bảng 3.8 Giá trị MDL và MQL của các PCDD/Fs trong mẫu khí thải

STT	Chất	SD (pg/Nm ³)	MDL (pg/Nm ³)	MQL (pg/Nm ³)
1	2,3,7,8-TCDD	0,01	0,04	0,12
2	1,2,3,7,8-PeCDD	0,03	0,10	0,34
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,05	0,16	0,53
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,05	0,14	0,45
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,07	0,20	0,68
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,05	0,16	0,52
7	OCDD	0,10	0,31	1,1
8	2,3,7,8-TCDF	0,01	0,03	0,08
9	1,2,3,7,8-PeCDF	0,06	0,19	0,64
10	2,3,4,7,8- PeCDF	0,07	0,22	0,73
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,04	0,11	0,37
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,05	0,16	0,53
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,06	0,17	0,55
14	2,3,4,7,8,9-HxCDF	0,05	0,15	0,50
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,05	0,16	0,54
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,06	0,18	0,61
17	OCDF	0,11	0,34	1,1

Giá trị MDL và MQL của các đồng loại PCDD/Fs nằm trong khoảng 0,04 - 0,34 pg/Nm³ và 0,08 - 1,1 pg/Nm³. Phương pháp US EPA 0023A [158] về phương pháp lấy mẫu khí thải phân tích PCDD/Fs đã đưa ra giới hạn phát hiện phân tích tham khảo đối với các đồng loại TCDD/Fs là 50 pg, với các đồng loại PeCDD/Fs, HxCDD/Fs, HpCDD/Fs là 250 pg và với đồng loại OCDD/Fs là 500 pg. Đối chiếu với phương pháp tiêu chuẩn, các giới hạn MDL, MQL trong luận án này hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu phân tích lượng vết các đồng loại PCDD/Fs trong nền mẫu khí thải.

3.3.1.2. Độ thu hồi của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí thải

Trong thí nghiệm thêm chuẩn vào mẫu trắng nồng độ 0,5-5 pg, các chất chuẩn đồng hành cũng được thêm vào mẫu nhằm đánh giá độ thu hồi của phương pháp phân tích. Hàm lượng các chất chuẩn ¹³C₁₂ thêm vào các nền mẫu là 100 pg (riêng chuẩn ¹³C-OCDD có hàm lượng 200 pg). Kết quả khảo sát độ thu hồi của các chất chuẩn ¹³C₁₂ được trình bày trong bảng 3.9. Độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn ¹³C₁₂ thêm vào mẫu khí thải nằm trong khoảng 73,4 - 86,5%. Các giá trị độ thu hồi đều nằm trong giới hạn cho phép của phương pháp tiêu chuẩn của Cơ quan Bảo vệ môi trường Mỹ (US EPA) [78] và tiêu chuẩn châu Âu EN 1948-2 [152].

Bảng 3.9 Độ thu hồi của các chất chuẩn ¹³C₁₂-PCDD/Fs trong mẫu khí thải

Hợp chất	Thêm chuẩn 100-200pg (n=7)	
	Khoảng độ thu hồi (%)	Hiệu suất trung bình (%)
¹³ C ₁₂ -2378-TCDF	64-82	73,4
¹³ C ₁₂ -2378-TCDD	69-83	74,3
¹³ C ₁₂ -12378-PeCDF	64-88	76,8
¹³ C ₁₂ -12378-PeCDD	65-87	76,8
¹³ C ₁₂ -123678-HxCDF	68-90	80,1
¹³ C ₁₂ -123678-HxCDD	67-82	74,3
¹³ C ₁₂ -1234678-HpCDF	74-85	79,5
¹³ C ₁₂ -1234678-HpCDD	73-82	78,0
¹³ C ₁₂ -OCDD	77-93	86,5

Trong một nghiên cứu khác, Abad và cộng sự [159] đã áp dụng quy trình làm sạch sử dụng cột tự chế dựa trên việc sử dụng tuần tự các cột silica, florisil và cột nhôm oxide đa lớp để phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí thải, độ thu hồi của chất chuẩn ¹³C₁₂ dao động từ 57% đến 75%. Rossetti và cộng sự [160] cũng sử dụng quy trình làm sạch tương tự để phân tích PCDD/Fs và dl-PCBs trong các mẫu môi trường; độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn ¹³C₁₂-PCDD/Fs thêm vào quá trình phân tích mẫu nằm trong khoảng từ 63% (¹³C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF) đến 92% (¹³C-1,2,3,7,8-

PeCDD). Vì vậy, quy trình phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí thải được tối ưu trong nghiên cứu này có hiệu quả tương đương so với các nghiên cứu trước đây đồng thời giúp đơn giản hóa, tiết kiệm chi phí và tiết kiệm thời gian cho quy trình làm sạch.

3.3.1.3. Độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí thải

Thí nghiệm với mẫu thêm chuẩn ở mức hàm lượng trung bình từ 10pg (nhóm tetra-) đến 100pg (nhóm octa-) vào mẫu trắng trước quá trình chiết, được thực hiện nhằm đánh giá độ chụm (độ lặp lại và độ tái lập) của phương pháp phân tích các đồng loại PCDD/Fs trong mẫu khí thải. Độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp được đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối của các kết quả phân tích và được đưa ra trong bảng 3.10. Độ lệch chuẩn tương đối của 17 đồng loại PCDD/Fs trong các thí nghiệm lặp lại và tái lập nằm trong khoảng tương ứng từ 2,4 - 4,9% và từ 3,7 - 6,2%. Quy định của AOAC [161] về giá trị RSD đối với các thí nghiệm lặp lại và tái lập ở mức nồng độ 10 pg/ μ L (tương ứng với OCDD và OCDF) là <21% và mức nồng độ 1-5 pg/ μ L (các chất còn lại) là <30%. Do đó, độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí thải đáp ứng các tiêu chí đặt ra về độ lặp lại và tái lập của AOAC.

Bảng 3.10 Độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí thải

Hợp chất	Thêm chuẩn 10-100pg (n = 7)	
	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)
2,3,7,8-TCDD	3,6	4,7
1,2,3,7,8-PeCDD	3,8	4,3
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4,9	6,2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,7	5,3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,6	7,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3,7	4,9
OCDD	4,3	6,0
2,3,7,8-TCDF	2,5	6,2
1,2,3,7,8-PeCDF	3,6	4,9
2,3,4,7,8- PeCDF	3,5	4,0
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4,0	4,5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,6	3,7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,9	5,5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3,4	4,7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,8	4,3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,8	3,8
OCDF	2,4	4,7

Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí thải khẳng định giới hạn phát hiện của phương pháp ở mức thấp, nằm trong khoảng từ 0,04 - 0,34 pg/Nm³ và độ thu hồi nằm trong khoảng 73,4 - 86,5%. Phương pháp cho thấy độ chụm cao (các kết quả phân tích RSD độ lặp lại và độ tái lập đều <10%). Do đó, phương pháp này hoàn toàn đáp ứng yêu cầu đưa ra của các phương pháp tiêu chuẩn và phù hợp cho phân tích PCDD/Fs trong nền mẫu khí thải với độ chính xác được đảm bảo.

3.3.2. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

3.3.2.1. MDL, MQL của PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

Thí nghiệm lặp lại 7 lần đối với mẫu trắng không khí xung quanh thêm chuẩn PCDD/Fs ở mức nồng độ thấp 0,5pg-5pg và thực hiện quá trình phân tích theo quy trình đã đưa ra trong hình 3.19. Kết quả độ lệch chuẩn được dùng để tính toán các giá trị MDL và MQL tương ứng trong bảng 3.11.

Bảng 3.11 Giá trị MDL và MQL của các PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

STT	Chất	SD (fg/m ³)	MDL (fg/m ³)	MQL (fg/m ³)
1	2,3,7,8-TCDD	0,1	0,2	0,5
2	1,2,3,7,8-PeCDD	0,3	0,9	3,0
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,2	0,7	2,3
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,2	0,7	2,4
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,3	0,8	2,5
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,3	0,8	2,6
7	OCDD	0,5	1,4	4,8
8	2,3,7,8-TCDF	0,0	0,1	0,5
9	1,2,3,7,8-PeCDF	0,3	0,8	2,6
10	2,3,4,7,8- PeCDF	0,2	0,7	2,4
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,2	0,7	2,2
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,3	0,8	2,5
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,2	0,7	2,3
14	2,3,4,7,8,9-HxCDF	0,3	0,8	2,5
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,4	1,1	3,5
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,2	0,7	2,3
17	OCDF	0,6	1,7	5,8

Giá trị MDL đồng loại PCDD/Fs trong mẫu không khí nằm trong khoảng 0,2 - 1,7 fg/m³ tương ứng với giá trị MQL từ 0,5 fg/m³ đến 5,8 fg/m³. Phương pháp phân tích PCDD/Fs trong nền mẫu không khí xung quanh với MDL, MQL ở mức thấp (fg) hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu về độ nhạy để phân tích lượng vết PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh.

3.3.2.2. Độ thu hồi của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

Bảng 3.12 đưa ra các giá trị độ thu hồi của các chất chuẩn đánh dấu đồng vị ¹³C-PCDD/Fs thêm vào các mẫu trắng không khí xung quanh để đánh giá độ đúng của phương pháp phân tích.

Bảng 3.12 Độ thu hồi của các chất chuẩn ¹³C₁₂-PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

Hợp chất	Thêm chuẩn 100-200pg (n=7)	
	Độ thu hồi (%)	Trung bình (%)
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	66,0-84,0	76,2
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	71,7-89,0	81,8
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	67,3-91,6	81,4
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	59,8-86,7	74,1
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	63,0-86,5	71,7
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	65,0-98,7	82,2
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	74,8-98,3	83,6
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	72,5-97,5	81,3
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	56,0-94,3	80,5
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	68,4-95,5	79,3
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	62,9-78,0	65,6
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	59,0-78,4	68,4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	72,0-94,9	83,4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	50,9-80,0	62,7
¹³ C ₁₂ -OCDD	56,0-87,0	70,2

Một số nghiên cứu được triển khai để phân tích hàm lượng dioxin trong nền mẫu không khí xung quanh. Nghiên cứu của Malgorzata Węgiel và cộng sự [162] sử dụng cột làm sạch bao gồm silica gel biến tính acid, kiềm và cột nhôm oxide, kết quả độ thu hồi của các chất chuẩn đánh dấu đồng vị ¹³C₁₂-PCDD/Fs nằm trong khoảng 75 - 120% (riêng ¹³C₁₂OCDD từ 60 - 75%). Hu và cộng sự [163] áp dụng quy trình làm sạch mẫu không khí xung quanh để phân tích PCDD/Fs, PCNs và dl-PCBs gồm cột silica gel đơn lớp (silica gel biến tính với 44% acid sulfuric), cột silica gel đa lớp và cột nhôm oxide. Thành phần cột silica gel đa lớp trong nghiên cứu này có một số

chất tương tự như trong luận án, bao gồm: Na₂SO₄ khan, 1 g silica gel, 8 g silica gel biến tính bằng acid sulfuric (44%, w/w), 1 g silica gel, 5 g silica gel biến tính bằng sodium hydroxide (1M) (33%, w/w), 1 g silica gel hoạt hóa, 2 g silica gel biến tính bằng AgNO₃ (10%, w/w) và 1g silica gel). Độ thu hồi của các chất chuẩn ¹³C₁₂ PCDD/Fs nằm trong khoảng 56 – 116%.

Độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn ¹³C₁₂ thêm vào mẫu không khí xung quanh (Bảng 3.12) trong luận án nằm trong khoảng 62,7 - 83,6%. Các giá trị độ thu hồi đều nằm trong giới hạn cho phép của phương pháp tiêu chuẩn của phương pháp tiêu chuẩn US EPA 1613 và tương đương với một số nghiên cứu khác, vì vậy các giá trị này hoàn toàn đáp ứng yêu cầu phân tích PCDD/Fs trong nền mẫu không khí xung quanh.

3.3.2.3. Độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

Kết quả đánh giá độ chụm thông qua RSD của độ tái lập và độ lặp lại của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh được đưa ra trong bảng 3.13.

Bảng 3.13 Độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

Hợp chất	Thêm chuẩn 10-100pg (n = 7)	
	Độ lặp lại - RSD (%)	Độ tái lập - RSD (%)
2,3,7,8-TCDD	6,3	10,0
1,2,3,7,8-PeCDD	6,0	7,7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	6,2	5,0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4,4	5,9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	4,2	6,4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5,3	6,8
OCDD	2,5	4,1
2,3,7,8-TCDF	5,0	11,2
1,2,3,7,8-PeCDF	5,8	5,0
2,3,4,7,8- PeCDF	4,5	7,1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8,3	8,8
1,2,3,6,7,8-HxCDF	7,7	6,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	3,4	10,2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	9,7	5,7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,5	4,5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	5,5	8,1
OCDF	3,9	6,8

Kết quả cho thấy khi thêm chuẩn ở mức nồng độ 1-10 ppb, các giá trị RSD của các đồng loại PCDD/Fs ở thí nghiệm xác nhận độ lặp lại nằm trong khoảng 2,5 - 8,3% và độ lệch chuẩn ở thí nghiệm tái lập dao động từ 4,1 - 11,2%. Như vậy, độ chụm của

phương pháp xác định PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh hoàn toàn đáp ứng các yêu cầu cho phép của AOAC [161].

Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh với các thông số MDL ở mức 0,2-1,7 fg/m³ đối với 17 đồng loại, độ thu hồi cao từ 62,7%-83,6% và độ chụm tốt (các giá trị RSD lặp lại và tái lập <15%) cho thấy phương pháp đáp ứng yêu cầu và có thể áp dụng cho phân tích mẫu thực tế với độ tin cậy cao.

3.3.3. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

3.3.3.1. MDL, MQL của PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

MDL, MQL cho từng đồng loại PCDD/Fs được tính toán dựa vào độ lệch chuẩn từ hàm lượng các chất thu được sau 7 lần phân tích lặp lại. Giá trị MDL và MQL của các đồng loại PCDD/Fs đối với nền mẫu trầm tích được đưa ra trong bảng 3.14 dưới đây.

Bảng 3.14 Giá trị MDL và MQL của các PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

STT	Chất	SD (pg/g)	MDL (pg/g)	MQL (pg/g)
1	2,3,7,8-TCDD	0,003	0,01	0,03
2	1,2,3,7,8-PeCDD	0,006	0,02	0,06
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,016	0,05	0,16
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,019	0,06	0,19
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,013	0,04	0,13
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,016	0,05	0,16
7	OCDD	0,022	0,06	0,22
8	2,3,7,8-TCDF	0,004	0,01	0,04
9	1,2,3,7,8-PeCDF	0,011	0,03	0,11
10	2,3,4,7,8- PeCDF	0,007	0,02	0,07
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,007	0,02	0,07
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,012	0,04	0,12
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,007	0,02	0,07
14	2,3,4,7,8,9-HxCDF	0,009	0,03	0,09
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,011	0,03	0,11
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,006	0,02	0,06
17	OCDF	0,027	0,08	0,27

Kết quả bảng 3.14 cho thấy giá trị MDL của các hợp chất PCDD/Fs nghiên cứu trong mẫu trầm tích nằm trong khoảng 0,01 - 0,08 pg/g, tương ứng với giá trị MQL từ 0,03 pg/g đến 0,27 pg/g trong đó đồng loại 2,3,7,8-TCDD có giá trị MDL thấp nhất và OCDF có giới hạn phát hiện cao nhất. Các kết quả MDL, MQL này đáp ứng độ nhạy để phân tích các đồng loại PCDD/Fs trong nền mẫu trầm tích ở mức hàm lượng vết (pg/g).

3.3.3.2. Độ thu hồi của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

Độ thu hồi của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trong thí nghiệm phân tích lặp lại 7 lần các mẫu trắng thêm chuẩn ở mức hàm lượng 100 pg (riêng ^{13}C -OCDD là 200 pg) được sử dụng để đánh giá độ đúng của phương pháp phân tích PCDD/Fs. Kết quả khảo sát độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành đối với nền mẫu trầm tích được đưa ra trong bảng 3.15.

Bảng 3.15 Độ thu hồi của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

Hợp chất	Thêm chuẩn 100-200pg (n=7)	
	Khoảng độ thu hồi (%)	Thu hồi trung bình (%)
$^{13}\text{C}_{12}$ -2378-TCDF	57,6-87,2	75,5
$^{13}\text{C}_{12}$ -2378-TCDD	71,9-88,3	79,5
$^{13}\text{C}_{12}$ -12378-PeCDF	67,3-91,6	80,0
$^{13}\text{C}_{12}$ -23478-PeCDF	59,8-87,1	74,2
$^{13}\text{C}_{12}$ -12378-PeCDD	65,4-87,6	78,4
$^{13}\text{C}_{12}$ -123478-HxCDF	73,6-98,7	82,7
$^{13}\text{C}_{12}$ -123678-HxCDF	75,8-98,3	83,9
$^{13}\text{C}_{12}$ -234678-HxCDF	72,8-97,5	81,1
$^{13}\text{C}_{12}$ -123789-HxCDF	78,2-102,6	91,1
$^{13}\text{C}_{12}$ -123478-HxCDD	68,4-95,5	79,3
$^{13}\text{C}_{12}$ -123678-HxCDD	55,2-78,6	65,6
$^{13}\text{C}_{12}$ -1234678-HpCDF	61,1-84,6	71,2
$^{13}\text{C}_{12}$ -1234789-HpCDF	62,9-94,9	85,6
$^{13}\text{C}_{12}$ -1234678-HpCDD	50,9-77,6	62,5
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	56,4-81,5	70,7

Độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn đồng hành $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/Fs thu được trong mẫu trầm tích nằm trong khoảng 62,5 - 91,1%, đáp ứng yêu cầu của phương pháp tiêu chuẩn US EPA 1613. Nghiên cứu của Liu và cộng sự [164] khi đánh giá quy trình phân tích các hợp chất PCDD/Fs, PBDEs, PCBs trong các nền mẫu trầm

tích có sử dụng cột làm sạch tự chế gồm cột silica gel và cột florisil cho thấy độ thu hồi của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ nhóm PCDD/Fs nằm trong khoảng 72–120%. Suzuki và cộng sự phân tích PCDD/Fs và dl-PCBs trong mẫu trầm tích sông cho thấy độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ đạt từ 76% đến 100% [116]. Các kết quả nghiên cứu cho thấy phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu trầm tích được tối ưu trong luận án có độ đúng cao, có khả năng ứng dụng để xác định hàm lượng 17 đồng loại PCDD/Fs trong các mẫu trầm tích.

3.3.3.3. Độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

Độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu trầm tích được đánh giá thông qua các giá trị RSD của thí nghiệm đánh giá độ lặp lại và độ tái lập. Các giá trị RSD (%) này được xác định và đưa ra trong bảng 3.16.

Bảng 3.16 Độ chụm của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

Hợp chất	Thêm chuẩn 10-100pg (n = 7)	
	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)
2,3,7,8-TCDD	2,7	3,8
1,2,3,7,8-PeCDD	2,1	4,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2,9	5,7
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3,5	4,3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,0	7,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,8	6,6
OCDD	2,7	5,2
2,3,7,8-TCDF	3,7	10,1
1,2,3,7,8-PeCDF	2,1	5,8
2,3,4,7,8- PeCDF	2,3	5,8
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,4	4,6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,1	4,8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,1	5,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,7	5,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,8	4,9
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,1	5,2
OCDF	2,2	5,9

Đối với nền mẫu trầm tích, giá trị RSD của các đồng loại với độ lặp lại và độ tái lập nằm trong khoảng 2,1 - 3,7% và 3,8 - 10,1%. Các giá trị này đáp ứng yêu cầu của AOAC, vì vậy quy trình phân tích PCDD/Fs được tối ưu tại phòng thí nghiệm có thể áp dụng trong phân tích mẫu trầm tích.

3.3.3.4. Kết quả phân tích mẫu vật liệu chuẩn (CRM) và mẫu thử nghiệm thành thạo quốc tế

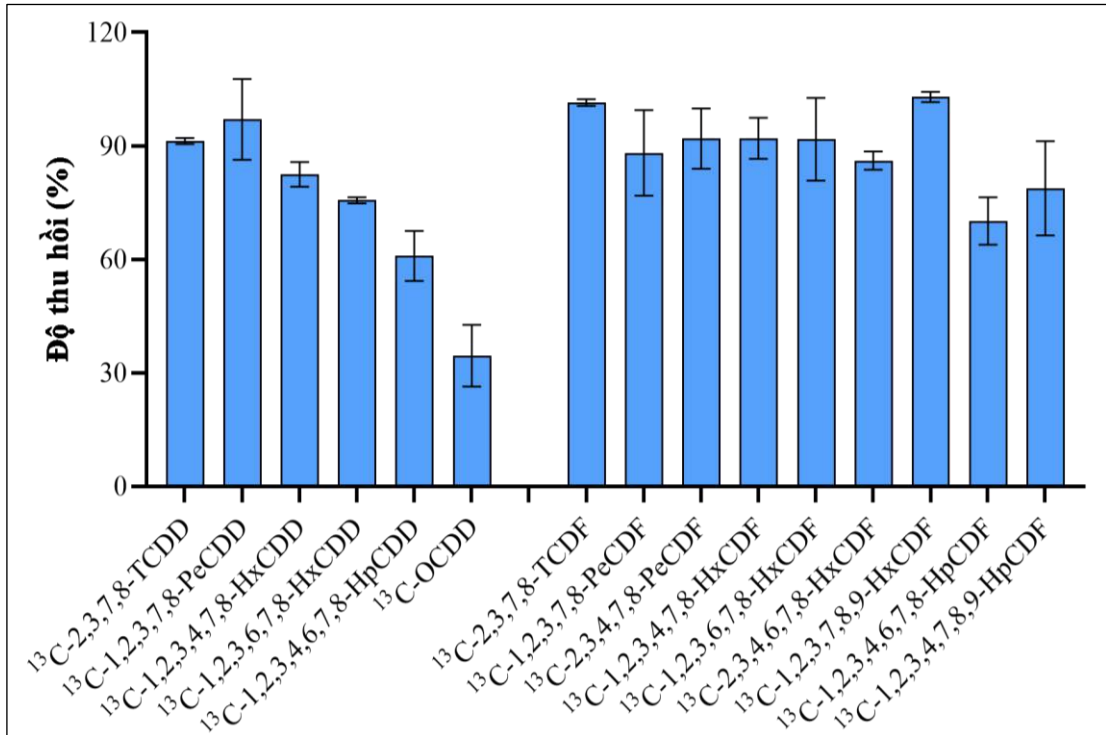
Quy trình phân tích đã được phát triển và tối ưu trong luận án được xác nhận lại bằng việc phân tích mẫu vật liệu chuẩn (CRM) mẫu trầm tích EDF 5184 (CIL, Mỹ). Các thí nghiệm được thực hiện lặp lại 2 lần. Các kết quả phân tích hàm lượng mẫu vật liệu chuẩn trầm tích được đưa ra trong bảng 3.17.

Bảng 3.17 Hàm lượng 17 đồng loại PCDD/Fs trong mẫu trầm tích EDF-5184

STT	Thông số	Kết quả chứng nhận (pg/g)	Kết quả phân tích (pg/g)
1	2,3,7,8-TCDD	1,96±1,10	2,09±0,04
2	1,2,3,7,8-PeCDD	5,79±2,12	6,06±0,49
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	5,61±2,72	6,36±0,48
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	10,9±3,50	11,9±1,5
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	6,88±1,94	7,87±0,02
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	231±77,6	244±3,1
7	OCDD	2050±580	2116±45,6
8	2,3,7,8-TCDF	219±47,8	196±1,0
9	1,2,3,7,8-PeCDF	122±24	124±5,2
10	2,3,4,7,8- PeCDF	164±50,4	147±5,5
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	277±47,8	280±5,0
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	159±23,6	139±33,1
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	7,44±7,38	7,54±1,4
14	2,3,4,7,8,9-HxCDF	48,4±18,7	45,4±1,9
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	346±45,6	347±6,8
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	80,2±30,4	80,9±6,7
17	OCDF	301±50,6	339±0,3

Kết quả hàm lượng trung bình của 17 đồng loại PCDD/Fs trong mẫu đều nằm trong khoảng giá trị tham khảo của nhà cung cấp. Kết quả phân tích mẫu trầm tích CRM đã chứng minh khả năng xử lý mẫu và làm sạch tốt của quy trình được xây dựng và tối ưu hoàn toàn đáp ứng yêu cầu phân tích PCDD/Fs trong nền mẫu môi trường đặc biệt là nền mẫu trầm tích.

Kết quả độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành trong thí nghiệm phân tích mẫu vật liệu chuẩn nền mẫu trầm tích được trình bày trong hình 3.20. Độ thu hồi của các chất chuẩn đánh dấu đồng vị $^{13}\text{C}_{12}$ trong mẫu trầm tích nằm trong khoảng 35% ($^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD) đến 103% ($^{13}\text{C}_{12}$ -123789-HxCDF), các giá trị này nằm trong giới hạn tham khảo của phương pháp tiêu chuẩn US EPA 1613.



Hình 3.20 Độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trong mẫu trầm tích EDF-5184

Ngoài việc phân tích các mẫu vật liệu chuẩn đã được chứng nhận, phòng thí nghiệm đã tham gia chương trình thử nghiệm thành thạo quốc tế đối với nền mẫu trầm tích với mã số Lab 228. Chương trình thử nghiệm thành thạo quốc tế nhằm đánh giá năng lực phân tích chính xác của các phòng thí nghiệm trong việc phân tích 17 chỉ tiêu PCDD/Fs đối với các nền mẫu đăng ký. Độ đúng của phép phân tích được thể hiện qua giá trị z-score, các giá trị trong phạm vi $-2 < \text{z-score} < 2$ được coi là có độ chính xác hợp lý; các giá trị nằm trong phạm vi $-3 < \text{z-score} < -2$ và $2 < \text{z-score} < 3$ được coi là có độ chính xác thấp và các giá trị của $\text{z-score} < -3$ hoặc $\text{z-score} > 3$ được coi là có độ chính xác kém.

$$\text{z-score} = (x - X) / \sigma$$

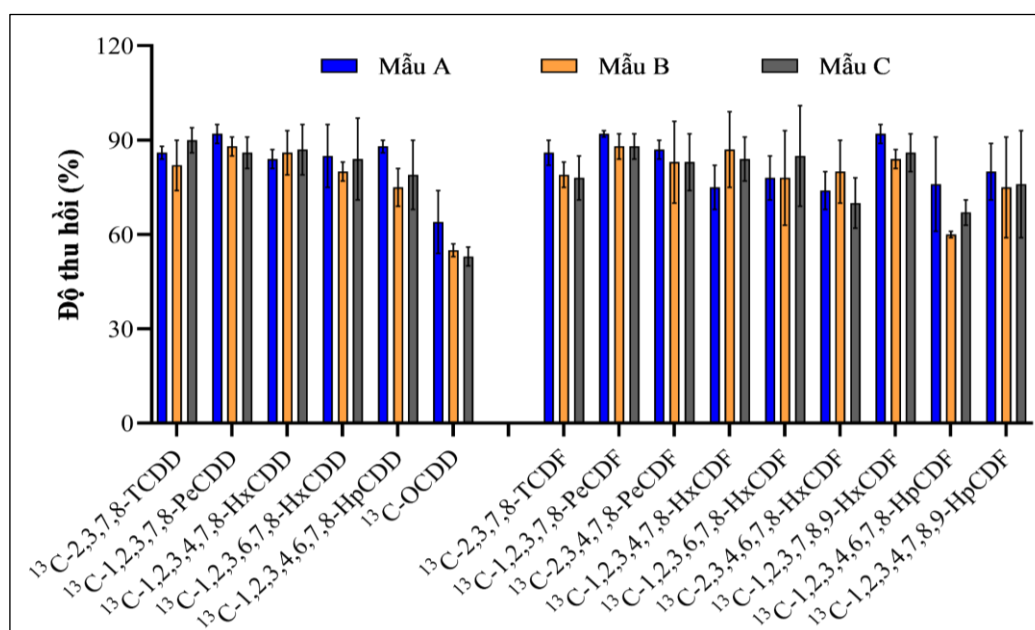
trong đó: x: giá trị đo được của phòng thí nghiệm; X: giá trị trung bình hoặc trung vị được công bố; σ : độ không đảm bảo đo.

Bảng 3.19 liệt kê và so sánh các kết quả phân tích tại phòng thí nghiệm và kết quả được công bố. Hàm lượng của 17 đồng loại PCDD/Fs phân tích được đều cao hơn giới hạn định lượng của phương pháp (MQL). Các giá trị z-score của 17 đồng loại PCDD/Fs trong các mẫu thử nghiệm thành thạo trầm tích nằm trong khoảng -1 đến 1 và nằm trong phạm vi độ chính xác cao. Giá trị z-score của giá trị $\Sigma\text{TEQ-WHO}_{2005}$ PCDD/Fs đối với ba mẫu trầm tích Mẫu A, Mẫu B và Mẫu C lần lượt là 0,17, -0,69 và -0,20.

Bảng 3.18 Kết quả phân tích PCDD/Fs trong mẫu thử nghiệm thành thạo

Thông số	Giá trị đo được (pg/g)			Giá trị công bố (pg/g)		Z-score		
	Mẫu A	Mẫu B	Mẫu C	X	σ	Mẫu A	Mẫu B	Mẫu C
2,3,7,8-TCDD	0,958	1,04	1,07	0,917	0,189	0,22	0,66	0,79
1,2,3,7,8-PeCDD	3,01	2,84	2,50	2,59	0,890	0,48	0,28	-0,10
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3,96	3,65	4,06	3,64	1,12	0,28	0,00	0,37
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3,84	3,22	3,23	4,42	1,51	-0,38	-0,79	-0,79
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3,01	2,80	2,37	3,40	1,41	-0,28	-0,42	-0,73
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	56,1	48,3	67,1	55,8	17,5	0,02	-0,43	0,65
OCDD	271	240	348	255	98,0	0,16	-0,16	0,95
2,3,7,8-TCDF	33,9	28,4	28,4	28,3	8,50	0,66	0,00	0,01
1,2,3,7,8-PeCDF	31,8	29,2	31,4	34,2	11,6	-0,20	-0,43	-0,24
2,3,4,7,8- PeCDF	20,75	17,5	17,1	25,8	13,7	-0,36	-0,60	-0,63
1,2,3,4,7,8-HxCDF	118	112	128	125	43,2	-0,15	-0,30	0,07
1,2,3,6,7,8-HxCDF	64,4	56,8	60,4	57,2	5,20	0,36	-0,02	0,16
1,2,3,7,8,9-HxCDF	33,7	32,9	34,1	19,6	15,0	0,94	0,89	0,97
2,3,4,6,7,8-HxCDF	28,8	25,6	26,0	32,8	13,7	-0,30	-0,52	-0,49
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	434	415	440	431	167	0,02	-0,10	0,06
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	83,6	81,8	84,6	82,5	30,8	0,04	-0,02	0,07
OCDF	1147	1142	1044	1014	450	0,30	0,29	0,07
TEQ (WHO-TEF 2005)	46,3	42,4	44,6	45,5	4,57	0,17	-0,69	-0,20

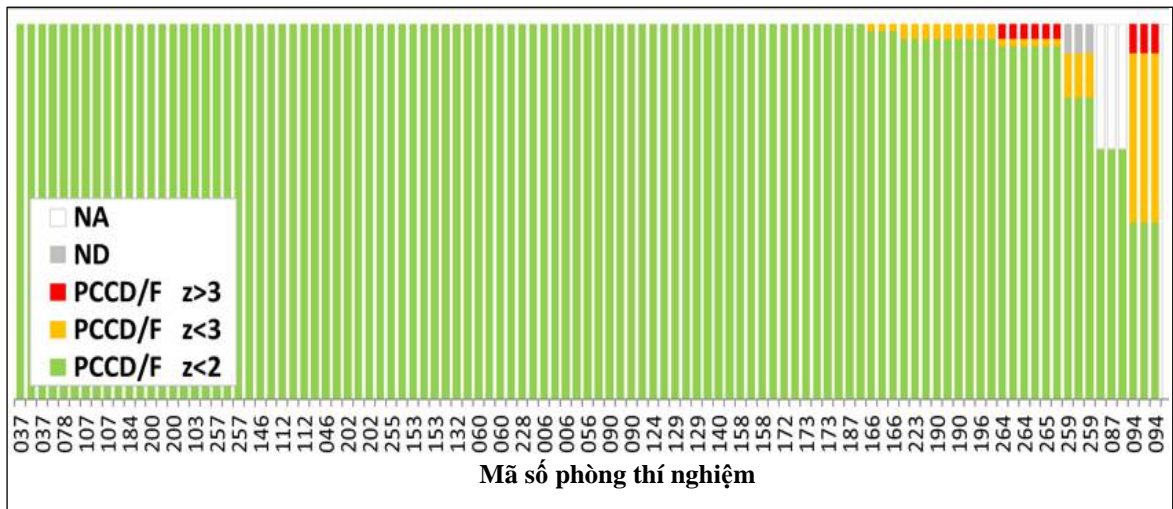
Đồng thời, giá trị độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn đồng hành được trình bày trên hình 3.21.



Hình 3.21 Độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trong mẫu thử nghiệm thành thạo trầm tích

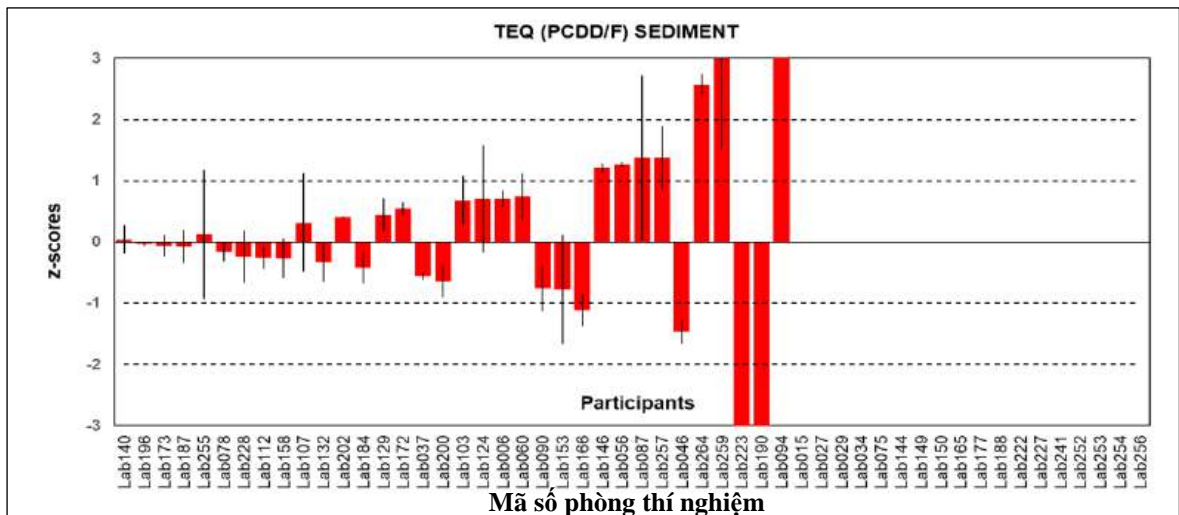
Độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trong 3 mẫu trầm tích thuộc chương trình thử nghiệm thành thạo nằm trong khoảng từ $53\% \pm 3\%$ ($^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD) đến $92\% \pm 1\%$ ($^{13}\text{C}_{12}$ -12378-PeCDF). Các giá trị này đáp ứng yêu cầu phân tích đã đưa ra trong phương pháp tiêu chuẩn US EPA 1613.

Kết quả đánh giá độ chính xác của các phòng thí nghiệm tham gia thông qua giá trị z-score PCDD/Fs và giá trị TEQ trong nền mẫu trầm tích đã được nhà cung cấp (hãng InterCinD) tổng hợp và thống kê qua hình 3.22 và 3.23 trong báo cáo tổng hợp [165].



Hình 3.22 Kết quả phân tích PCDD/Fs của các phòng thí nghiệm đối với nền mẫu thử nghiệm thành thạo trầm tích

Nguồn: Kết quả QA/QC InterCinDIC10POPs (ed.2022)[165]



Hình 3.23 Kết quả TEQ-PCDD/Fs các phòng thí nghiệm tham gia phân tích mẫu thử nghiệm thành thạo trầm tích

Nguồn: Kết quả QA/QC InterCinDIC10POPs (ed.2022)[165]

Trong số 53 phòng thử nghiệm tham gia chương trình, kết quả phân tích được tại phòng thí nghiệm (Lab 228) nằm trong nhóm các phòng thí nghiệm có độ chính xác phân tích cao với độ chính xác về giá trị z-score của các đồng loại PCDD/Fs nằm ở mức 24/53 phòng thí nghiệm và của giá trị TEQ-PCDD/Fs ở mức 7/53 đã chứng minh quy trình phân tích PCDD/Fs trong nền mẫu trầm tích được áp dụng tại phòng thí nghiệm có độ chính xác cao.

Các thông số nhằm xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong nền mẫu trầm tích cho thấy: giới hạn phát hiện của phương pháp đối với 17 đồng loại đều ở mức thấp, nằm trong khoảng từ 0,01-0,08 pg/g, độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ dao động từ 62,5-91,1% và độ chụm tốt (RSD <15%). Các kết quả đánh giá PCDD/Fs trong các mẫu vật liệu chuẩn nằm trong khoảng công bố của hãng sản xuất và mẫu thử nghiệm thành thạo quốc tế cho kết quả z-score nằm trong khoảng -1 đến 1. Những kết quả thu được chứng minh quy trình phân tích PCDD/Fs trong nền mẫu trầm tích trong luận án này có độ chính xác cao và có thể áp dụng trong phân tích mẫu thực.

3.4. Kết quả phân tích hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu khí thải, không khí xung quanh, trầm tích

3.4.1. Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu khí thải

❖ Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu khí thải

Mẫu khí thải tương ứng với mỗi lò đốt được lấy trong 3 ngày liên tiếp (3 mẫu/lò đốt) trong cùng một điều kiện vận hành. Từ kết quả nồng độ phân tích trên thiết bị, thể tích dung dịch mẫu định mức và thể tích mẫu khí thải, hàm lượng các đồng loại PCDD/Fs được tính toán dựa trên công thức (2.6) mục 2.4.4.1. Hàm lượng của từng chỉ tiêu PCDD/Fs (\pm SD) và hàm lượng tổng TEQ trong 12 mẫu khí thải thu thập được và phân tích theo quy trình trong hình 3.14 được đưa ra trong bảng 3.19.

Kết quả phân tích cho thấy 17 đồng loại PCDD/Fs đều phát hiện và định lượng được ở các mẫu khí thải ở mức lớn hơn giới hạn định lượng của phương pháp. Hàm lượng TEQ trong các mẫu khí thải tại 4 lò đốt dao động từ $(176\pm 19,0)$ pgTEQ/Nm³ đến (2488 ± 174) pgTEQ/Nm³. Độ lệch chuẩn tương đối giữa giá trị TEQ trong 3 lần lấy mẫu của cùng 1 lò đốt ở mức dưới 20%, trong đó giá trị RSD của lò đốt chất thải công nghiệp số 1 (KT01) là lớn nhất (17,2%). Mẫu KT03 (khí thải lò đốt rác thải sinh hoạt số 1) có hàm lượng TEQ cao nhất và cao gấp 9 lần so với hàm lượng của mẫu khí thải tại lò đốt cùng loại KT04. Nguyên nhân có sự khác biệt về mức độ PCDD/Fs

phát thải là do sự khác biệt về công suất của các lò đốt cũng như công nghệ xử lý khí thải được ứng dụng trong từng lò đã gây ra mức phát thải của chúng ra môi trường.

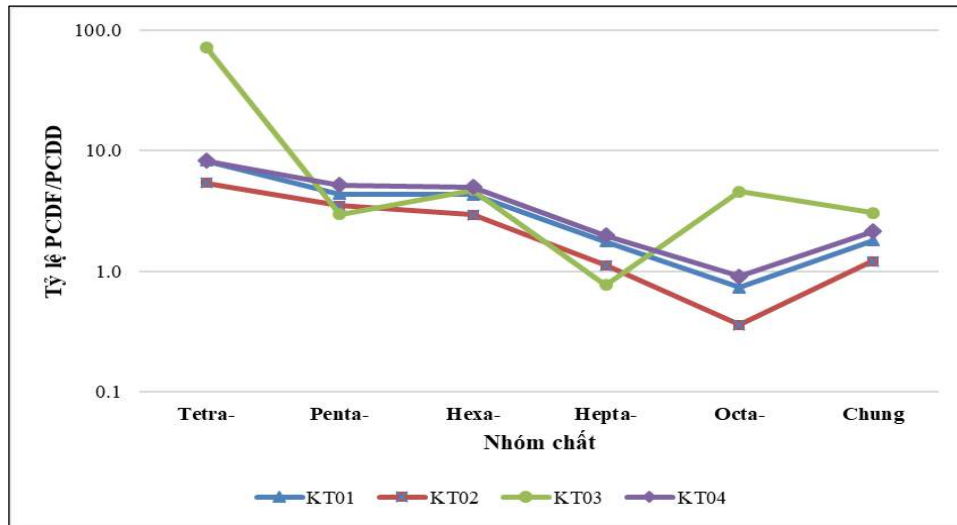
Bảng 3.19. Hàm lượng PCDD/Fs trong các mẫu khí thải tại Bắc Ninh

Đơn vị: pg/Nm³

Loại lò đốt	Lò đốt chất thải công nghiệp		Lò đốt chất thải rắn sinh hoạt	
	KT01 (n=3)	KT02 (n=3)	KT03 (n=3)	KT04 (n=3)
2,3,7,8-TCDD	14,5±3,3	13,6±2,3	38,2±3,4	11,6±5,0
1,2,3,7,8-PeCDD	100±24	59,3±6,2	191±16	66,3±16,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	67,7±14,7	28,0±0,9	869±62	40,5±4,9
1,2,3,6,7,8-HxCDD	113±39	54,7±2,0	1386±245	59,8±9,0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	90,0±22,5	39,7±1,4	855±116	52,6±9,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	845±109	368±20	6568±958	514±92
OCDD	933±176	435±28	4522±537	502±98
2,3,7,8-TCDF	119±23	72,9±14,5	2744±277	95,4±33,4
1,2,3,7,8-PeCDF	169±37,6	84,6±13,4	334±85	138±39
2,3,4,7,8-PeCDF	267±73	122±19	232±38	206±38
1,2,3,4,7,8-HxCDF	328±114	102±7	2118±201	248±31
1,2,3,6,7,8-HxCDF	340±77	118±9	2060±217	236±32
1,2,3,7,8,9-HxCDF	116±26	33,3±2,3	7890±552	73,5±15,2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	386±117	106±8	2641±337	204±46
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1324±391	370±43	694±71	905±168
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	167±48	41,8±4,9	4357±929	114±21
OCDF	686±188	156±10	20781±2341	452±103
R _{PCDF/Ds}	1,83±0,46	1,21±0,09	3,06±0,25	2,15±0,10
TEQ (WHO-2005)	380±65	176±19	2488±174	261±44

Để xác định xem dioxin được tạo ra bằng quá trình tổng hợp *de novo* ($R_{DF/DD} > 1$) hay cơ chế tiền chất ($R_{DF/DD}$ nhỏ hơn đáng kể so với 1), tỷ lệ về hàm lượng của các đồng loại PCDF so với các đồng loại PCDD ($R_{DF/DD}$) đã được nghiên cứu để đánh giá [166,167]. Hình 3.24 trình bày tỷ lệ PCDF/PCDD ($R_{DF/DD}$) trong mẫu khí thải thu thập từ 4 lò đốt chất thải, có thể thấy $R_{DF/DD}$ có xu hướng giảm dần từ tetra- đến octa- trong các mẫu KT01, KT02, KT04. Trong 3 mẫu khí thải này, $R_{DF/DD}$ từ tetra- đến hepta- lớn hơn 1 trong khi $R_{DF/DD}$ của OCDD/F gần bằng hoặc nhỏ hơn 1. Tuy nhiên, đối với khí thải KT03, $R_{DF/DD}$ trước tiên giảm TCDD/Fs đến PeCDD/Fs, từ HxCDD/Fs xuống HpCDD/Fs trong khi đó tăng từ PCDD/Fs lên HxCDD/Fs, từ HpCDD/Fs lên OCDD/Fs và $R_{DF/DD}$ đều cao hơn 1 trừ nhóm HpCDD/Fs. Tỷ lệ $R_{DF/DD}$ chung của các mẫu khí thải từ các lò đốt đều lớn hơn 1 (từ 1,2 đến 3,0), chỉ ra rằng

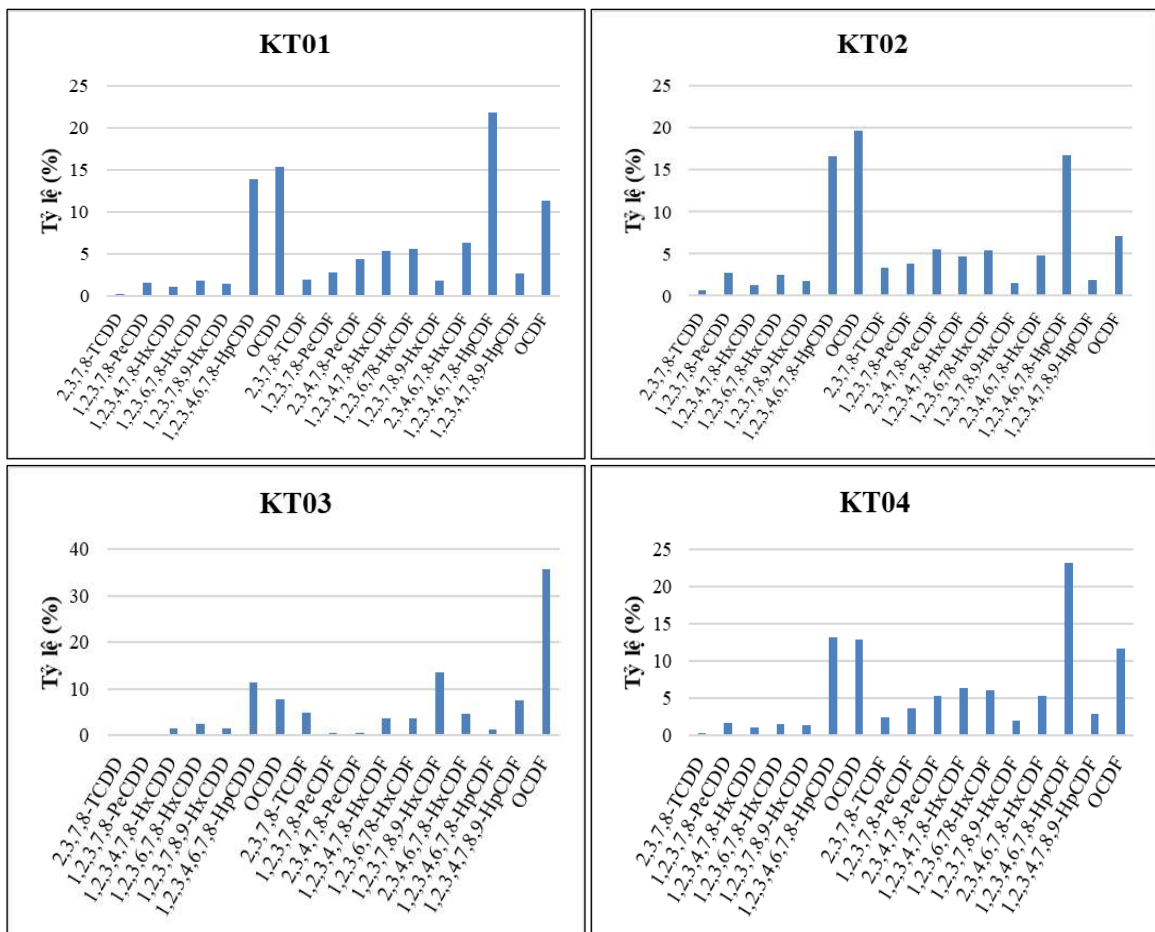
quá trình tổng hợp *de novo* là quá trình chính tạo ra PCDD/Fs trong các mẫu khí thải trong phạm vi luận án.



Hình 3.24 Tỷ lệ nồng độ PCDF và PCDD ($R_{DF/DD}$) trong mẫu khí thải

❖ Cấu hình các đồng loại PCDD/Fs trong mẫu khí thải

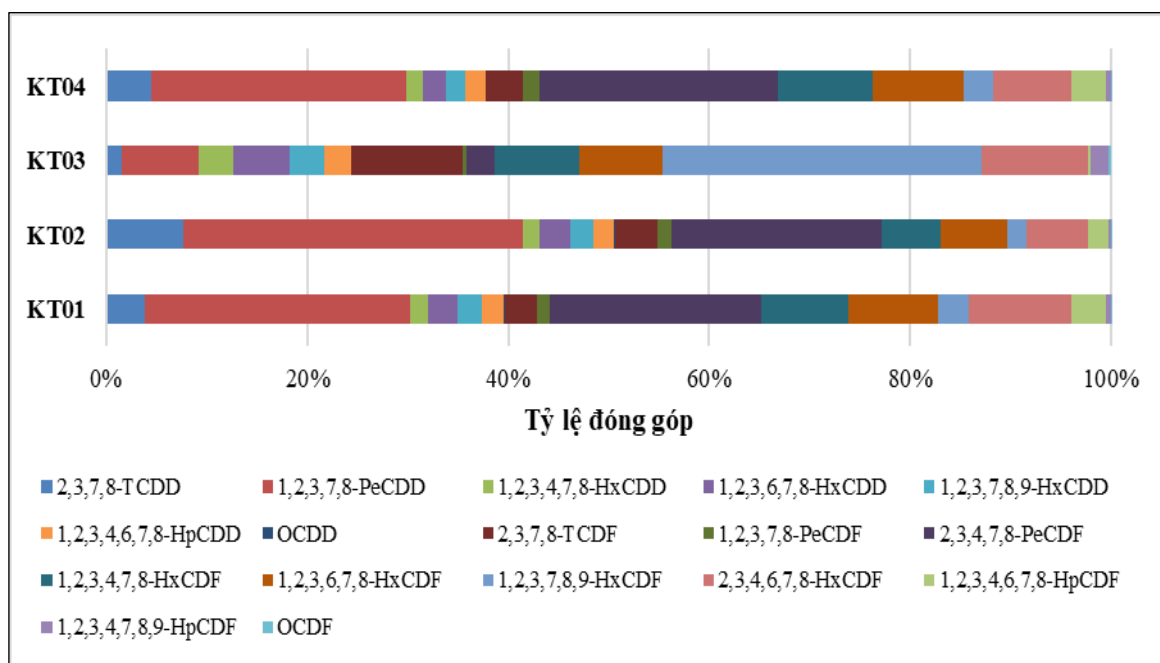
Hình 3.25 trình bày đặc trưng về hàm lượng các đồng loại của 4 mẫu khí thải.



Hình 3.25 Tỷ lệ phần trăm về hàm lượng của các đồng loại PCDD/Fs

Xu hướng đặc trưng PCDD/Fs trong các mẫu khí thải là PCDFs có nhiều hơn với tỷ lệ đồng loại octa- và hepta- cao. Các đồng loại 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD và OCDD chiếm ưu thế ở nhóm PCDDs với tỷ lệ lần lượt từ là 11,3% đến 16,7% và 7,8% đến 19,7%. Trong nhóm PCDFs, các đồng loại 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF và OCDF là các đồng loại đặc trưng ở tất cả các mẫu khí thải. Một số nghiên cứu khác cũng đã chỉ ra cấu hình tương tự về sự đóng góp chủ yếu của các đồng loại này trong mẫu khí thải các lò đốt rác thải sinh hoạt ở Trung Quốc [151,152,153]. Nghiên cứu của tác giả Phạm Thị Ngọc Mai và cộng sự [107] cũng chỉ ra rằng 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF chiếm tỷ lệ cao trong khí thải từ các lò đốt chất thải rắn đô thị và lò đốt rác y tế. Nguyên nhân dẫn đến tỷ lệ cao của các đồng loại 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, và OCDD có thể là do: (1) Do tính ổn định hóa học: HpCDF, HpCDD, OCDF và OCDD là những đồng loại có hàm lượng chlor hóa cao nên chúng rất ổn định, vì vậy các hợp chất này ít bị phân hủy trong điều kiện đốt cháy so với các loại đồng loại ít Cl hơn; (2) Ngoài ra, các hợp chất này có thể hình thành thông qua quá trình tổng hợp *de novo*, trong đó các phân tử nhỏ hơn kết hợp lại trên bề mặt tro bay và các chất dạng hạt khác trong giai đoạn làm mát của khí thải [170].

Hình 3.26 đưa ra mức độ đóng góp của của 17 đồng loại PCDD/Fs vào giá trị tổng TEQ trong các mẫu khí thải.



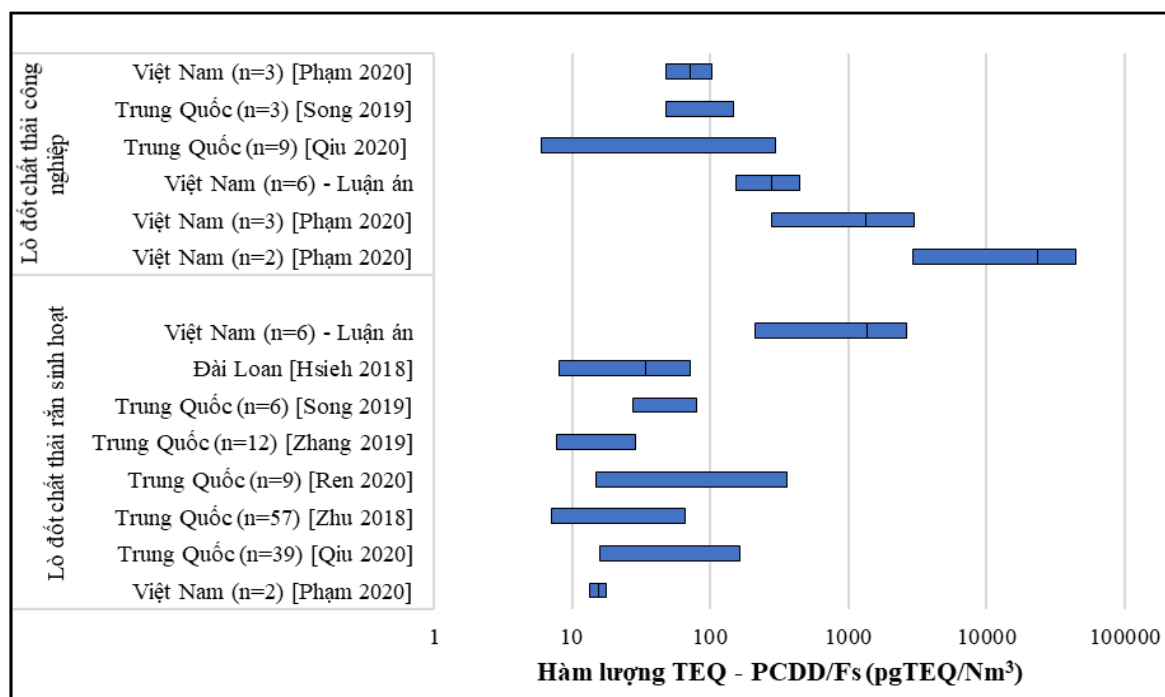
Hình 3.26 Tỷ lệ phần trăm về hàm lượng TEQ của các đồng loại PCDD/Fs trong các mẫu khí thải

Các mẫu KT01, KT02, KT04 có cấu hình TEQ tương đồng, tỷ lệ phần trăm trung bình (\pm SD) của PCDD/Fs đối với TEQ giảm theo thứ tự sau: 1,2,3,7,8-PeCDD

$(29 \pm 4,5\%) > 2,3,4,7,8\text{-PeCDF} (22 \pm 1,6\%) > 1,2,3,4,7,8\text{-HxCDF} (8,0 \pm 1,9\%) \approx 1,2,3,6,7,8\text{-HxCDF} (8,2 \pm 1,3\%) \approx 2,3,4,6,7,8\text{-HxCDF} (8,0 \pm 2,1\%) > 2,3,7,8\text{-TCDF} (3,7 \pm 0,5\%) \approx 2,3,7,8\text{-TCDD} (5,3 \pm 2,1\%)$. Các chất đóng góp chính vào giá trị TEQ có giá trị hệ số độc tương đương (TEF) cao từ 0,1 đến 1. Các đồng loại còn lại đóng góp không đáng kể vào tổng TEQ của 3 mẫu KT01, KT02, KT04. Mặc dù một số hợp chất có hàm lượng chlor hóa cao như 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/F và OCDD được đo ở nồng độ khối lượng cao trong hầu hết các mẫu, tỷ lệ TEQ của chúng khá nhỏ do TEF thấp là 0,01 và 0,0003 tương ứng. Đối với mẫu KT03, cấu hình TEQ được đóng góp chính bởi đồng loại 1,2,3,7,8,9-HxCDF (32%), tiếp theo là 2,3,7,8-TCDF và 2,3,4,6,7,8-HxCDF với tỷ lệ 11%.

❖ *So sánh với một số nghiên cứu khác tại Việt Nam và trên thế giới*

Mức độ hàm lượng TEQ trong các mẫu khí thải lò đốt chất thải rắn sinh hoạt trong luận án này nhìn chung khá cao so với các lò đốt khác ở Việt Nam, Trung Quốc, Đài Loan [106, 151, 153, 155–158] (Hình 3.27).



Hình 3.27 So sánh hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trong các mẫu khí thải của luận án với một số nghiên cứu khác

Các mẫu khí thải lò đốt rác công nghiệp mặc dù có hàm lượng TEQ dưới ngưỡng quy định của Bộ Tài Nguyên môi trường QCVN 30:2012/BTNMT, nhưng vẫn ở mức cao so với một số lò đốt tại Trung Quốc trong một số nghiên cứu những năm gần đây. Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu khí thải từ các lò đốt rác thải phụ thuộc vào các thông số chính sau: nhiệt độ và điều kiện cháy, thành phần chất thải và công

suất lò đốt, hệ thống xử lý khí thải. Các lò đốt trong luận án này đều có công suất nhỏ và vừa, riêng lò đốt chất thải công nghiệp số 2 có công suất lớn (1 tấn/h). Nếu nhiệt độ buồng thứ cấp đạt đến 1200°C thì khả năng hình thành dioxin gần như không còn, tuy nhiên đây là ngưỡng nhiệt độ lí tưởng mà không phải lò đốt nào đang hoạt động ở Việt Nam có thể đạt được. Một yếu tố quan trọng nữa là công nghệ xử lý khí thải của các lò đốt; để hạn chế sự phát thải dioxin vào môi trường thì khí thải trước tiên cần được dập, tách bụi và làm nguội bằng nước, sau đó sẽ được xử lý bằng dung dịch kiềm hoặc được hấp phụ bằng than hoạt tính. Tại một số lò đốt có công nghệ kém hiện đại thì khí thải chỉ được xử lý bằng cách làm nguội, nếu hệ thống lọc bụi không tốt thì phát thải dioxin vào môi trường qua khí thải của các lò đốt này là rất cao. Đây có thể là nguyên nhân chính dẫn đến hàm lượng TEQ khá cao trong mẫu khí thải lò đốt rác trong luận án này.

3.4.2. Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

❖ Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

Kết quả phân tích hàm lượng của các đồng loại PCDD/Fs trong các mẫu không khí xung quanh tại 5 làng nghề truyền thống được trình bày trong bảng 3.20. Kết quả chi tiết hàm lượng PCDD/Fs trong 15 mẫu không khí xung quanh thu thập tại các làng nghề được đưa ra ở bảng PL6.2 và bảng PL6.3 phụ lục 6.

Bảng 3.20 Hàm lượng PCDD/Fs trong không khí xung quanh tại các làng nghề

Đơn vị: fg/m³

Thông số	Tái chế giấy	Tái chế thép	Tái chế nhôm	Đúc đồng 1	Đúc đồng 2
	KXQ01 (n=3)	KXQ02 (n=3)	KXQ03 (n=3)	KXQ04 (n=3)	KXQ05 (n=3)
2,3,7,8-TCDD	16,8±4,0	5,98±3,31	ND	42,8±1,8	13,3±1,8
1,2,3,7,8-PeCDD	11,0±4,0	79,9±6,2	9,06±2,83	64,3±2,7	66,2±4,4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	51,3±4,0	41,1±4,7	6,19±2,72	23,8±1,4	29,4±2,4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	119±5	100±7	11,0±2,9	47,8±2,0	61,4±4,2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	104±4	79,4±6,2	6,99±2,75	36,1±1,6	44,9±3,2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	72,7±4,1	932±40	79,1±5,3	298±13	418±27
OCDD	976±28	13476±540	150±8	723±35	616±39
2,3,7,8-TCDF	90,1±4,3	50,8±5,0	9,37±2,84	720±35	387±25
1,2,3,7,8-PeCDF	141±5	116±8	24,0±3,4	969±47	486±31
2,3,4,7,8-PeCDF	252±8	202±11	36,3±3,8	196±9	175±11
1,2,3,4,7,8-HxCDF	192±6	233±13	60,9±4,7	655±31	450±29
1,2,3,6,7,8-HxCDF	204±6	226±11	59,1±4,6	291±14	237±15

Thông số	Tái chế giấy	Tái chế thép	Tái chế nhôm	Đúc đồng 1	Đúc đồng 2
	KXQ01 (n=3)	KXQ02 (n=3)	KXQ03 (n=3)	KXQ04 (n=3)	KXQ05 (n=3)
1,2,3,7,8,9-HxCDF	262±8	257±13	52,6±4,4	208±9	161±10
2,3,4,6,7,8-HxCDF	79,3±4,2	68,8±5,8	16,5±3,1	185±8	85,2±5,6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	55,6±4,0	1060±45	262±12	1912±93	493±32
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	97,3±4,4	120±8	37,5±3,8	496±24	51,8±3,6
OCDF	32,5±3,9	142±9	244±11	4306±210	165±11
Tổng PCDDs	1350±43	14715±607	263±24	1227±55	1249±80
Tổng PCDFs	1406±51	2476±128	802±54	9938±479	2692±172
Tổng PCDD/Fs	2756±94	17191±735	1064±78	11165±533	3941±252
TEQ-WHO ₂₀₀₅	220±13	281±21	46,8±7,1	440±19	302±20

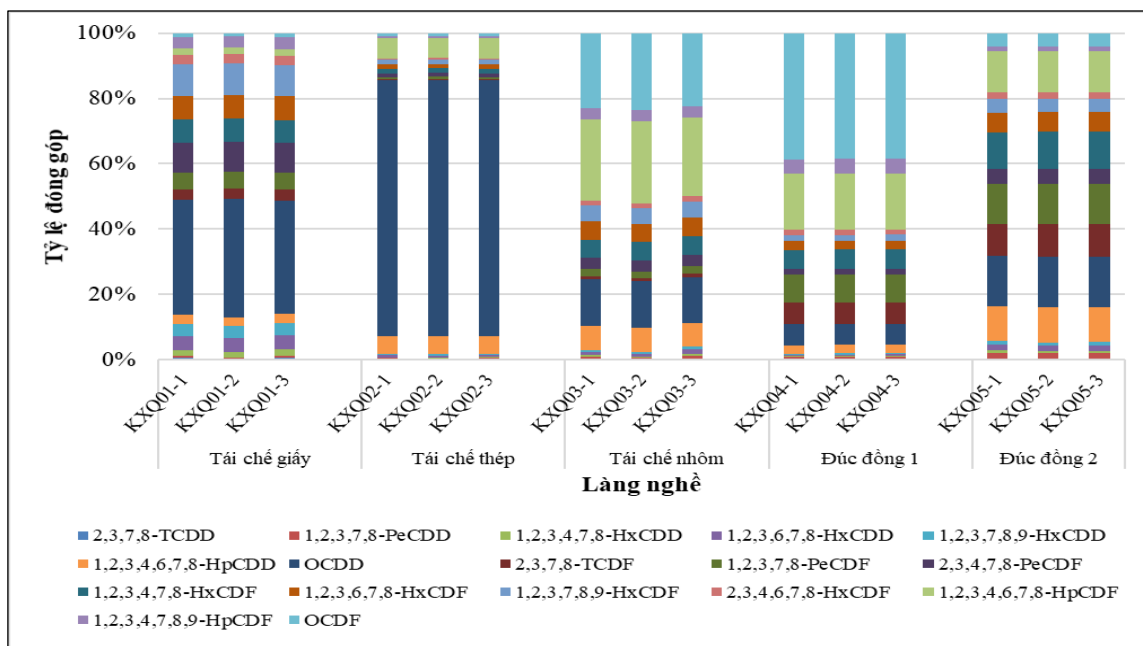
Hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trong 15 mẫu không khí xung quanh nằm trong khoảng từ 40,2 - 453 fgTEQ/m³ (trung bình 258 fgTEQ/m³) và giảm dần ở các làng nghề theo thứ tự tại: Làng nghề đúc đồng 1 > Làng nghề đúc đồng 2 > Làng nghề tái chế thép > Làng nghề tái chế giấy > Làng nghề tái chế nhôm. Độ lệch chuẩn tương đối về hàm lượng TEQ-PCDD/Fs giữa các địa điểm lấy mẫu trong cùng một làng nghề đều ở mức dưới 20%, trong đó giá trị RSD tại làng nghề tái chế nhôm là cao nhất (15,1%). Các địa điểm lấy mẫu không khí xung quanh có hàm lượng TEQ cao nhất trong ba điểm tại một làng nghề thường là các điểm gần đường lớn nơi có nhiều phương tiện giao thông lưu thông hoặc gần cụm cơ sở sản xuất tái chế. Hiện nay, Việt Nam chưa có quy chuẩn quốc gia về dioxin trong không khí xung quanh. Khi so sánh với ngưỡng quy định của Nhật Bản là 0,6 pgTEQ/m³ tương đương 600 fgTEQ/m³ [174], các giá trị hàm lượng TEQ thu được tại 5 làng nghề đều nằm dưới ngưỡng này.

❖ *Cấu hình đồng loại PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh*

Cấu hình các đồng loại PCDD/Fs đóng góp vào giá trị tổng hàm lượng và tổng độ độc tương đương TEQ trong 15 mẫu không khí xung quanh được trình bày trong hình 3.28 và hình 3.29.

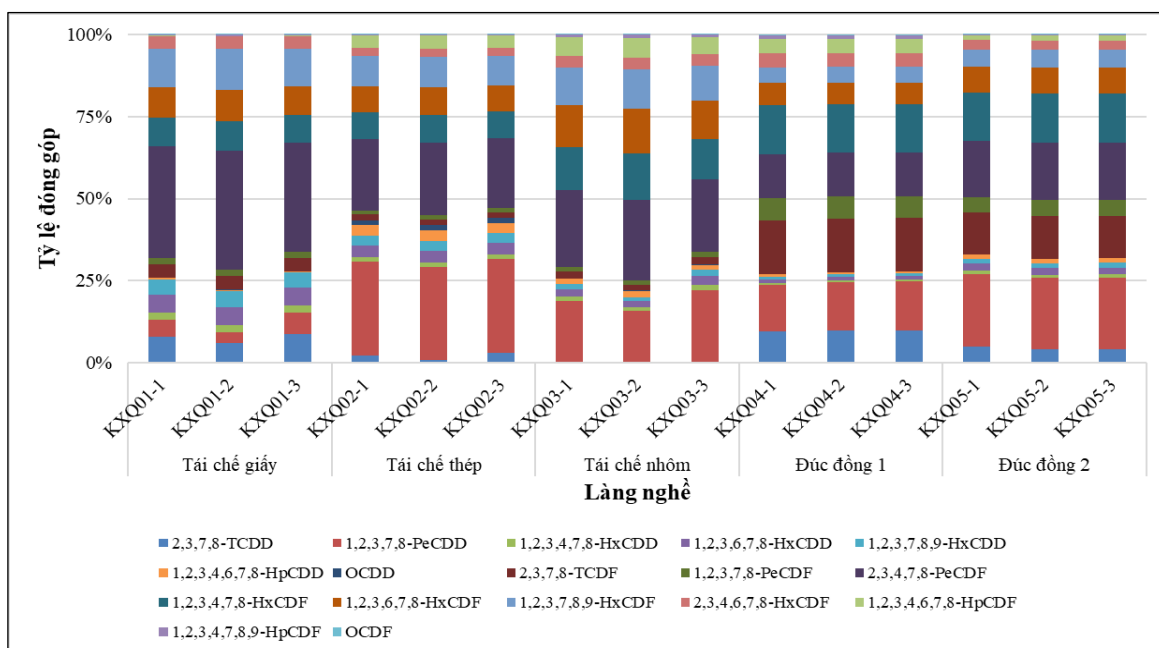
OCDD là đồng loại đóng góp tỷ lệ lớn nhất vào tổng hàm lượng PCDD/Fs trong hầu hết các mẫu không khí xung quanh thu thập tại các làng nghề, dao động từ 13,8% đến 78,6%, riêng đối với làng nghề đúc đồng 1, OCDF là đồng loại đóng góp nhiều nhất vào tổng hàm lượng PCDD/Fs. Đồng loại 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF chiếm tỷ lệ lớn thứ hai vào tổng hàm lượng PCDD/Fs tại hai làng nghề đúc đồng tương ứng với các giá trị trung bình là 12,5% và 17,1%. OCDD và 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF được coi đồng loại chỉ thị có nguồn gốc từ lò đốt rác và phương tiện giao thông [175]. Sự chiếm ưu thế của đồng loại OCDD trong tổng hàm lượng PCDD/Fs phù hợp với một

số nghiên cứu trước đây về mẫu không khí xung quanh tại vùng nông thôn, đô thị và khu công nghiệp ở thành phố Hồ Chí Minh [112], khu đô thị và vùng duyên hải ở Đà Nẵng [176].



Hình 3.28 Cấu hình các đồng loại PCDD/Fs đóng góp vào tổng hàm lượng trong các mẫu không khí xung quanh

Sự đóng góp vào tổng TEQ của các đồng loại PCDD/Fs trong 15 mẫu không khí xung quanh được trình bày trong hình 3.28.

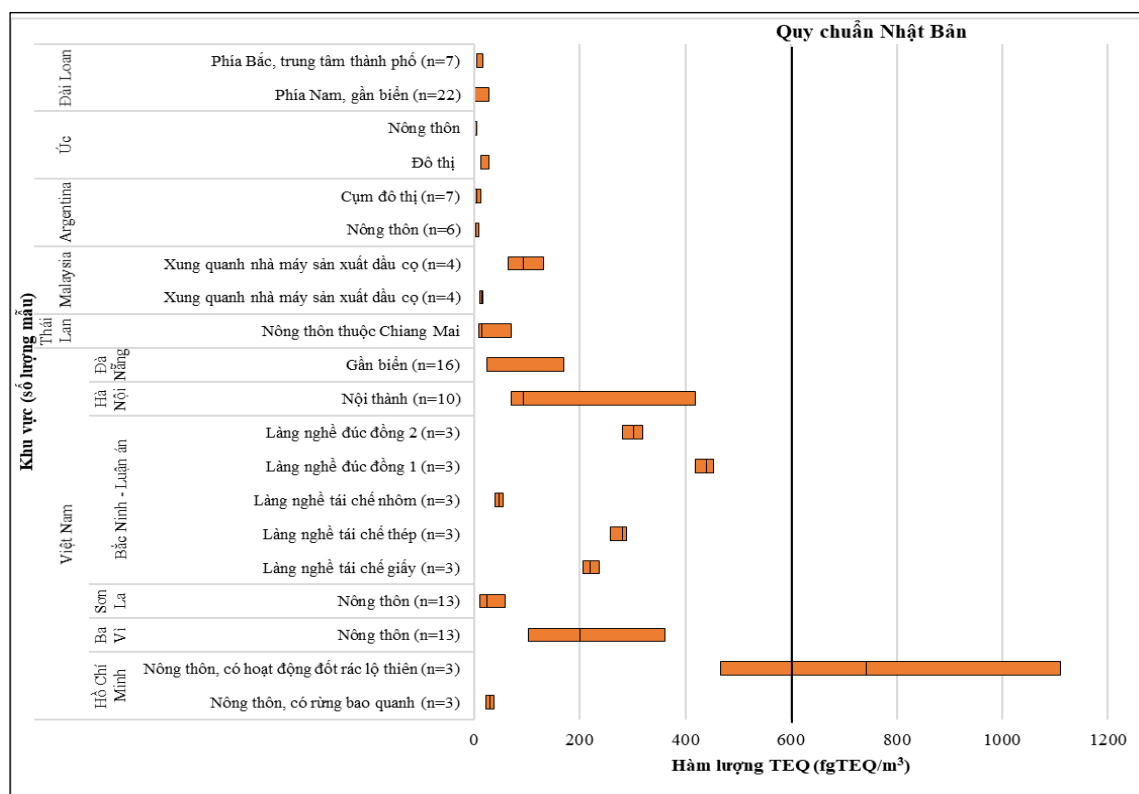


Hình 3.29 Tỷ lệ phần trăm về hàm lượng TEQ của các đồng loại PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

Mặc dù là đồng loại chiếm tỷ lệ phần trăm lớn vào giá trị tổng hàm lượng nhưng OCDD là có hệ số độc rất nhỏ (0,003) nên khi xét đến giá trị tổng TEQ thì OCDD chiếm tỷ trọng nhỏ. Nhìn chung, cấu hình các đồng loại PCDD/Fs trong tất cả các mẫu không khí xung quanh tại 5 làng đều có những điểm tương đồng với sự đóng góp chính vào giá trị TEQ đến từ 2,3,4,7,8-PeCDF (từ 13% đến 36%) do hàm lượng và hệ số độc của đồng loại này tương đối cao. Đối với làng nghề tái chế giấy và tái chế nhôm, 2,3,4,7,8-PeCDF lại là chất đóng góp chủ yếu vào TEQ, đạt trung bình 34% và 23%, theo sau là đồng loại 1,2,3,7,8-PeCDD. Đối với các làng nghề tái chế thép và đồng, sự đóng góp của 1,2,3,7,8-PeCDD và 2,3,4,7,8-PeCDF vào tổng TEQ là ngang nhau. Các nguồn chính phát sinh PeCDF là luyện kim, tinh chế, chế biến và sản xuất hóa chất [12], điều này phù hợp với các kết quả thu được trong mẫu không khí xung quanh tại các làng nghề. Một số nghiên cứu đã chứng minh rằng 2,3,4,7,8-PeCDF phù hợp làm đồng loại chỉ định vì có mối tương quan chặt chẽ với giá trị TEQ [162,163].

❖ *So sánh với các nghiên cứu khác tại Việt Nam và trên thế giới:*

Hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh trong luận án được so sánh với một số nghiên cứu tương tự được thực hiện tại Việt Nam và một số quốc gia khác trên thế giới và được trình bày trong hình 3.30.



Hình 3.30 So sánh hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trong các mẫu không khí xung quanh của luận án với một số nghiên cứu khác

Kết quả thu được trong luận án này cao hơn so với hàm lượng TEQ trong các mẫu không khí xung quanh ở vùng nông thôn của thành phố Hồ Chí Minh trong giai đoạn 2016-2017 đối với khu vực có rừng bao quanh ($23\text{-}38\text{ fgTEQ/m}^3$) [112], tương đương với kết quả thu được tại vùng nông thôn ở Sơn La trong nghiên cứu của Chi và cộng sự [110] và thấp hơn đáng kể so với hàm lượng tại khu vực nông thôn có hoạt động đốt rác lộ thiên tại thành phố Hồ Chí Minh [112] (từ $466\text{-}1110\text{ fgTEQ/m}^3$). Năm 2023, tác giả Trịnh Khắc Sáu [56] đã báo cáo kết quả hàm lượng TEQ và cộng sự cho thấy hàm lượng TEQ trong các mẫu không khí xung quanh tại khu vực dân cư nông thôn Ba Vì giai đoạn 2017 đến 2021 năm trong khoảng từ 102 fpTEQ/m^3 đến 361 fpTEQ/m^3 (trung bình 201 fpTEQ/m^3), kết quả này tương đương với một số khu vực trong luận án. Hàm lượng TEQ trong mẫu không khí xung quanh tại khu vực nông thôn của một số quốc gia trong khu vực và trên thế giới như Malaysia, Đài Loan, Mỹ, Argentina, Úc [161,164–167] đều khá thấp, nằm trong khoảng dưới 20 fgTEQ/m^3 thấp hơn đáng kể so với khu vực làng nghề trong luận án. Nguyên nhân chính dẫn đến sự khác biệt này là do các hoạt động sản xuất, tái chế diễn ra tại khu vực làng nghề ở Bắc Ninh.

Sự tồn tại của PCDD/Fs trong không khí xung quanh có nguồn gốc từ sự phát thải ở một số ngành công nghiệp và hoạt động dân sinh. Các nguồn phát thải này đã được Chương trình môi trường Liên hiệp quốc xác định và đưa ra giá trị ước lượng hệ số phát thải [183]. Trong các nguồn phát thải điển hình phải kể đến các ngành công nghiệp luyện kim (bao gồm cả luyện kim đen và luyện kim màu), hoạt động đốt chất thải, sản xuất xi măng, hoạt động đốt chất thải sinh hoạt tự phát, ... Như vậy, sự phát triển của các ngành công nghiệp và hoạt động này có thể dẫn đến sự gia tăng hàm lượng dioxin trong không khí. Gần đây, Hu và cộng sự [163] đã báo cáo rằng hàm lượng PCDD/Fs trong không khí xung quanh khu công nghiệp cao nguyên Tây Tạng–Thanh Hải, Trung Quốc là $113\text{-}242\text{ fg TEQ/m}^3$, giá trị trung bình là 166 fg TEQ/m^3 . Một nhóm nhà khoa học tại Đài Loan đã nghiên cứu diễn biến nồng độ dioxin trong không khí tại Đài Loan, đảo Dongsha và Đà Nẵng trong một chương trình nghiên cứu do chính phủ Đài Loan tài trợ. Kết quả nghiên cứu này cho thấy nồng độ dioxin trong không khí tại 3 vị trí trên là rất khác nhau, tại Đài Loan là $1,01\text{-}27,4\text{ I-TEQ fg/m}^3$ ($n=22$), tại Dongsha là $1,52\text{-}10,8\text{ I-TEQ fg/m}^3$ ($n=17$), và Đà Nẵng, Việt Nam là $23,4\text{-}146\text{ I-TEQ fg/m}^3$ [176].

3.4.3. Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

❖ Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

Là các hợp chất hữu cơ kỵ nước (HOC), PCDD/Fs dễ dàng liên kết với pha hạt trong hệ thống nước và có xu hướng tích tụ trong trầm tích. Do độ hòa tan thấp trong nước và hệ số phân chia octanol-nước cao, PCDD/Fs có ái lực mạnh với các chất dạng hạt và cuối cùng tích tụ trong trầm tích đáy [184]. Tổng hàm lượng của PCDD/Fs nằm trong khoảng 8,34 - 698 pg/g trong 15 mẫu trầm tích (bảng 3.21).

Bảng 3.21 Hàm lượng PCDD/Fs trong các mẫu trầm tích tại các làng nghề

Đơn vị: pg/g

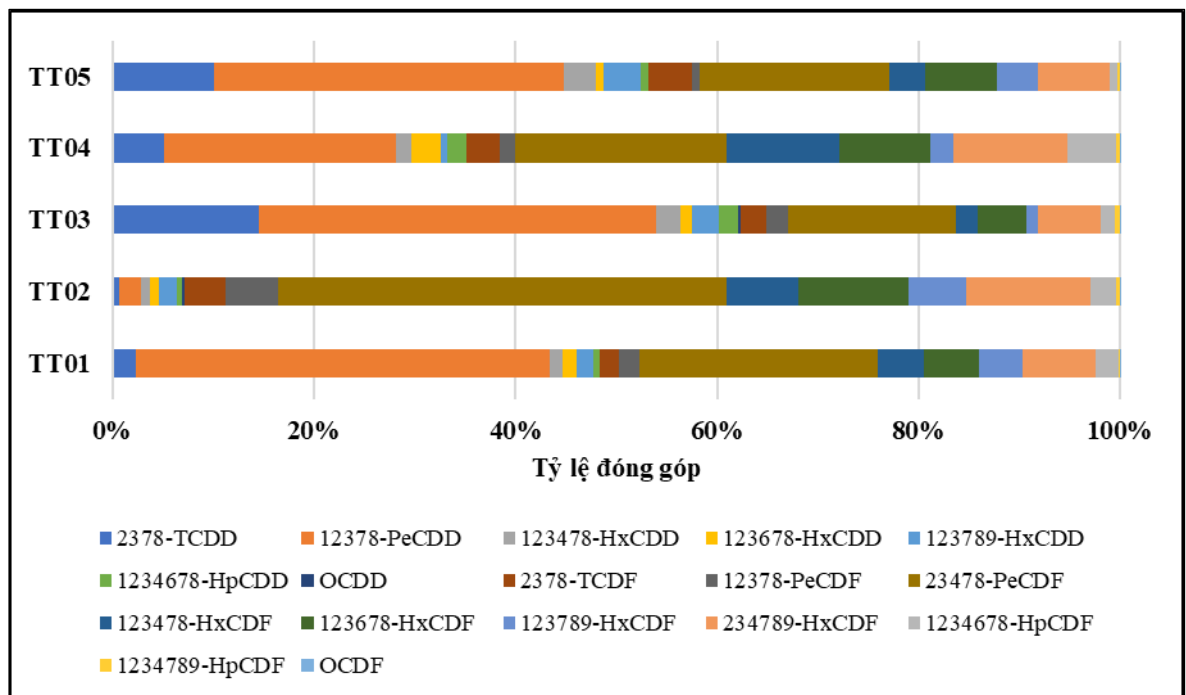
Thông số	Tái chế giấy	Tái chế thép	Tái chế nhôm	Đúc đồng 1	Đúc đồng 2
	TT01 (n=3)	TT02 (n=3)	TT03 (n=3)	TT04 (n=3)	TT05 (n=3)
2,3,7,8-TCDD	1,53±0,15	0,078±0,003	0,264±0,019	0,374±0,011	0,083±0,016
1,2,3,7,8-PeCDD	27,4±2,6	0,268±0,034	0,713±0,017	1,66±0,03	0,284±0,075
1,2,3,4,7,8-HxCDD	8,32±0,80	0,992±0,116	0,437±0,090	1,11±0,12	0,263±0,021
1,2,3,6,7,8-HxCDD	9,45±0,91	1,18±0,11	0,199±0,009	2,16±0,12	0,061±0,009
1,2,3,7,8,9-HxCDD	10,5±1,0	2,03±0,06	0,498±0,050	0,484±0,032	0,303±0,088
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	45,5±4,4	6,61±0,47	3,23±0,20	13,3±0,5	0,628±0,035
OCDD	146±14	137±4	21,0±4,1	26,2±2,3	1,87±0,28
2,3,7,8-TCDF	248±24	148±5	26,4±4,4	45,3±2,0	3,50±0,50
1,2,3,7,8-PeCDF	12,6±1,2	4,90±0,61	0,445±0,136	2,32±0,19	0,355±0,031
2,3,4,7,8- PeCDF	44,8±4,3	21,1±1,2	1,37±0,03	3,93±0,21	0,209±0,024
1,2,3,4,7,8-HxCDF	52,7±5,2	18,0±0,4	1,00±0,25	5,06±0,12	0,513±0,116
1,2,3,6,7,8-HxCDF	30,0±2,9	8,76±0,69	0,387±0,049	8,08±0,32	0,296±0,036
1,2,3,7,8,9-HxCDF	37,0±3,6	13,3±0,4	0,875±0,072	6,59±0,24	0,580±0,105
2,3,4,6,7,8-HxCDF	28,4±2,7	6,93±0,16	0,207±0,051	1,68±0,06	0,337±0,127
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	48,4±4,7	14,9±1,6	1,13±0,21	8,14±0,16	0,588±0,091
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	154±15	31,7±2,1	2,58±0,15	34,8±3,2	0,630±0,187
OCDF	11,4±1,1	3,68±0,18	0,773±0,097	2,98±0,13	0,160±0,020
PCDD/Fs	698±66	306±15	40,8±6,1	137±6	8,34±1,39
TEQ-WHO₂₀₀₅	66,8±6,4	12,1±0,5	1,81±0,17	7,25±0,14	0,821±0,159

Hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trung bình tại 5 làng nghề nằm trong khoảng 0,821 - 66,8 pgTEQ/g. Trong 5 làng nghề, mẫu trầm tích thu thập tại làng nghề tái chế giấy (TT01) có hàm lượng PCDD/Fs cũng như hàm lượng TEQ cao nhất. Quá trình tẩy trắng bằng Cl áp dụng cho bột giấy góp phần đáng kể vào việc tạo ra PCDD/Fs trong ngành công nghiệp giấy và bột giấy [170,171]. Về cơ bản, các hợp chất PCDD/Fs là

kết quả của quá trình chlor hóa trực tiếp PCDDs và PCDFs trong bột giấy chưa tẩy trắng, cũng như quá trình chlor hóa các tiền chất không thể chiết xuất được [172–174]. Khi xét đến các địa điểm lấy mẫu trầm tích trong cùng một làng nghề, sự chênh lệch về hàm lượng TEQ-PCDD/Fs là không đáng kể, độ lệch chuẩn tương đối về giá trị TEQ giữa 3 điểm lấy mẫu trong cùng một làng nghề ở mức dưới 10% với cả 5 khu vực. Trong đó, địa điểm có hàm lượng TEQ cao nhất trong 3 điểm tại các làng nghề thường là các điểm lấy mẫu gần các cơ sở tái chế hoặc khu vực chứa nước thải từ các hoạt động sản xuất, tái chế của làng nghề đó.

❖ *Cấu hình các đồng loại PCDD/Fs trong mẫu trầm tích*

Đối với các mẫu trầm tích trong luận án, hàm lượng các đồng loại PCDFs chiếm ưu thế hơn PCDDs ở 4/5 làng nghề, trừ làng nghề tái chế nhôm (hình 3.30).



Hình 3.31 Tỷ lệ phần trăm về hàm lượng TEQ của các đồng loại PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

PCDFs được cho là hình thành tương đối nhiều hơn PCDDs sau khi trải qua quá trình xử lý nhiệt trong ngành công nghiệp luyện thép và đồng [190]. Xu hướng này phù hợp với cấu hình đồng loại trong các mẫu thu thập tại làng nghề tái chế sắt, thép (TT02) và hai làng nghề tái chế đồng (TT04, TT05). Ngành công nghiệp thép và sắt được biết đến là nguồn phát sinh PCDD/Fs chính do sử dụng lò hồ quang điện, lò cao, lò oxy cơ bản và lò luyện cốc có liên quan [191]. Sự hiện diện của Cu là một chất xúc tác quan trọng có thể làm tăng hiệu quả hình thành PCDD/Fs [183], do đó

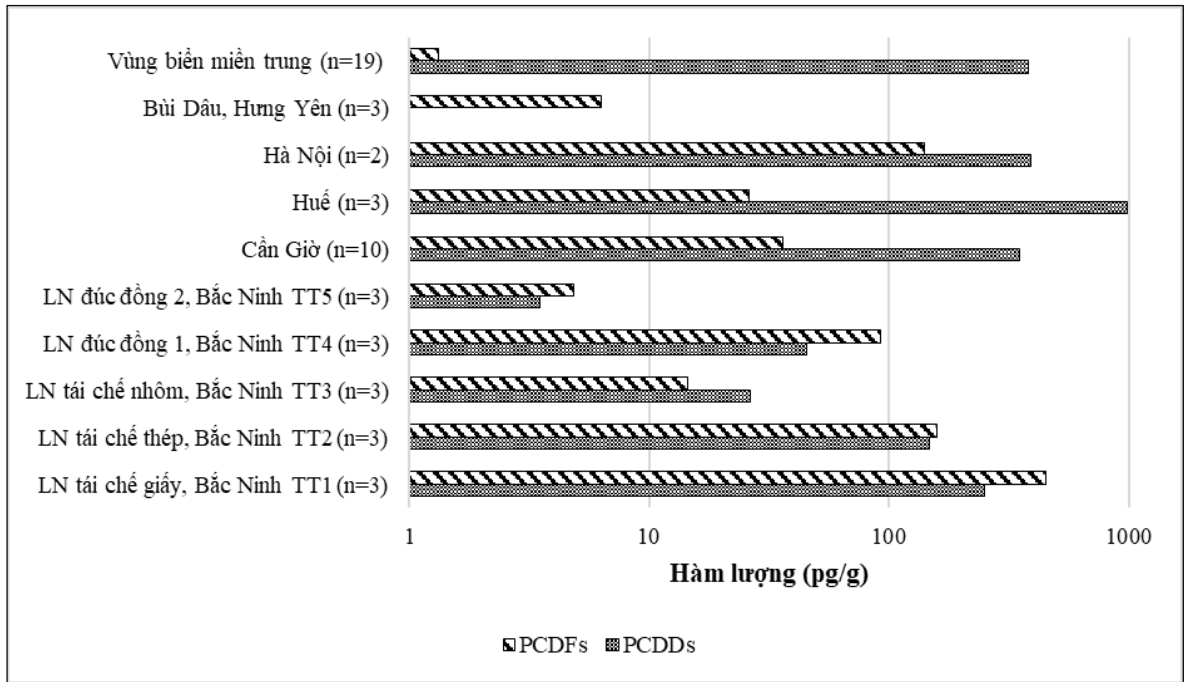
các quá trình nhiệt trong sản xuất đồng gây phát thải PCDD/Fs hiện nay là vấn đề đáng quan tâm. Mặt khác, việc sử dụng điện cực than chì trong sản xuất Cl nguyên tố (quy trình chloralkali) là nhân tố chính góp phần vào sự hình thành PCDD/Fs [192]. Một số nghiên cứu đã tìm thấy hàm lượng 2,3,7,8-TCDF cực cao trong các mẫu bùn than chì [193] và hàm lượng PCDFs chiếm ưu thế từ quá trình sản xuất Cl bằng quy trình chloralkali [194]. Vì vậy, việc các nhà máy công nghiệp sử dụng sản phẩm Cl nguyên tố vào mục đích tẩy trắng có thể phát sinh các hợp chất này, dẫn đến nồng độ PCDFs cao hơn PCDDs trong mẫu trầm tích TT01 thu tại làng tái chế giấy. Khi xét đến đóng góp của 17 đồng loại, OCDD là đồng loại có tỷ lệ phần trăm lớn nhất trong tổng hàm lượng PCDD/Fs trong các mẫu trầm tích thu thập tại các làng nghề tại Bắc Ninh, với giá trị trung bình nằm trong khoảng 19 - 52%. Cấu hình hàm lượng tổng PCDD/Fs trong các mẫu trầm tích cho thấy đồng loại OCDD chiếm tỷ lệ cao nhất, tương tự phát hiện được báo cáo trong các nghiên cứu khác [180,181,128,182]. Các hợp chất dioxin có hàm lượng Cl cao, điển hình là OCDD, có độ hòa tan trong nước thấp hơn và có ái lực mạnh hơn với các hạt trầm tích mịn nên OCDD có thể tích tụ lâu dài trong các mẫu trầm tích [198]. Đồng phân độc hại nhất là 2378-TCDD chỉ đóng góp một tỷ lệ nhỏ vào tổng hàm lượng PCDD/Fs trong các mẫu trầm tích, trung bình khoảng 0,4%.

PCDFs là thành phần đóng góp chính vào giá trị TEQ trong mẫu trầm tích tại làng nghề tái chế thép (93%) và làng nghề đúc đồng 1 (65%). Trong số các PCDFs, 2,3,4,7,8- PeCDF là thành phần chính đóng góp vào TEQ trong trầm tích, chiếm 21-44%, tiếp theo là các đồng loại 2,3,4,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF và 1,2,3,7,8,9-HxCDF (Hình 3.25). Bốn đồng loại này chiếm 52-75% tổng TEQ, điều này cho thấy các hoạt động và quá trình đốt hay xử lý nhiệt là nguồn phát sinh chính do PCDD/Fs được biết đến là sản phẩm phụ của các quá trình đốt cháy chẳng hạn như đốt cháy lộ thiên ở nhiệt độ thấp. Trong khi đó, PCDDs lại đóng góp phần lớn vào giá trị TEQ của mẫu trầm tích tại làng nghề tái chế nhôm. Đối với các mẫu trầm tích lấy tại làng nghề tái chế giấy và làng nghề đúc đồng 2, mức độ đóng góp của PCDDs và PCDFs vào tổng TEQ là tương đương nhau, trong đó hai đồng loại chiếm tỷ lệ cao nhất là 1,2,3,7,8-PeCDD (35-41%) và 2,3,4,7,8-PeCDF (19-24%).

❖ *So sánh với các nghiên cứu khác tại Việt Nam và trên thế giới*

Kết quả thu được trong luận án này được so sánh với một số nghiên cứu về PCDD/Fs trong mẫu trầm tích tại Việt Nam trước đây (Hình 3.31). Trong một nghiên cứu trong trầm tích thu thập từ Thừa Thiên-Huế (các đầm phá ven biển miền Trung Việt Nam) [199], tổng nồng độ PCDD/Fs dao động từ 192 đến 2910 pg/g cao gấp 3

đến 4 lần kết quả báo cáo trong luận án này. Kishida và cộng sự [114] đã báo cáo tổng lượng PCDDs trong trầm tích thu thập từ Cần Giờ, Thừa Thiên-Huế, Hà Nội nằm trong khoảng 350 - 980 pg/g, và cao hơn so với các kết quả thu được trong luận án. Năm 2016, Suzuki và cộng sự [116] báo cáo rằng tổng nồng độ PCDD/Fs trong các mẫu trầm tích sông gần khu xử lý chất thải điện tử ở làng Bùi Dâu, tỉnh Hưng Yên dao động từ 2,99 đến 51,2 pg/g (trung bình 7,3 pg/g) thấp hơn đáng kể so với kết quả tại các làng nghề nghiên cứu trong luận án.



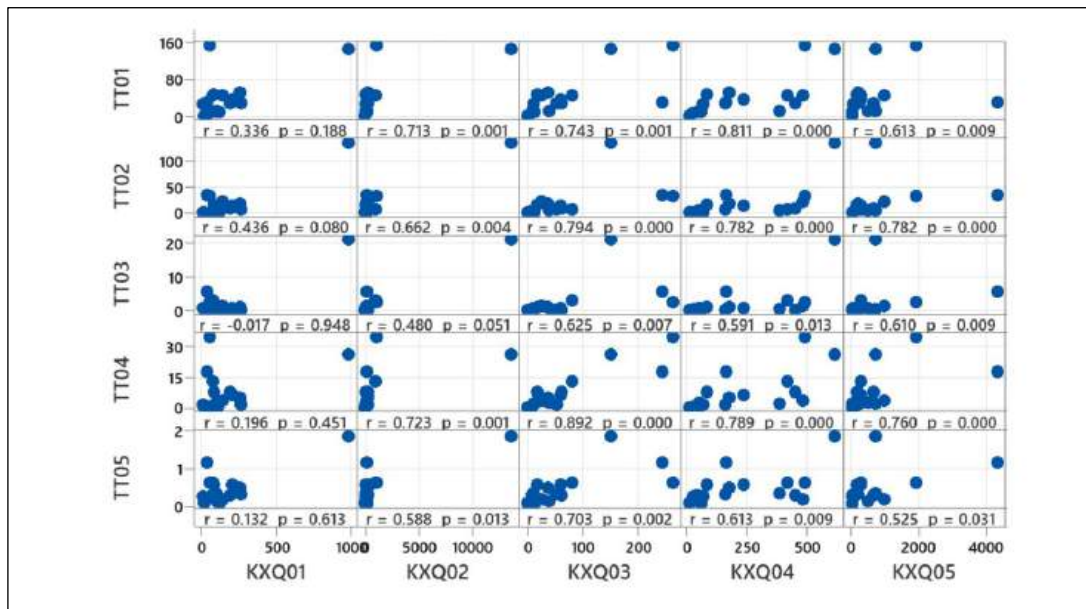
Hình 3.32 So sánh hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu trầm tích với các nghiên cứu khác tại Việt Nam

Tổng TEQ trong trầm tích thu thập từ làng nghề tái chế giấy (66,8 pgTEQ/g) có xu hướng cao hơn từ 5 đến 9 lần so với giá trị thu được từ trầm tích thu thập từ làng nghề tái chế thép và làng nghề đúc đồng 1. Nghiên cứu của Abdullah và cộng sự [200] báo cáo nồng độ PCDD/Fs trong bùn thải nhà máy giấy ở Malaysia là 4,32 pg/g; giá trị này thấp hơn 15,5 lần so với mức PCDD/Fs trong mẫu TT01. Một nghiên cứu khác [186] nhận thấy hàm lượng dioxin cao trong bùn của các nhà máy xử lý nước thải (12,66 ng I-TEQ/kg) ở Trung Quốc thấp hơn khoảng 5 lần so với hàm lượng TEQ trong mẫu TT01 (làng nghề tái chế giấy). Hàm lượng PCDD/Fs thấp trong các mẫu trầm tích, bùn thải từ các nghiên cứu trước đó cho thấy hiệu quả của hệ thống xử lý các nguồn thải từ sản xuất và tái chế giấy. Nhiều cơ sở sản xuất giấy ở làng nghề tái chế giấy này chưa tuân thủ quy định về môi trường, trong đó 94,9% nhà máy không có hệ thống xử lý nước thải cần thiết theo quy định [201]. Nguyên nhân chính

dẫn đến nồng độ PCDD/Fs cao trong các mẫu trầm tích ở các làng nghề tái chế giấy là do chưa kiểm soát chặt chẽ các nguồn nguy hại này từ khu vực này. Do đó, cần cải thiện chất lượng hệ thống xử lý chất thải, giảm thiểu lượng bùn thải từ các cơ sở sản xuất giấy đồng thời tối ưu hóa quy trình sản xuất giấy thủ công, giảm lượng Cl hoặc thay thế bằng ClO_2 trong công đoạn tẩy trắng bột giấy có thể hạn chế phát sinh PCDD/Fs từ các hoạt động sản xuất, tái chế giấy [105,187].

3.4.4. Tương quan hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu trầm tích và không khí xung quanh tại các làng nghề

Tương quan Spearman (Minitab 21) được sử dụng để đánh giá tương quan về cấu hình đồng loại các cặp mẫu không khí xung quanh và trầm tích tương ứng tại 5 khu vực làng nghề. Kết quả đánh giá tương quan được đưa ra trong hình 3.33.



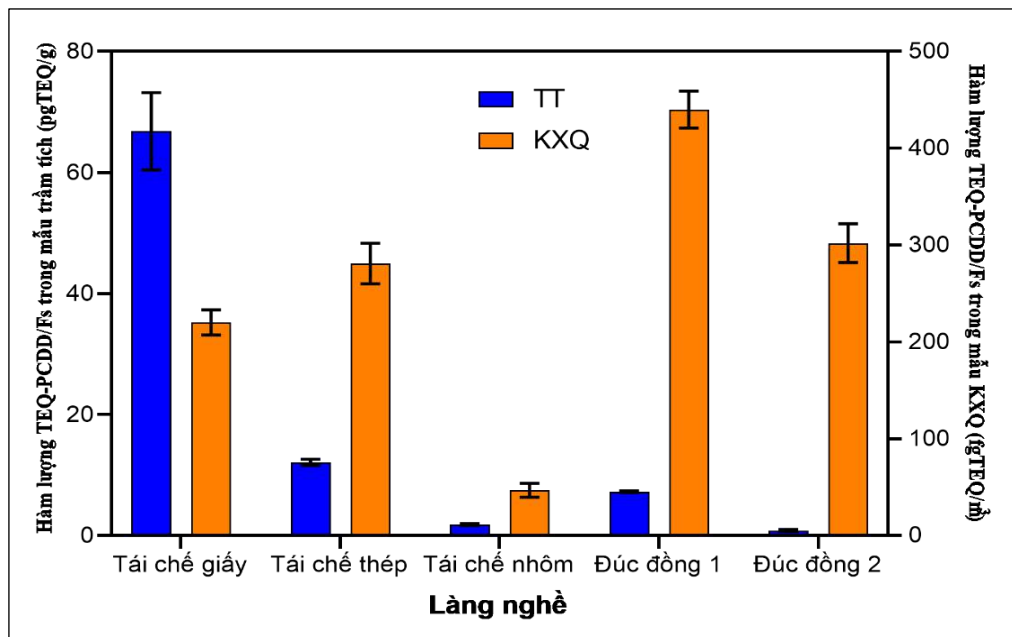
Hình 3.33 Tương quan Spearman về hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh và trầm tích tại các làng nghề

Khi xét đến từng địa điểm lấy mẫu, cấu hình 17 đồng loại PCDD/Fs và tổng nồng độ PCDD/Fs cho thấy cùng một xu hướng (hệ số tương quan $r > 0,5$; mức tin cậy thống kê $p < 0,05$) trong các mẫu không khí xung quanh và trầm tích tại hai làng nghề tái chế đồng (KXQ04-TT04, KXQ05-TT05), làng nghề tái chế nhôm (KXQ03-TT02) và làng nghề tái chế sắt thép (KXQ02-TT02).

Tỷ lệ $\Sigma\text{PCDFs}/\Sigma\text{PCDDs}$ trong các mẫu không khí xung quanh đều lớn hơn 1 (1,04-8,09) cho thấy mức độ đóng góp lớn hơn của PCDFs so với PCDDs trong các mẫu này, trừ mẫu lấy tại làng nghề tái chế sắt thép (0,17). Điều này cho thấy cấu hình các đồng loại được làm giàu bởi PCDFs và do đó có thể được phân loại là các cấu

hình "nguồn" [188,189], nghĩa là nguồn của các cấu hình đồng loại này không ở xa. Hầu hết các tỷ lệ Σ PCDFs/ Σ PCDDs trong các mẫu trầm tích cũng lớn hơn 1 (0,55-2.0) tuy nhiên ở mức thấp hơn khá nhiều so với tỉ lệ trong các mẫu không khí xung quanh. Sự khác biệt về tỉ lệ đồng loại giữa hai nền mẫu này có thể cho thấy rằng PCDFs kém ổn định hơn và có nhiều khả năng phân hủy hoặc phản ứng với các gốc tự do hơn PCDDs trong quá trình vận chuyển và lắng đọng trong khí quyển từ "nguồn" đến môi trường lắng đọng. Mặt khác, sự có mặt của PCDD/Fs trong trầm tích ngoài nguồn gốc do PCDD/Fs tích tụ trong các hạt lơ lửng trong không khí, các hạt này lắng đọng vào nguồn nước mà còn do nguồn xả thải trực tiếp vào nước hoặc nguồn nước mưa, nước tưới tiêu rửa trôi dioxin từ vùng đất bị ô nhiễm.

Các hoạt động tái chế được nghiên cứu trong phạm vi luận án là tái chế giấy, tái chế sắt thép, tái chế nhôm và tái chế đồng trong đó việc sử dụng dung dịch axit đậm đặc để chiết xuất và thu hồi kim loại, và đốt cấp để thu hồi dây đồng phổ biến đối với các hoạt động tái chế kim loại. Các quy trình khác nhau có thể có những ảnh hưởng khác nhau đến mức độ PCDD/Fs có trong môi trường. Hình 3.34 so sánh hàm lượng TEQ trong các mẫu không khí xung quanh và trầm tích tại 5 làng nghề.



Hình 3.34 Hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trong các mẫu không khí xung quanh và trầm tích tại 5 làng nghề

Từ các mẫu không khí xung quanh có thể thấy rằng nồng độ TEQ-PCDD/Fs giảm theo thứ tự các làng nghề như sau: tái chế/đúc đồng > tái chế thép > tái chế giấy > tái chế nhôm. Tuy nhiên, trong số các mẫu trầm tích cùng khu vực nghiên cứu với mẫu không khí xung quanh, khu vực làng nghề tái chế giấy có mức hàm lượng TEQ-PCDD/Fs cao đáng kể hơn so với các khu vực khác. Do độ tan kém của các hợp chất

PCDD/Fs trong nước, khi PCDD/Fs từ nguồn thải vào nguồn nước, chúng sẽ dễ dàng xâm nhập vào lớp trầm tích nên trầm tích được coi là môi trường tích lũy mạnh của các hợp chất này. Do đó có thể lý giải việc hàm lượng PCDD/Fs cao nhất từ các mẫu trầm tích tại làng nghề tái chế giấy là do nguồn nước thải từ các hoạt động tái chế khu vực này. Đối với mẫu không khí xung quanh, hàm lượng PCDD/Fs tại các làng nghề tái chế kim loại cao hơn được cho là do hoạt động tái chế kim loại đốt cháy các nhiên liệu ở nhiệt độ cao để nung chảy vật liệu, hoặc sự hiện diện của các kim loại có vai trò xúc tác, thúc đẩy sự hình thành dioxin và phát sinh PCDD/Fs vào môi trường không khí. Trong khi đó, hoạt động tái chế giấy chủ yếu là quá trình cơ học và hóa học nhẹ, không yêu cầu nhiệt độ cao, nên mức độ phát sinh PCDD/Fs trực tiếp ra không khí thấp hơn các hoạt động tái chế kim loại.

3.5. Kết quả bước đầu đánh giá mức độ phát thải và rủi ro đối với sức khỏe con người do PCDD/Fs

3.5.1. Kết quả bước đầu đánh giá mức độ phát thải của PCDD/Fs từ mẫu khí thải

❖ Hệ số phát thải (EF) và lượng phát thải hằng năm (EA)

Các nguồn cố định chính của PCDD/Fs chủ yếu bao gồm lò đốt chất thải sinh hoạt, lò đốt chất thải y tế và lò đốt chất thải nguy hại trong danh mục đốt chất thải; nhà máy thiêu kết, lò hồ quang điện và nhà máy luyện kim loại thứ cấp thuộc danh mục cơ sở luyện kim; và các nhà máy nhiệt điện và nồi hơi đốt than thuộc danh mục phát điện. Mức độ phát thải PCDD/Fs từ nguồn đốt chất thải trong luận án này chỉ được đánh giá thông qua việc áp dụng tập số liệu phân tích vào một số công thức tính toán có sẵn, từ đó đưa ra những nhận xét ban đầu về hệ số phát thải và lượng phát thải PCDD/Fs từ các mẫu khí thải.

Các giá trị EF và EA ước tính của các hợp chất PCDD/Fs từ khí thải của 4 lò đốt rác trong luận án này được tính toán dựa trên công thức (2.10) và (2.11) và được đưa ra trong bảng 3.22.

Bảng 3.22 Ước tính EF và EA của PCDD/Fs trong các mẫu khí thải

Loại lò đốt	Kí hiệu mẫu	EF ($\mu\text{gTEQ/tán}$)	EA (gTEQ/năm)
Lò đốt rác thải công nghiệp	Lò số 1, KT01 (n=3)	$34,3 \pm 5,3$	$0,074 \pm 0,011$
	Lò số 2, KT02 (n=3)	$1,37 \pm 0,15$	$0,010 \pm 0,001$
Lò đốt rác thải sinh hoạt	Lò số 1, KT03 (n=3)	$33,2 \pm 2,4$	$0,199 \pm 0,014$
	Lò số 2, KT04 (n=3)	$8,35 \pm 1,75$	$0,040 \pm 0,008$

Hệ số phát thải (EF) trung bình dao động từ 1,37 đến 34,3 $\mu\text{g TEQ/tán}$ và có sự chênh lệch đáng kể giữa các lò đốt cùng loại. Giá trị EF cao nhất được ước tính

cho một lò đốt rác thải công nghiệp KT01 (trung bình 34,3 $\mu\text{g TEQ/tấn}$), tiếp theo là lò đốt rác thải sinh hoạt KT03 (trung bình 33,2 $\mu\text{g TEQ/tấn}$). Các giá trị này đều tương đương với giá trị EF của lò đốt chất thải rắn loại 3 (30 $\mu\text{g TEQ/tấn}$) đã được công bố bởi UNEP cho PCDD/Fs năm 2013 [120]. Trong khi lò đốt KT01 có hệ số phát thải lớn nhất thì lượng phát thải hằng năm của lò đốt KT03 lại lớn nhất (trung bình 0,199 gTEQ/năm).

❖ *So sánh với một số nghiên cứu khác*

Bảng 3.23 so sánh hệ số EF và giá trị EA ước tính của PCDD/Fs trong khí thải từ các nghiên cứu khác nhau.

Bảng 3.23 So sánh phát thải PCDD/Fs ở một số nước trên thế giới

Lò đốt	Quốc gia (số lượng mẫu)	EF ($\mu\text{gTEQ/tấn}$)	EA (gTEQ/năm)	TLTK
		Giá trị trung bình (khoảng)		
Lò đốt chất thải rắn đô thị quy mô lớn	Trung Quốc (n=3)	0,312	0,107	[205]
Lò đốt rác thải quy mô nhỏ, vùng nông thôn	Trung Quốc (n=3)	189,31 \pm 9,43	-	[206]
Lò đốt chất thải công nghiệp	Việt Nam (n=3)	33,3 (6,87-74,1)	0,199 (0,182-0,210)	[107]
	Việt Nam (n=3)	0,991 (0,663-1,43)	0,0064 (0,0043-0,0092)	
	Việt Nam (n=2)	374 (46,1-702)	2,69 (0,332-5,05)	
	Việt Nam (n=6)	17,8 (1,20-40,2)	0,042 (0,009-0,087)	Luận án
Lò đốt rác thải sinh hoạt	Việt Nam (n=2)	0,111 (0,096-0,127)	0,0003 (0,0002-0,0004)	[107]
	Việt Nam (n=6)	20,8 (6,76-35,1)	0,119 (0,033-0,210)	Luận án
Lò đốt rác thải sinh hoạt quy mô nhỏ	Hàn Quốc (n=43)	1302 (17,0-12252)	-	[207]
Lò đốt rác sinh hoạt quy mô lớn	Hàn Quốc (n=33)	0,1 (0-0,7)	-	
Lò đốt rác sinh hoạt	Đài Loan (n=21)	Tổng 570	Tổng 3,745	[208]
Lò đốt rác công nghiệp	Đài Loan (n=61)	-	Tổng 1,61	

Nhìn chung, các giá trị hệ số phát thải thu được từ hai lò đốt rác thải công nghiệp KT01, KT02 trong luận án này phù hợp với các giá trị theo nghiên cứu tương tự tại 2/3 lò đốt Việt Nam của tác giả Phạm Thị Ngọc Mai và cộng sự [107], tuy nhiên giá trị tính toán lượng phát thải hàng năm lại có sự chênh lệch giữa 2 nghiên cứu, chủ yếu là do sự khác nhau về công suất và thời gian vận hành của các lò đốt.

Hai lò đốt rác thải sinh hoạt trong luận án này là hai lò đốt quy mô nhỏ, các giá trị hệ số phát thải từ 2 lò đốt này đều thấp hơn các lò đốt quy mô nhỏ tại các nước Trung Quốc, Hàn Quốc nhưng lại cao hơn các lò đốt quy mô lớn tại các nước này và cao hơn lò đốt rác thải sinh hoạt tại Việt Nam. Nguyên nhân dẫn đến sự chênh lệch về hệ số phát thải giữa các lò đốt quy mô lớn và lò đốt quy mô nhỏ là do các lò đốt nhỏ có thể có buồng đốt hoạt động kém, thiết bị kiểm soát ô nhiễm (APCD) không đủ, lượng chất thải đầu vào không đều, cổng mở trong quá trình nạp chất thải và quá trình đốt chất thải không liên tục [207].

Các giá trị lượng phát thải hàng năm (EA) có thể biểu thị mức độ phát thải và mức độ hoạt động của các lò đốt được điều tra. Trong phạm vi luận án này, EA dao động từ 0,010 đến 0,199 gTEQ/năm với lượng cao nhất được ước tính cho lò đốt rác thải sinh hoạt số 1 (KT03), tiếp theo là lò đốt rác thải công nghiệp số 1 (KT01). Tổng lượng phát thải ống khói trung bình hàng năm của 4 lò đốt được khảo sát là 0,323 gTEQ/năm. Trong "Báo cáo tổng quan 10 năm thực hiện Công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy tại Việt Nam giai đoạn 2005-2015" của Bộ Tài nguyên và Môi trường đã thống kê tổng phát thải dioxin phát sinh không chủ định trong lĩnh vực xử lý chất thải bằng phương pháp lò đốt chất thải chiếm phần lớn (465,5 g TEQ/năm) trong tổng lượng phát thải dioxin ở Việt Nam (568 gTEQ/năm) giai đoạn 2013-2014. Trong đó, riêng lượng phát thải dioxin từ các ống khói lò đốt ra môi trường không khí đạt 287,8 gTEQ/năm, chiếm 50% tổng lượng phát thải trong thời gian 2013-2014 tại Việt Nam.

3.5.2. Kết quả bước đầu đánh giá rủi ro sức khỏe do PCDD/Fs từ mẫu không khí xung quanh

❖ Tính toán liều hít phải hằng ngày

Trong phạm vi nghiên cứu của luận án này, rủi ro của PCDD/Fs đối với sức khỏe con người được xét đến thông qua con đường hít phải PCDD/Fs từ các mẫu không khí xung quanh. Lượng hít phải hằng ngày đối với trẻ em và người lớn phụ thuộc vào tốc độ hít phải cũng như trọng lượng cơ thể. Các thông số sử dụng để tính toán rủi ro sức khỏe tham khảo từ US EPA [156,132] và được liệt kê trong bảng 3.24 dưới đây.

Bảng 3.24 Các thông số tính toán rủi ro sức khỏe do PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh

Kí hiệu	Thông số phơi nhiễm	Đơn vị tính	Giá trị	
			Người lớn	Trẻ em
IR	Tốc độ hít vào mỗi giờ	m ³ /h	0,83	0,4
ET	Thời gian tiếp xúc	h	24	24
BW	Trọng lượng cơ thể trung bình	kg	70	15
			Người lớn	
IR _{inh}	Tốc độ hít vào mỗi giờ	m ³ /ngày	20	
EF	Tần suất phơi nhiễm (ngày) mỗi năm	ngày	350	
ED	Thời gian phơi nhiễm	năm	70	
ET	Số giờ cho mỗi lần tiếp xúc	giờ	8	
AT	Thời gian tiếp xúc trung bình (suốt đời)	giờ	35500	

Dựa trên các thông số sử dụng để tính toán liều hít phải hàng ngày được đưa ra trong bảng 3.24 có thể thấy với cùng một thời gian tiếp xúc trong ngày, nguy cơ phơi nhiễm PCDD/Fs qua con đường hít phải đối với trẻ em cao hơn khoảng 2,5 lần so với người lớn.

Liều hít hàng ngày được tính cho người lớn và trẻ em từ các làng nghề trong phạm vi nghiên cứu được tính toán và đưa ra trong bảng 3.25.

Bảng 3.25 Liều hít hàng ngày Σ PCDD/Fs ở các làng nghề

Đơn vị: pgTEQ/kg/ngày

Đối tượng tiếp xúc	KXQ01	KXQ02	KXQ03	KXQ05	KXQ04
Người lớn	0,021±0,001	0,027±0,002	0,004±0,001	0,042±0,002	0,029±0,002
Trẻ em	0,047±0,003	0,060±0,004	0,010±0,002	0,094±0,004	0,064±0,004

Liều hít phải hàng ngày đối với người lớn tại 5 làng nghề dao động trong khoảng từ 0,004 đến 0,042 pgTEQ/kg/ngày. Đối với trẻ em, mức phơi nhiễm qua đường hô hấp hàng ngày dao động từ 0,010 đến 0,094 pgTEQ/kg/ngày. Tất cả các giá trị đều thấp hơn lượng hấp thụ hàng ngày có thể chấp nhận được (TDI) qua đường hít phải là 0,1-0,4 pgTEQ/kg/ngày. Nghiên cứu đánh giá rủi ro trong luận án này chỉ xem xét phơi nhiễm qua đường hô hấp. Tuy nhiên trong thực tế, ăn uống được coi là con đường chính dẫn đến phơi nhiễm dioxin. Trong một nghiên cứu về chế độ ăn uống tổng thể ở Vùng Valencia [209] xác định rằng lượng PCDD/Fs và dl-PCBs hấp thụ trung bình hàng ngày đối với người lớn là 2,86 pgTEQ/kg/ngày. Mức độ phơi nhiễm qua đường hô hấp được ước tính trong luận án này đối với người lớn chiếm khoảng 1,5% lượng thức ăn hàng ngày. Những kết quả này là hợp lý bởi theo WHO [17] phơi nhiễm trực tiếp qua đường hô hấp chiếm một tỷ lệ nhỏ (<10%) trong tổng số phơi nhiễm của con người với dioxin.

❖ *Ước tính nguy cơ gây ung thư*

Nguy cơ ung thư do hít phải được ước tính khi phơi nhiễm lâu dài (trung bình 70 năm). Bảng 3.26 đưa ra mức nguy cơ ung thư trung bình của tổng 17 đồng loại PCDD/Fs cho mỗi làng nghề.

Bảng 3.26 Ước tính nguy cơ gây ung thư của PCDD/Fs từ không khí xung quanh tại các làng nghề

Thông số	Tái chế giấy	Tái chế thép	Tái chế nhôm	Đúc đồng 1	Đúc đồng 2
	KXQ01	KXQ02	KXQ03	KXQ04	KXQ05
2,3,7,8-TCDD	$3,52 \times 10^{-6} \pm 8,30 \times 10^{-7}$	$1,25 \times 10^{-6} \pm 6,94 \times 10^{-7}$	0	$8,98 \times 10^{-6} \pm 3,80 \times 10^{-7}$	$2,79 \times 10^{-6} \pm 3,86 \times 10^{-7}$
1,2,3,7,8-PeCDD	$2,31 \times 10^{-6} \pm 8,34 \times 10^{-7}$	$1,68 \times 10^{-5} \pm 1,30 \times 10^{-6}$	$1,90 \times 10^{-6} \pm 5,93 \times 10^{-7}$	$1,35 \times 10^{-5} \pm 5,56 \times 10^{-7}$	$1,39 \times 10^{-5} \pm 9,30 \times 10^{-7}$
1,2,3,4,7,8-HxCDD	$1,08 \times 10^{-7} \pm 8,35 \times 10^{-9}$	$8,63 \times 10^{-8} \pm 9,78 \times 10^{-9}$	$1,30 \times 10^{-8} \pm 5,93 \times 10^{-7}$	$4,99 \times 10^{-8} \pm 2,84 \times 10^{-9}$	$6,17 \times 10^{-8} \pm 5,09 \times 10^{-9}$
1,2,3,6,7,8-HxCDD	$2,49 \times 10^{-7} \pm 9,89 \times 10^{-9}$	$2,10 \times 10^{-7} \pm 1,46 \times 10^{-8}$	$2,30 \times 10^{-8} \pm 6,07 \times 10^{-9}$	$1,00 \times 10^{-7} \pm 4,17 \times 10^{-9}$	$1,29 \times 10^{-7} \pm 8,70 \times 10^{-9}$
1,2,3,7,8,9-HxCDD	$2,17 \times 10^{-7} \pm 9,40 \times 10^{-9}$	$1,66 \times 10^{-7} \pm 1,29 \times 10^{-8}$	$1,47 \times 10^{-8} \pm 5,78 \times 10^{-9}$	$7,56 \times 10^{-8} \pm 3,36 \times 10^{-9}$	$9,41 \times 10^{-8} \pm 6,73 \times 10^{-9}$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$1,53 \times 10^{-9} \pm 8,65 \times 10^{-11}$	$1,96 \times 10^{-8} \pm 8,41 \times 10^{-10}$	$1,66 \times 10^{-9} \pm 1,12 \times 10^{-10}$	$6,07 \times 10^{-9} \pm 2,81 \times 10^{-10}$	$8,77 \times 10^{-9} \pm 5,60 \times 10^{-10}$
OCDD	$1,78 \times 10^{-11} \pm 5,15 \times 10^{-13}$	$2,46 \times 10^{-10} \pm 9,84 \times 10^{-12}$	$2,74 \times 10^{-12} \pm 1,43 \times 10^{-13}$	$1,32 \times 10^{-11} \pm 6,31 \times 10^{-13}$	$1,12 \times 10^{-11} \pm 7,18 \times 10^{-13}$
2,3,7,8-TCDF	$1,89 \times 10^{-7} \pm 9,03 \times 10^{-9}$	$1,07 \times 10^{-7} \pm 1,06 \times 10^{-8}$	$1,97 \times 10^{-8} \pm 5,95 \times 10^{-9}$	$1,51 \times 10^{-6} \pm 7,24 \times 10^{-8}$	$8,12 \times 10^{-7} \pm 5,19 \times 10^{-8}$
1,2,3,7,8-PeCDF	$2,56 \times 10^{-8} \pm 9,29 \times 10^{-10}$	$2,12 \times 10^{-8} \pm 1,39 \times 10^{-9}$	$4,37 \times 10^{-9} \pm 6,12 \times 10^{-10}$	$1,77 \times 10^{-7} \pm 8,51 \times 10^{-9}$	$8,86 \times 10^{-8} \pm 5,67 \times 10^{-9}$
2,3,4,7,8-PeCDF	$4,60 \times 10^{-6} \pm 1,39 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-6} \pm 2,01 \times 10^{-7}$	$6,62 \times 10^{-7} \pm 6,92 \times 10^{-8}$	$3,57 \times 10^{-6} \pm 1,61 \times 10^{-7}$	$3,19 \times 10^{-6} \pm 2,04 \times 10^{-7}$
1,2,3,4,7,8-HxCDF	$4,04 \times 10^{-7} \pm 1,30 \times 10^{-8}$	$4,89 \times 10^{-7} \pm 2,57 \times 10^{-8}$	$1,28 \times 10^{-7} \pm 9,81 \times 10^{-9}$	$1,37 \times 10^{-6} \pm 6,56 \times 10^{-8}$	$9,45 \times 10^{-7} \pm 6,04 \times 10^{-8}$
1,2,3,6,7,8-HxCDF	$4,27 \times 10^{-7} \pm 1,35 \times 10^{-8}$	$4,73 \times 10^{-7} \pm 2,51 \times 10^{-8}$	$1,24 \times 10^{-7} \pm 9,67 \times 10^{-9}$	$6,10 \times 10^{-7} \pm 2,83 \times 10^{-8}$	$4,98 \times 10^{-7} \pm 3,18 \times 10^{-8}$
1,2,3,7,8,9-HxCDF	$5,50 \times 10^{-7} \pm 1,66 \times 10^{-8}$	$5,39 \times 10^{-7} \pm 2,77 \times 10^{-8}$	$1,10 \times 10^{-7} \pm 9,19 \times 10^{-9}$	$4,36 \times 10^{-7} \pm 1,98 \times 10^{-8}$	$3,37 \times 10^{-7} \pm 2,16 \times 10^{-8}$
2,3,4,6,7,8-HxCDF	$1,66 \times 10^{-7} \pm 8,78 \times 10^{-9}$	$1,44 \times 10^{-7} \pm 1,21 \times 10^{-8}$	$3,46 \times 10^{-8} \pm 6,49 \times 10^{-9}$	$3,88 \times 10^{-7} \pm 1,74 \times 10^{-8}$	$1,79 \times 10^{-7} \pm 1,17 \times 10^{-8}$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$1,17 \times 10^{-9} \pm 8,39 \times 10^{-11}$	$2,22 \times 10^{-8} \pm 9,48 \times 10^{-10}$	$5,49 \times 10^{-9} \pm 2,49 \times 10^{-10}$	$4,01 \times 10^{-8} \pm 1,95 \times 10^{-9}$	$1,03 \times 10^{-8} \pm 6,62 \times 10^{-10}$
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$2,04 \times 10^{-9} \pm 9,23 \times 10^{-11}$	$2,52 \times 10^{-9} \pm 1,63 \times 10^{-10}$	$7,86 \times 10^{-10} \pm 8,06 \times 10^{-11}$	$1,04 \times 10^{-8} \pm 4,93 \times 10^{-10}$	$1,09 \times 10^{-9} \pm 7,54 \times 10^{-11}$
OCDF	$5,92 \times 10^{-13} \pm 7,16 \times 10^{-14}$	$2,58 \times 10^{-12} \pm 1,57 \times 10^{-13}$	$4,44 \times 10^{-12} \pm 2,04 \times 10^{-13}$	$7,85 \times 10^{-11} \pm 3,83 \times 10^{-12}$	$3,01 \times 10^{-12} \pm 1,93 \times 10^{-13}$
Σ PCDD/Fs	$1,28 \times 10^{-5} \pm 1,89 \times 10^{-6}$	$2,40 \times 10^{-5} \pm 2,33 \times 10^{-6}$	$3,04 \times 10^{-6} \pm 7,22 \times 10^{-7}$	$3,08 \times 10^{-5} \pm 1,32 \times 10^{-6}$	$2,30 \times 10^{-5} \pm 1,73 \times 10^{-6}$

Giá trị rủi ro ung thư tại 5 làng nghề đều cao hơn mức chuẩn 1×10^{-6} , mức cao nhất được phát hiện tại 2 làng nghề đúc đồng 1 và làng nghề tái chế thép, tương ứng $3,08 \times 10^{-5}$ và $2,40 \times 10^{-5}$ nghĩa là có khả năng xảy ra ung thư với tỷ lệ 2-3 người trên 100.000 người. Tất cả các giá trị rủi ro ung thư do PCDD/Fs trong các mẫu không khí xung quanh trong phạm vi luận án này đều được US EPA coi là chấp nhận được từ 10^{-6} đến 10^{-4} (mức rủi ro gây ung thư cao hơn 10^{-4} được coi là không thể chấp nhận được).

Mức độ nguy cơ ung thư được tìm thấy trong luận án này cao hơn mức độ được tìm thấy bởi Degrendele và cộng sự [210] (nguy cơ ung thư thấp hơn 3×10^{-7}) ở vùng nông thôn và thành thị Brno (Cộng hòa Séc), và cao hơn mức độ nghiên cứu được tại vùng nông thôn và thành thị Vùng Valencia (Tây Ban Nha) ($8,71 \times 10^{-7}$ đến $3,11 \times 10^{-5}$) [211], vùng thành thị Madrid, Tây Ban Nha ($5,4 \times 10^{-7}$ - $2,2 \times 10^{-6}$) theo nghiên cứu của Barbas và cộng sự [212]. Các giá trị rủi ro thu được từ luận án tương tự như nghiên cứu tại 11 nhà máy tại tỉnh Tô Châu, Trung Quốc, nằm trong khoảng $1,78 \times 10^{-6}$ - $2,67 \times 10^{-5}$ [213]. Mặt khác, mức độ rủi ro ung thư thấp hơn so với mức ở vùng nông thôn xung quanh các nhà máy hóa chất ở tỉnh Giang Tô, Trung Quốc ($6,2 \times 10^{-5}$ đến 0,00021) [90], khu công nghiệp Bangpoo, tỉnh Samut-Prakan, Thái Lan ($1,0$ - $2,5 \times 10^{-4}$) [214].

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Luận án đã đạt được mục tiêu nghiên cứu đề ra, góp phần bổ sung cơ sở lý thuyết cũng như cơ sở dữ liệu về vấn đề phân tích PCDD/Fs trong môi trường làng nghề tại miền Bắc Việt Nam, các kết quả chính của luận án bao gồm:

1. Phát triển, tối ưu hệ cột làm sạch mẫu tự chế trong phòng thí nghiệm bao gồm cột silica gel đa lớp ghép nối với cột than hoạt tính áp dụng đối với các nền mẫu môi trường. Cột silica gel đa lớp bao gồm: bông thủy tinh, Na_2SO_4 (2g); 0,9 g silica gel; 2%KOH+silica gel (3g); 0,9 g silica gel; 44% H_2SO_4 +silica gel (5g); 22% H_2SO_4 +silica gel (7g); 0,9 g silica gel; 10% AgNO_3 +silica gel (2,5g); Na_2SO_4 (2g), được hoạt hóa bằng 100 mL hexane và rửa giải bằng 50 mL hỗn hợp hexane:DCM (95:5, v/v). Cột than hoạt tính (bông thủy tinh; 5g Na_2SO_4 ; 0,8g than hoạt tính; 5g Na_2SO_4) được ghép nối phía dưới cột silica gel đa lớp và rửa giải bằng 150 mL toluen.

2. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích 17 đồng loại PCDD/Fs trong các nền mẫu khí thải, không khí xung quanh, trầm tích thông qua các thông số phân tích: giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của phương pháp phân tích, độ thu hồi, độ lặp lại, tái lập. Giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích đối với PCDD/Fs trong nền mẫu khí thải, không khí xung quanh, trầm tích lần lượt nằm trong khoảng từ 0,04-0,34 pg/Nm^3 , 0,2-1,7 fg/m^3 , 0,01-0,08 pg/g . Độ thu hồi của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ đối với các nền mẫu trên lần lượt nằm trong khoảng từ 73,4%-86,5%, 62,7%-83,6%, 62,5%-91,1% với độ lệch chuẩn của các thí nghiệm lặp lại và tái lập đều dưới 15%, đáp ứng yêu cầu phân tích của phương pháp tiêu chuẩn. Ngoài ra, phương pháp phân tích được xác nhận lại thông qua các mẫu vật liệu chuẩn (CRM) và mẫu thử nghiệm thành thạo đối với nền mẫu trầm tích. Các giá trị hàm lượng của 17 đồng loại trong mẫu CRM đều nằm trong khoảng tham khảo của nhà sản xuất, đồng thời các giá trị z-score từ mẫu thử nghiệm thành thạo nằm trong khoảng -1 đến 1, chứng minh độ chính xác của phương pháp phân tích.

3. Áp dụng quy trình phân tích đã được tối ưu vào phân tích 17 đồng loại độc PCDD/Fs trong các nền mẫu khí thải, không khí xung quanh, trầm tích thu thập tại Bắc Ninh. Kết quả hàm lượng TEQ trong khí thải tại 04 lò đốt chất thải công nghiệp và lò đốt chất thải rắn sinh hoạt nằm trong khoảng từ 176 – 2488 pgTEQ/Nm^3 . Hàm lượng PCDD/Fs trong các mẫu không khí xung quanh tại 5 làng nghề nằm trong khoảng từ 1064 – 17191 fg/m^3 , tương đương 46,8 – 440 fgTEQ/m^3 trong đó, làng

ngành đúc đồng 1 có hàm lượng TEQ-PCDD/Fs cao nhất. Kết quả hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trong mẫu trầm tích nằm trong khoảng từ 0,821 - 66,8 pgTEQ/g trong đó các giá trị cao nhất phát hiện ở làng nghề tái chế giấy do quá trình tẩy trắng bột giấy có khả năng phát sinh PCDD/Fs cũng như việc chưa quản lý chặt chẽ nguồn thải tại làng nghề này.

4. Bước đầu ước lượng mức độ phát thải từ các mẫu khí thải và đánh giá rủi ro PCDD/Fs đối với sức khỏe con người từ các mẫu không khí xung quanh

- Hệ số phát thải ước tính từ 04 lò đốt rác thải trong luận án này nằm trong khoảng từ 1,37 đến 34,3 $\mu\text{g TEQ/tấn}$ với lượng phát thải hằng năm ước tính cho 04 lò đốt này dao động từ 0,010 đến 0,199 gTEQ/năm.

- Liều lượng hấp thụ PCDD/FS hàng ngày qua hít thở tại 5 làng nghề trong luận án nằm trong khoảng 0,004-0,042 pgTEQ/kg/ngày (người lớn) và nằm trong khoảng 0,010-0,094 pgTEQ/kg/ngày (trẻ em). Mức độ rủi ro gây ung thư của PCDD/Fs từ mẫu không khí xung quanh tại 5 làng nghề ước tính nằm trong khoảng $3,04 \times 10^{-6}$ - $3,08 \times 10^{-5}$, trong đó 5/5 làng nghề có mức rủi ro nằm trong khoảng chấp nhận được tuy nhiên lại cao hơn ngưỡng an toàn ($1,0 \times 10^{-6}$), vì vậy cần theo dõi cũng như kiểm soát chất lượng không khí tại các khu vực này nhằm giảm thiểu nguy cơ đối với sức khỏe con người.

KIẾN NGHỊ

Nghiên cứu đã xây dựng hệ cột làm sạch tự chế nhằm phân tích PCDD/Fs trong các mẫu môi trường với quy mô phòng thí nghiệm. Việc mở rộng hướng nghiên cứu đối với các hợp chất POPs khác ngoài PCDD/Fs như PCBs đồng phẳng hay các hợp chất tương tự dioxin như dl-PCBs là cần thiết nhằm cải tiến quy trình phân tích đồng thời các hợp chất này.

Số lượng mẫu nghiên cứu trong luận án còn hạn chế, do đó, để có những đánh giá mang tính tổng quát và toàn diện hơn, cần mở rộng phạm vi nghiên cứu thêm các làng nghề khác trên đại bàn tỉnh cũng như các nền mẫu khác như mẫu đất, mẫu thực phẩm tại các khu vực này.

Việc quan trắc thường xuyên, lắp đặt các hệ thống xử lý khí thải, nước thải đạt tiêu chuẩn tại các làng nghề cũng như việc ban hành quy định về hàm lượng phát thải cho phép của PCDD/Fs là việc làm cần thiết để hạn chế nguy cơ ảnh hưởng của nhóm chất này đến môi trường cũng như sức khỏe con người.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Là nghiên cứu đầu tiên xây dựng và hoàn thiện hệ làm sạch cột làm sạch tự chế nhằm phân tích các hợp chất PCDD/Fs trong nền mẫu môi trường, đảm bảo hiệu quả cao cũng như tăng tính chủ động trong phân tích, tiết kiệm thời gian, chi phí phân tích so với phương pháp làm sạch trước đây.

2. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích 17 đồng loại độc PCDD/Fs trong các nền mẫu môi trường có sử dụng hệ làm sạch đã tối ưu, qua đó bước đầu đánh giá được hàm lượng của các hợp chất PCDD/Fs trong một số nền mẫu môi trường (khí thải, không khí xung quanh, trầm tích) thu thập tại một số làng nghề tại Bắc Ninh, Việt Nam.

3. Nghiên cứu bước đầu đánh giá mức độ phát thải PCDD/Fs trong mẫu khí thải, đồng thời bước đầu đánh giá rủi ro sức khỏe đối với người dân sinh sống tại các làng nghề từ PCDD/Fs trong mẫu không khí xung quanh. Các kết quả và đánh giá sơ bộ về hiện trạng cũng như ảnh hưởng của PCDD/Fs đối với môi trường và con người tại một số làng nghề ở Bắc Ninh là cơ sở để thực hiện các nghiên cứu sâu rộng hơn về phạm vi, đối tượng mẫu... qua đó có những biện pháp bảo vệ môi trường và sức khỏe con người tại các khu vực này.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

1. **Xuyen Nguyen Thi**, Hung Nguyen Xuan, Dinh Binh Chu, Quang Minh Bui, Tien Dat Nguyen, Tuan Anh Le Hoang, Thuy Minh Le, Binh Minh Tu, Tri Manh Tran and Duc Nam Vu (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*, thuộc danh mục SCIE, số 105 (2), trang 355–371, thuộc danh mục SCIE; IF-2.3 (Q2). <https://doi.org/10.1080/03067319.2023.2260987>.
2. Mai Thi Hong Hang, **Nguyen Thi Xuyen**, Nguyen Xuan Hung, Le Minh Thuy, Nguyen Phuc Anh, Tu Binh Minh, Vu Duc Nam (2024), "Method development for the simultaneous determination of 2378-substituted PCDD/FS and non-2378-substituted TCDD in ash sample", *Vietnam Journal of Chemistry*, thuộc danh mục Scopus (Q3), xuất bản trực tuyến: 25 tháng 10 năm 2024. <https://doi.org/10.1002/vjch.202400114>.
3. **Nguyen Thi Xuyen**, Nguyen Phuc Anh, Nguyen Thi Thu Tra, Nguyen Thi Phuong, Kieu Thuy Linh, Dinh Thi Minh Chang, Tu Binh Minh, Vu Duc Nam (2024), "Preliminary determination of PCDD/Fs in ambient air samples in several typical craft villages by gas chromatography coupled with high resolution mass spectrometry (GC-HRMS)", *Vietnam Journal of Science and Technology*, thuộc danh mục Scopus, đã được chấp nhận đăng ngày 14/10/2024.
4. **Nguyen Thi Xuyen**, Nguyen Xuan Hung, Mai Thi Hong Hang, Nguyen Thi Thu Tra, Nguyen Tien Dat, Bui Quang Minh, Tu Binh Minh, Vu Duc Nam (2023), "Validation of sample preparation for analysis of Dioxins/Furans: Application for flue gas and fly ash samples collected from waste-to-energy plants", đăng trên Kỷ yếu Hội nghị khoa học Analytica Vietnam 2023, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, ISBN: 978-604-336-529-0.
5. **Xuyen Nguyen Thi**, Dinh Binh Chu, Hang Thi Hong Mai, Phuc Anh Nguyen, Tra Thi Thu Nguyen, Tien Dat Nguyen, Quang Minh Bui, Tuan Anh Le Hoang, Binh Minh Tu, Duc Nam Vu (2025), "Dioxins and related compounds in sediment and soil from craft villages and industrial areas in northern Vietnam", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 114, 30; thuộc danh mục SCIE, IF-2.7 (Q2). <https://doi.org/10.1007/s00128-024-04002-9>.
6. Đăng ký sở hữu trí tuệ giải pháp hữu ích: "Quy trình làm sạch mẫu môi trường sử dụng hệ cột nhồi trong phân tích Dioxin/Furan có trong mẫu môi trường" (**đồng tác giả**), số đơn 2-2023-00347, được chấp nhận đơn hợp lệ ngày 05/09/2023, công bố đơn ngày 25/10/2024.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Fiedler H., Hutzinger O., Timms C.W., 1990, Dioxins: Sources of environmental load and human exposure, *Toxicological and Environment Chemistry*, 29(3), pp. 157–234.
- [2] Zhang M., Buekens A., Li X., 2017, Dioxins from Biomass Combustion: An Overview, *Waste Biomass Valor*, 8, pp. 1–20
- [3] International programme on chemical safety, 1998, Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans, *Environmental health criteria* 88.
- [4] Reiner E.J., Schellenberg D.H., Taguchi V.Y., 1991, Environmental applications for the analysis of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans using mass spectrometry/mass spectrometry, *Environmental Science & Technology*, 25(1), pp. 110–117.
- [5] Stanmore B.R., 2004, The formation of dioxins in combustion systems, *Combustion and Flame*, 136(3), pp. 398–427.
- [6] Zhao B., Hu X., Lu J., 2022, Analysis and discussion on formation and control of dioxins generated from municipal solid waste incineration process, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 72(10), pp. 1063–1082.
- [7] Katou K., Asou T., Kurauchi Y., Sameshima R., 2001, Melting municipal solid waste incineration residue by plasma melting furnace with a graphite electrode, *Thin Solid Films*, 386(2), pp. 183–188.
- [8] Lohmann R., Jones K.C., 1998, Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes, *Science of the Total Environment*, 219(1), pp. 53–81.
- [9] Marinković N., Pašalić D., Ferenčak G., Gršković B., Rukavina A., 2010, Dioxins and Human Toxicity, *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 61(4), pp. 445–453.
- [10] Sorg O., Zennegg M., Schmid P., Fedosyuk R., Valikhnovskiy R., Gaide O., Kniazevych V., Saurat J.H., 2009, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) poisoning in Victor Yushchenko: identification and measurement of TCDD metabolites, *Lancet (London, England)*, 374 (9696), pp. 1179–1185.
- [11] Pelclová D., Urban P., Preiss J., Lukás E., Fenclová Z., Navrátil T., Dubská Z., Senholdová Z., 2006, Adverse health effects in humans exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD), *Reviews in Environmental Health*, 21(2), pp. 119–138.
- [12] IARC, 1997, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Polychlorinated Dibenzo-para-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans, International Agency for Research on Cancer, France.
- [13] Olson J.R., 1994, Pharmacokinetics of Dioxins and Related Chemicals, *Dioxins and Health*, Springer, Boston, MA, pp. 163–197.
- [14] Pirkle J.L., Wolfe W.H., Patterson D.G., Needham L.L., Michalek J.E., Miner J. C., Phillips D.L., 1989, Estimates of the half-life of 2,3,7,8-

- tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Vietnam Veterans of Operation Ranch Hand, *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 27(2), pp. 165–171.
- [15] Aylward L.L., Brunet R.C., Carrier G., Hays S.M., Cushing C.A., Needham L.L., Patterson D.G., Gerthoux P.M., Brambilla P., Mocarelli P., 2005, Concentration-dependent TCDD elimination kinetics in humans: toxicokinetic modeling for moderately to highly exposed adults from Seveso, Italy, and Vienna, Austria, and impact on dose estimates for the NIOSH cohort, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 15(1), pp. 51–65.
- [16] Emond C., Michalek J.E., Birnbaum L.S., DeVito M.J., 2005, Comparison of the use of a physiologically based pharmacokinetic model and a classical pharmacokinetic model for dioxin exposure assessments, *Environmental Health Perspectives*, 113(12), pp. 1666–1668.
- [17] World Health Organization, 2000, Consultation on assessment of the health risk of dioxins; re-evaluation of the tolerable daily intake (TDI): executive summary, *Food Additives and Contaminants*, 17, pp. 223–240.
- [18] 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.
- [19] Buckley-Golder D., Coleman P., Davies M., King K., Petersen A., Watterson, J., Hanberg A., 1999, Compilation of EU dioxin exposure and health data, *Organohalogen compounds*, 44, pp. 79-82.
- [20] Kumawat M, Pal N, Sharma P, Verma V, Tiwari RR, Singh S, Shubham S, Sarma DK, Kumar M., 2024, Investigating the presence of dioxins in drinking water: implications for public health, *International Journal of Environmental Health Research*, pp. 1–14.
- [21] Welsch-Pausch K., McLachlan M.S., Umlauf G., 1995, Determination of the principal pathways of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to *Lolium multiflorum* (Welsh Ray Grass), *Environment Science & Technology*, 29(4), pp. 1090–1098.
- [22] Fiedler H., Hutzinger O., Welsch-Pausch K., Schmiedinger A., 2000, Evaluation of the Occurrence of PCDD/PCDF and POPs in Wastes and their Potential to enter the Foodchain. Study on behalf of the European Commission, DG Environment.
- [23] Kulkarni P.S., Crespo J.G., Afonso C.A.M., 2008, Dioxins sources and current remediation technologies — A review, *Environment International*, 34(1), pp. 139–153.
- [24] McKay G., 2002, Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review, *Chemical Engineering Journal*, 86(3), pp. 343–368.
- [25] Abad E., Adrados M. A., Caixach J., Rivera J., 2002, Dioxin Abatement

- Strategies and Mass Balance at a Municipal Waste Management Plant, *Environmental Science & Technology*, 36(1), pp. 92–99.
- [26] Rappe C., Andersson R., Bergqvist P.A., Brohede C., Hansson M., Kjeller L.O., Lindström G., Marklund S., Nygren M., Swanson S.E., Tysklind M., Wiberg K., 1987, Overview on environmental fate of chlorinated dioxins and dibenzofurans. Sources, levels and isomeric pattern in various matrices, *Chemosphere*, 16(8), pp. 1603–1618.
- [27] Anderson D.R., Fisher R., 2002, Sources of dioxins in the United Kingdom: the steel industry and other sources, *Chemosphere*, 46(3), pp. 371–381.
- [28] Wang L.C., Lee W.J., Tsai P.J., Lee W.S., Chang-Chien G.P., 2003, Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from stack flue gases of sinter plants, *Chemosphere*, 50(9), pp. 1123–1129.
- [29] Cieplik M.K, Carbonell J.P, Muñoz C., Baker S., Krüger S., Liljelind P., Marklund S., Louw R., 2003, On Dioxin Formation in Iron Ore Sintering, *Environment Science & Technology*, 37(15), pp. 3323–3331.
- [30] Sidhu S.S., Edwards P.D., 2002, Role of phenoxy radicals in PCDD/F formation, *International Journal Of Chemical Kinetics*, 34, pp. 531–541.
- [31] Baker J.I., Hites R.A., 2000, Is Combustion the Major Source of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans to the Environment? A Mass Balance Investigation, *Environment Science & Technology*, 34(14), pp. 2879–2886.
- [32] Tysklind M., Faengmark I., Marklund S., Lindskog A., Thaning L., Rappe C., 1993, Atmospheric transport and transformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, *Environment Science & Technology*, 27(10), pp. 2190–2197.
- [33] Ruokojärvi P., Aatamila M., Ruuskanen J., 2000, Toxic chlorinated and polyaromatic hydrocarbons in simulated house fires, *Chemosphere*, 41(6), pp. 825–828.
- [34] Salamanca M., Chandía C., Hernández A., 2016, Impact of forest fires on the concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in coastal waters of central Chile, *Science of the Total Environment*, 573, pp. 1397–1405.
- [35] Anthony E.J., Jia L., Granatstein D.L., 2001, Dioxin and Furan Formation in FBC Boilers, *Environmental Science & Technology*, 35(14), pp. 3002–3007.
- [36] Menzel H.M., Bolm-Audorff U., Turcer E., Bienfait H. G., Albracht G., Walter D., Emmel C., Knecht U., Pöpke O., 1998, Occupational Exposure to Dioxins by Thermal Oxygen Cutting, Welding, and Soldering of Metals, *Environmental Health Perspectives*, 106, pp. 715–722.
- [37] Dickson L.C., Lenoir D., Hutzinger O., Naikwadi K.P., Karasek F.W., 1989, Inhibition of chlorinated dibenzo-p-dioxin formation on municipal incinerator fly ash by using catalyst inhibitors, *Chemosphere*, 19(8), pp. 1435–1445.
- [38] Qian Y., Zheng M., Liu W., Ma X., Zhang B., 2005, Influence of metal oxides

- on PCDD/Fs formation from pentachlorophenol, *Chemosphere*, 60(7), pp. 951–958.
- [39] Iino F., Imagawa T., Takeuchi M., Sadakata M., 1999, De Novo Synthesis Mechanism of Polychlorinated Dibenzofurans from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Characteristic Isomers of Polychlorinated Naphthalenes, *Environment Science & Technology*, 33(7), pp. 1038–1043.
- [40] Faengmark I., Stroemberg B., Berge N., Rappe C., 1994, Influence of Postcombustion Temperature Profiles on the Formation of PCDDs, PCDFs, PCBzs, and PCBs in a Pilot Incinerator, *Environment Science & Technology*, 28(4), pp. 624–629.
- [41] 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.
- [42] Kloskowski A.N.J., Chrzanowski W., Pilarczyk M., 2007, Critical Reviews in Analytical Chemistry Modern Techniques of Sample Preparation for Determination of Organic Analytes by Gas Chromatography Modern Techniques of Sample Preparation for Determination of Organic Analytes by Gas Chromatography Adam Kloskowski, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 37(1), pp. 15–38.
- [43] Krokos F.D., Creaser C.S., Wright C., Startin J. R., 1997, Congener-specific method for the determination of ortho and non-ortho polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in foods by carbon-column fractionation and gas chromatography-isotope dilution mass spect, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 357, pp. 732–742.
- [44] Fernandes A., White S., D'Silva K., Rose M., 2004, Simultaneous determination of PCDDs, PCDFs, PCBs and PBDEs in food, *Talanta*, 63(5), pp. 1147–1155.
- [45] Ericsson M., Colmsjö A., 2002, Dynamic microwave-assisted extraction coupled on-line with solid-phase extraction: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment and soil, *Journal of Chromatography A*, 964(1), pp. 11–20.
- [46] Santos F.J., Galceran M.T., 2002, The application of gas chromatography to environmental analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, 21(9), pp. 672–685.
- [47] Huestis S.Y., Sergeant D.B., 1992, Removal of chlorinated diphenyl ether interferences for analyses of PCDDs and PCDFs in fish, *Chemosphere*, 24(5), pp. 537–545.
- [48] Fayez L.R.E., Brunato R., 2005, Comparison of manual and automated extraction and clean-up of PCDDs, PCDFs and DLPCBs in fish tissue, *Organohalogen Compounds*, 67, pp. 565–568.
- [49] Focant J.F., De Pauw E., 2002, Fast automated extraction and clean-up of biological fluids for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and

- coplanar polychlorinated biphenyls analysis., *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 776(2), pp. 199–212.
- [50] Yang S.H.R., Reiner E.J., Kolic T.M., Lega R., 2010, A rapid and simple cleanup method for the analysis of dioxins/furans, dioxin-like PCBs, PBDEs and PCNs, *Organohalogen Compounds*, 72, pp. 1788–1791.
- [51] Do L., Xuan T., Lundstedt S., Haglund P., 2013, Modular Pressurized Liquid Extraction for Simultaneous Extraction, Clean-up and Fractionation of PCDD/Fs in Soil, Sediment and Sludge Samples, *Analytical Methods*, 5, pp. 1231–1237.
- [52] Do L., Lundstedt S., Haglund P., 2013, Optimization of selective pressurized liquid extraction for extraction and in-cell clean-up of PCDD/Fs in soils and sediments, *Chemosphere*, 90(9), pp. 2414–2419.
- [53] Reiner E.J., 2016, *Analysis of Dioxin and Dioxin-Like Compounds, Dioxin and Related Compounds*, Springer, Cham, pp. 51–94.
- [54] Alaei M., Backus S., Cannon C., 2001, Potential interference of PBDEs in the determination of PCBs and other organochlorine contaminants using electron capture detection, *Journal of Separation Science*, 24(6), pp. 465–469.
- [55] Sau T.K., Truong N. X., Hanh T.T.T., Le Hung B., Thang N.D., Le Lan Anh T., 2021, Ambient air monitoring around the dioxin remediation site in Da Nang, Vietnam, using passive air samplers, *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(7), pp. 1-14.
- [56] Sau T.K., 2023, Concentrations of PCDD/Fs and dl-PCBs in ambient air in Hanoi, Vietnam, between 2017 and 2021, and health risk assessments., *Environmental Science and Pollution Research International*, 30(43), pp. 98440–98451.
- [57] Zou L., Ni Y., Gao Y., Tang F., Jin J., Chen J., 2018, Spatial variation of PCDD/F and PCB emissions and their composition profiles in stack flue gas from the typical cement plants in China, *Chemosphere*, 195, pp. 491–497.
- [58] Storelli M.M. et al., 2012, Levels and congener profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sheep milk from an industrialised area of Sardinia, Italy, *Food and Chemical Toxicology*, 50(5), pp. 1413–1417.
- [59] Liu M., Li H., Chen P., Song A., Peng P., Hu J., Sheng G., Ying G., 2022, PCDD/Fs and PBDD/Fs in sediments from the river encompassing Guiyu, a typical e-waste recycling zone of China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 241, p. 113730.
- [60] El-Kady A.A., Abdel-Wahhab M.A., Henkelmann B., Belal M.H., Morsi M. K.S., Galal S.M., Schramm K.W., 2007, Polychlorinated biphenyl, polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran residues in sediments and fish of the River Nile in the Cairo region, *Chemosphere*, 68(9), pp. 1660–1668.
- [61] Mastovska K., 2008, Chapter 6 Recent Developments in Chromatographic

- Techniques, *Comprehensive Analytical Chemistry*, 51, pp. 175–200.
- [62] Matisová E., Dömötörövá M., 2003, Fast gas chromatography and its use in trace analysis, *Journal of Chromatography A*, 1000(1), pp. 199–221.
- [63] Huebschmann H.J., Griep-Raming J., 2007, Technical Note: 30116 - High Resolution MID Data Acquisition for Target Compound Analysis with the DFS GC/MS System, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany.
- [64] Arrebola-Liébanas F.J., Romero-González R., Garrido Frenich A., 2017, Chapter 1 - HRMS: Fundamentals and Basic Concepts, Elsevier, pp. 1–14.
- [65] Ingelido A.M., Brambilla G., Abballe A., Domenico A.D., Fulgenzi A.R., Iacovella N., Iamiceli A.L., Valentini S., Felip E.D., 2012, PCDD, PCDF, and DL-PCB analysis in food: performance evaluation of the high-resolution gas chromatography/low-resolution tandem mass spectrometry technique using consensus-based samples, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(3), pp. 236–242.
- [66] L'Homme B., Scholl G., Eppe G., Focant J.F., 2015, Validation of a gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry method for confirmatory analysis of dioxins and dioxin-like polychlorobiphenyls in feed following new EU Regulation 709/2014., *Journal of Chromatography A*, 1376, pp. 149–158.
- [67] García-Bermejo Á., Ábalos M., Sauló J., Abad E., González M.J., Gómara B., 2015, Triple quadrupole tandem mass spectrometry: A real alternative to high resolution magnetic sector instrument for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls, *Analytica Chimica Acta*, 889, pp. 156–165.
- [68] Jo J., Son Y., Lee J., Lee D., Shin J.H., Ahn Y.G., 2022, Gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry as a cost-effective method for the determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in contaminated soils, *Chemosphere*, 308, p. 136286.
- [69] Wu J.J., Zhang B., Dong S.J., Zheng M.H., 2011, Determination of Ultratrace Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans by Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 39(9), pp. 1297–1301.
- [70] Organtini K.L., Haimovici L., Jobst K.J., Reiner E.J., Ladak A., Stevens D., Cochran J.W., Dorman F.L., 2015, Comparison of Atmospheric Pressure Ionization Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry to Traditional High-Resolution Mass Spectrometry for the Identification and Quantification of Halogenated Dioxins and Furans, *Analytical Chemistry*, 87(15), pp. 7902–7908.
- [71] Plomley J.B., Lausevic M., March R. E., Determination of dioxins/furans and PCBs by quadrupole ion-trap gas chromatography-mass spectrometry., *Mass Spectrometry Reviews*, 19(5), pp. 305–365.
- [72] Pirard C., De Pauw E., Focant J.F., 2003, New strategy for comprehensive analysis of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated dibenzo-p-

- dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls by gas chromatography coupled with mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 998(1), pp. 169–181.
- [73] Malavia J., Santos F.J., Galceran M.T., 2008, Comparison of gas chromatography–ion-trap tandem mass spectrometry systems for the determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls, *Journal of Chromatography A*, 1186(1), pp. 302–311.
- [74] Peterson A.C., Hauschild J.P., Quarmby S.T., Krumwiede D., Lange O., Lemke R.A., Grosse-Coosmann F., Horning S., Donohue T.J., Westphall M.S., Coon J.J., Griep-Raming J., 2014, Development of a GC/Quadrupole-Orbitrap mass spectrometer, part I: design and characterization, *Analytical Chemistry*, 86(20), pp. 10036–10043.
- [75] Chernetsova E.S., Revelsky A.I., Revelsky I.A., Mikhasenko I.A., Sobolevsky T.G., 2002, Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls by gas chromatography/mass spectrometry in the negative chemical ionization mode with different reagent gases, *Mass Spectrometry Reviews*, 21(6), pp. 373–387.
- [76] Reiner E.J.M.K., Worrall K., Hancock P., Silcock P., Shen L., 2010, Analysis of persistent halogenated organics using atmospheric pressure gas chromatography (APGC), *Organohalogen Compounds*, 72, pp. 1273–1276.
- [77] Myers A.L., Watson-Leung T., Jobst K.J., Shen L., Besevic S., Organtini K., L. Dorman F., A. Mabury S., Reiner E. J. , 2014, Complementary nontargeted and targeted mass spectrometry techniques to determine bioaccumulation of halogenated contaminants in freshwater species, *Environmental Science & Technology*, 48(23), pp. 13844–13854.
- [78] US EPA, 1994, Method 1613: Tetra-through Octa-chlorinated Dioxins and Furans by Isotopic Dilution HRGC/HRMS, U.S. Environmental Protection Agency.
- [79] Boyd R.K., Basic C., Bethem R.A., 2008, Trace Quantitative Analysis by Mass Spectrometry, *Trace Quantitative Analysis by Mass Spectrometry*, Wiley, pp. 1–724.
- [80] Ende M., Spiteller G., 1982, Contaminants in mass spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews*, 1(1), pp. 29–62.
- [81] Ontario Ministry of the Environment, 2007, The determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated furans and dioxin-like PCBs in environmental matrices by GC-HRMS, Toronto, Canada.
- [82] Su X., Zhang Y., Tam N.F.Y., Lao X., Zhong M., Wu Q., Fei Y., Lei H., Chen Z., Mai B., Chen L., 2023, Vertical profile of PCDD/Fs in soil and sediment around an abandoned e-waste dismantling site, *Journal of Soils and Sediments*, 23 (2), pp. 902–910.
- [83] Tue N.M., Goto A., Takahashi S., Itai T., Asante K.A., Kunisue T., 2016, Release of chlorinated, brominated and mixed halogenated dioxin-related compounds to soils from open burning of e-waste in Agbogbloshie (Accra,

- Ghana), *Journal of Hazardous Materials*, 302, pp. 151–157.
- [84] Han J., Xu C., Jin J., Hu J., 2022, PCNs, PCBs, and PCDD/Fs in Soil around a Cement Kiln Co-Processing Municipal Wastes in Northwestern China: Levels, Distribution, and Potential Human Health Risks, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(19).
- [85] Hu J., Xiao X., Peng P., Huang W., Chen D., Cai Y., 2013, Spatial distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans (PCDDs/Fs) in dust, soil, sediment and health risk assessment from an intensive electronic waste recycling site in Southern China, *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 15(10), pp. 1889–1896.
- [86] Leung A.O.W., Luksemburg W.J., Wong A.S., Wong M.H., 2007, Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China, *Environmental Science and Technology*, 41(8), pp. 2730–2737.
- [87] Karri R., Tomohiko I., Shin T., Annamalai S., Peethambaram P., Shinsuke T., 2008, Brominated flame retardants and dioxins in soils from electronic waste recycling sites in India, *Organohalogen Compounds*, 70, pp. 2058–2061.
- [88] Leung A.O.W., Zheng J., Yu C.K., Liu W.K., Wong C.K., Cai Z., Wong M.H., 2011, Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Surface Dust at an E-Waste Processing Site in Southeast China, *Environmental Science & Technology*, 45(13), pp. 5775–5782.
- [89] Zhang T.M.B., Huang Y.R., Chen S.J., Liu A.M., Xu P.J., Li N., Qi L., Ren Y., Zhou Z.G., 2012, PCDD/Fs, PBDD/Fs, and PBDEs in the air of an e-waste recycling area (Taizhou) in China: current levels, composition profiles, and potential cancer risks, *Journal of Environmental Monitoring*, 14(12), pp. 3156–3163.
- [90] Liu W., Zhao J., Xu S., Liu G.B., Tu Y., Shi P., Li A.M., 2020, Concentrations, Sources, and Potential Human Health Risks of PCDD/Fs, dl-PCBs, and PAHs in Rural Atmosphere Around Chemical Plants in Jiangsu Province, China, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 104(6), pp. 846–851.
- [91] Xiao Q., Song X., Li W., Zhang Y., Wang H., 2017, A primary estimation of PCDD/Fs release reduction from non-wood pulp and paper industry in China based on the investigation of pulp bleaching with chlorine converting to chlorine dioxide, *Chemosphere*, 185, pp. 329–335.
- [92] Yu X., Markus Z., Magnus E., Anna R., Maria L., Hung W.M., Roland W., 2008, E-waste recycling heavily contaminates a Chinese city with chlorinated, brominated and mixed halogenated dioxins, *Organohalogen Compounds*, 70, pp. 813–816.
- [93] Ma J., Addink R., Yun S., Cheng J., Wang W., Kannan K., 2009, Polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and polybrominated diphenyl ethers in soil, vegetation, workshop-floor dust, and electronic shredder residue from an electronic waste recycling facility and in soils from a chemical industrial complex in east, *Environmental Science and Technology*,

- 43(19). pp. 7350–7356.
- [94] Sepúlveda A., Schluep M., Renaud F.G., Streicher M., Kuehr R., Hagelüken C., Gerecke A.C., 2010, A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples from China and India, *Environmental Impact Assessment Review*, 30(1), pp. 28–41.
- [95] Ma J., Kannan K., Cheng J., Horii Y, Wu Q., 2008, Concentrations, Profiles, And Estimated Human Exposures for Polychlorinated Dibenzop-Dioxins and Dibenzofurans from Electronic Waste Recycling Facilities and a Chemical Industrial Complex in Eastern China, *Environmental Science & Technology*, 42(22), pp. 8252–8259.
- [96] Wen S., Yang F.X., Gong Y., Zhang X.L., Hui Y., Li J.G., Liu A.L., Yong-Ning Wu Y.N., Lu W.Q., Xu Y., 2008, Elevated levels of urinary 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in male electrical and electronic equipment dismantling workers exposed to high concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, polybrominated diphenyl ethers, and polychlorinated, *Environmental Science and Technology*, 42(11), pp. 4202–4207.
- [97] Li H., Yu L., Sheng G., Fu J., Peng P., 2007, Severe PCDD/F and PBDD/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China, *Environmental Science and Technology*, 41(16), pp. 5641–5646.
- [98] Nie Z., Zheng M., Liu G., Liu W., Lv P., Zhang B., Su G., Gao L., Xiao K., 2012, A preliminary investigation of unintentional POP emissions from thermal wire reclamation at industrial scrap metal recycling parks in China, *Journal of Hazardous Materials*, 215–216, pp. 259–265.
- [99] Bremmer H.J., Troost L.M., Kuipers G., De Koning J., Sein A.A., 1994, Emissions of dioxins in the Netherlands.
- [100] Yasuhara A., Tanaka Y., Katami T., Shibamoto T., 2005, The role of metals in dioxin formation from combustion of newspapers and polyvinyl chloride in an incinerator, *Chemosphere*, 58(7), pp. 891–896.
- [101] Theisen J., Funcke W., Balfanz E., König J., 1989, Determination of PCDFs and PCDDs in fire accidents and laboratory combustion tests involving PVC-containing materials, *Chemosphere*, 19(1–6), pp. 423–428.
- [102] Huang C.W., Miyata H., Lu J.R., Ohta S., Chang T., 1992, Levels of PCBS, PCDDS and PCDFS in soil samples from incineration sites for metal reclamation in Taiwan, *Chemosphere*, 24, pp. 1669–167.
- [103] Vanwijnen J.H, Liem A.K.D., Olie K., Van Zorge, J.A., 1992, Soil contamination with PCDDs and PCDFs of small (illegal) scrap wire and scrap car incineration sites, *Chemosphere*, 24, pp. 127–134.
- [104] Harnly L.G.M., Stephens R., Mclaughlin C., Marcotte J., Petreas M., 1995, Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contamination at metal recovery facilities, open burn sites, and a railroad car incineration facility, *Environmental Science & Technology*, 29, pp. 677–684.
- [105] Hu J. C., Wu J., Xu C. Y., Jin J., 2021, Characterization and Health Risks of

- PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the Soil Around a Typical Secondary Copper Smelter, *Huan jing ke xue= Huanjing kexue*, 42(3), pp. 1141–1151.
- [106] Thacker N. P., Nitnaware V. C., Das S. K., Devotta S., 2007, Dioxin formation in pulp and paper mills of India, *Environmental Science and Pollution Research*, 14(4), pp. 225–226.
- [107] Pham M.T.N., Hoang A.Q., Nghiem X.T., Tu B.M., Dao T.N., Nguyen M.H., 2019, Characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in flue gas from thermal industrial processes in Vietnam: A comprehensive investigation on emission profiles and levels., *Chemosphere*, 225, pp. 238–246.
- [108] Pham M.T.N., Hoang A.Q., Nghiem X.T., Tu B.M., Dao T.N., Vu D.N., 2019, Residue concentrations and profiles of PCDD/Fs in ash samples from multiple thermal industrial processes in Vietnam: Formation, emission levels, and risk assessment, *Environmental Science and Pollution Research*, 26(17), pp. 17719–17730.
- [109] Thuong N.V., Nam V.D., Hue N.T.M., Son L.K., Thuy N.V., Tung H.D., Tuan N.A., Minh T.B., Huy D.Q., Minh N.H., 2014, The emission of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from steel and cement-kiln plants in Vietnam, *Aerosol and Air Quality Research*, 14(4), pp. 1189–1198.
- [110] Chi K.H., Hung N.T., Lin C.Y., Wang S.H., Ou-Yang C.F., Lee C.T., Lin N.H., 2016, Evaluation of atmospheric PCDD/Fs at two high-altitude stations in Vietnam and Taiwan during southeast Asia biomass burning, *Aerosol and Air Quality Research*, 16(11), pp. 2706–2715.
- [111] Ngo T.H., Hien T.T., Thuan N.T., Minh N.H., Chi K.H., 2017, Atmospheric PCDD/F concentration and source apportionment in typical rural, Agent Orange hotspots, and industrial areas in Vietnam, *Chemosphere*, 182, pp. 647–655.
- [112] Trinh, M. M., Tsai C. L., Hien T.T., Thuan N.T., Chi K.H., Lien C.G., Chang M.B., 2018, Atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around Hochiminh city, *Chemosphere*, 202, pp. 246–254.
- [113] Piazza R., Zambon S., Giuliani S., Romano S., Tranchida G., Bellucci L.G., D'Agostino F., Frignani, M., 2013, PCBs, PBDEs, PCDD/Fs, chlorinated pesticides and hydrocarbons in soil and sediments from the Bac Giang Province and the Cau River (northern Vietnam), *Proceedings of the workshop: Environmental Quality in the Province of Bac Giang and the Cau River Basin. Perspectives for the improvement of monitoring activities and methods*, pp. 77-89.
- [114] Kishida M., Imamura K., Takenaka N., Maeda Y., Viet P.H., Kondo A., Bandow H., 2010, Characteristics of the abundance of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediment samples from selected Asian regions in Can Gio, Southern Vietnam and Osaka, Japan, *Chemosphere*, 78(2), pp. 127–133.
- [115] Tri T.M., Anh H.Q., Tham T.T., Van Quy T., Long N.Q., Nhung D.T., Nakamura M., Nishida M., Maeda Y., Boi L.V. Minh, T.B., 2016, Distribution and depth profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated

- dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls in sediment collected from offshore waters of Central Vietnam, *Marine Pollution Bulletin*, 106(1), pp. 341–346.
- [116] Suzuki, G., Someya, M., Matsukami, H., Tue, N.M., Uchida N., Viet, P.H., Takahashi S., Tanabe S., Brouwer A., Takigami H., 2016, Comprehensive evaluation of dioxins and dioxin-like compounds in surface soils and river sediments from e-waste-processing sites in a village in northern Vietnam: Heading towards the environmentally sound management of e-waste, *Emerging Contaminants*, 2(2), pp. 98–108.
- [117] Văn phòng ban chỉ đạo 33, Bộ Tài nguyên và Môi trường, 2013, Báo cáo Hiện trạng ô nhiễm dioxin trong môi trường ở Việt Nam.
- [118] Bộ Tài Nguyên và Môi trường, 2021, Báo cáo hiện trạng môi trường quốc gia giai đoạn 2016-2020, Nhà xuất bản Dân trí.
- [119] Dương Thị Lợi, Nông Hồng Chuyên, Phạm Anh Tuấn, 2022, Đánh giá chất lượng không khí tỉnh Bắc Ninh bằng phương pháp tích hợp GIS và chỉ số AQI, *Tạp chí Khoa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội Khoa học Xã hội*, 67(1), tr. 135–143.
- [120] UNEP, 2013, *Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins*.
- [121] Bộ Tài Nguyên và Môi trường, 2024, Phụ lục: Tài liệu hướng dẫn kỹ thuật kiểm kê phát thải (Kèm theo Công văn số 1074/BTNMT-KSONMT).
- [122] Li J., Lv Z., Du L., Li X., Hu X., Wang C., Niu Z., Zhang Y, 2017, Emission characteristic of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs) from medical waste incinerators (MWIs) in China in 2016: A comparison between higher emission levels of MWIs and lower emission levels of MWIs, *Environmental Pollution*, 221, pp. 437–444.
- [123] Qiu J., Tang M., Peng Y., Lu S., Li X., Yan J., 2020, Characteristics of PCDD/Fs in Flue Gas from MSWIs and HWIs: Emission Levels, Profiles and Environmental Influence, *Aerosol and Air Quality Research*, 20(10), pp. 2085–2097.
- [124] Yang Y., Wu G., Jiang C., Zheng M., Yang L., Xie J., Wang Q., Wang M., Li C., Liu G., 2020, Variations of PCDD/Fs emissions from secondary nonferrous smelting plants and towards to their source emission reduction, *Environmental Pollution*, 260, p. 113946.
- [125] Zhu F., Li X., Lu J.W., Hai J., Zhang J., Xie B., Hong C., 2018, Emission characteristics of PCDD/Fs in stack gas from municipal solid waste incineration plants in Northern China, *Chemosphere*, 200, pp. 23–29.
- [126] EnHealth, 2012, *Environmental Health Risk Assessment: guidelines for assessing human health risks from environmental hazards*.
- [127] US EPA, 2018, *Exposure assessment tools by approaches-indirect estimation (Scenario evaluation)*.
- [128] Čupr P., Flegrová Z., Franců J., Landlová L., Klánová J., 2013, Mineralogical, chemical and toxicological characterization of urban air particles,

Environmental International, 54, pp. 26–34.

- [129] Li J., Dong H., Sun J., Nie J., Zhang S., Tang J., Chen Z., 2016, Composition profiles and health risk of PCDD/F in outdoor air and fly ash from municipal solid waste incineration and adjacent villages in East China, *Science of The Total Environment*, 571, pp. 876–882.
- [130] Mari M., Rovira, J., Sánchez-Soberón F., Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J. L., 2017, Environmental trends of metals and PCDD/Fs around a cement plant after alternative fuel implementation: human health risk assessment, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 19(7), pp. 917–927.
- [131] Vilavert L., Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J. L., 2014, Seasonal surveillance of airborne PCDD/Fs, PCBs and PCNs using passive samplers to assess human health risks, *Science of The Total Environment*, 466–467, pp. 733–740.
- [132] US EPA, 1989, Risk assessment guidance for superfund. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/540/1-89/002.
- [133] US EPA, 2009, Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment).
- [134] US EPA, 2014, Human health evaluation manual, supplemental guidance: update of standard default exposure factors.
- [135] Sun J., Hu J., Zhu G., Zhang D., Zhu Y., Chen Z., Li J., Zhang H., Tang J., Nie J., Zhang S., 2017, PCDD/Fs distribution characteristics and health risk assessment in fly ash discharged from MSWIs in China, *Ecotoxicology and environmental safety*, 139, pp. 83–88.
- [136] Wu S., Zhou J., Pan Y., Zhang J., Zhang L., Ohtsuka N., Motegi M., Yonemochi S., Oh K., Hosono S., Qian G., 2016, Dioxin distribution characteristics and health risk assessment in different size particles of fly ash from MSWIs in China, *Waste Management*, 50, pp. 113–120.
- [137] Hao Y., Li Y., Wang T., Hu Y., Sun H., Matsiko J., Zheng S, Wang P., Zhang Q., 2018, Distribution, seasonal variation and inhalation risks of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the atmosphere of Beijing, China, *Environmental Geochemistry and Health*, 40(5), pp. 1907–1918.
- [138] Tian Y., Nie Z., Tian S., Liu F., He J., Yang Y., Wang X., Die Q., Fang Y., Huang Q., 2015, Passive air sampling for determining the levels of ambient PCDD/Fs and their seasonal and spatial variations and inhalation risk in Shanghai, China, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (17), pp. 13243–13250.
- [139] Dziubanek G., Marchwińska-Wyrwał E., Ćwielałg-Drabek M., Spychała A., Rusin M., Piekut A., Hajok I., 2017, Preliminary study of possible relationships between exposure to PCDD/Fs and dl-PCBs in ambient air and the length of life of people, *Science of the Total Environment*, 598, pp. 129–134.
- [140] Srogi K., 2008, Levels and congener distributions of PCDDs, PCDFs and

- dioxin-like PCBs in environmental and human samples: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 6(1), pp. 1–28.
- [141] US EPA, 1999, Compendium method TO-9A: determination of polychlorinated, polybrominated and brominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans in ambient air, U.S. Environmental Protection Agency.
- [142] Nguyễn Thị Xuyên, Nguyễn Xuân Hưng, Lê Minh Thùy, Nguyễn Ngọc Tùng Nguyễn Quang Trung, Vũ Đức Nam, 2019, Nghiên cứu xây dựng quy trình phân tích Dioxin/Furans trong mẫu sữa bằng thiết bị sắc kí khí ghép nối khối phổ phân giải cao (HRGC-HRMS), *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 24(4B), tr. 16–21.
- [143] Nguyen T.X., Nguyen X.H., Chu D.B., Bui Q.M., Nguyen T.D., Le Hoang T.A., Le T.M., Tu B.M., Tran M.T., 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*, 105(2), pp. 355-371.
- [144] Borman P., Elder D., 2017, Q2 (R1) validation of analytical procedures: text and methodology, *ICH Quality Guidelines and Implementation Guidelines*, pp. 127–166.
- [145] US EPA, 2007, Method 8290A Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS), U.S. Environmental Protection Agency.
- [146] Lei R., Liu W., He Y., Jia T., Li C., Su W., Xing Y., 2024, Spatial distributions, behaviors, and sources of PCDD/Fs in surface water and sediment from the Yangtze River Delta, *Environmental Research*, 251, p. 118540.
- [147] Baran A., Mierzwa-Hersztek M., Urbaniak M., Gondek K., Tarnawski M., Szara M., Zieliński M., An assessment of the concentrations of PCDDs/Fs in contaminated bottom sediments and their sources and ecological risk, *Journal of Soils and Sediments*, 20(6), pp. 2588–2597.
- [148] Mikolajczyk S., Warenik-Bany M., Pajurek M., 2022, Dioxins and PCBs in freshwater fish and sediments from Polish lakes, *Food Additives & Contaminants: Part B*, 15(3), pp. 159–167.
- [149] Dionex, 2011, Application Note 323 - Extraction of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Environmental Samples Using Accelerated Solvent Extraction (ASE), pp. 1–8.
- [150] AOAC International, 2007, How to meet ISO 17025 Requirements for Method Verification, USA.
- [151] Viện Kiểm nghiệm an toàn thực phẩm quốc gia, 2010, *Thẩm định phương pháp trong phân tích hóa học và vi sinh vật*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.
- [152] European Standards, 2006, EN 1948-2:2006 Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs.

- [153] AOAC International, 2016, Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements, AOAC Official Methods of Analysis, p.9.
- [154] US EPA, 2005, Human Health Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities, pp. 11–25.
- [155] López A., Yusà V., Muñoz A., Vera T., Borràs E., Ródenas M., Coscollà C., 2017, Risk assessment of airborne pesticides in a Mediterranean region of Spain, *Science of the Total Environment*, 574, pp. 724–734.
- [156] US EPA, 1997, Exposure Factors Handbook (1997, Final Report), U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- [157] OEHHA, 2009, Technical Support Document for Cancer Potency Factors: Methodologies for derivation, listing of available values, and adjustments to allow for early life stage exposures. Appendix A: A Lookup Table Containing Unit Risk and Cancer Potency Values (Updated A), Office of Environmental Health Hazard Assessment: Sacramento, CA, USA.
- [158] US EPA, 1996, Method 0023A: Sampling method for Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated dibenzofuran emissions from stationary sources, U.S. Environmental Protection Agency.
- [159] Abad E., Adrados M.A., Caixach J., Fabrellas B., Rivera J., 2000, Dioxin mass balance in a municipal waste incinerator, *Chemosphere*, 40(9), pp. 1143–1147.
- [160] Rossetti G., Mosca S., Guerriero E., Rotatori M., 2012, Development of a new automated clean-up system for the simultaneous analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs) and ‘dioxin-like’ polychlorinated biphenyls (dl-PCB) in flue gas emissions by GPC-SPE, *Journal of Environmental Monitoring*, 14(3), pp. 1082–1090.
- [161] AOAC International, 2023, Guidelines for Standard Method Performance Requirements, Official Methods of Analysis of AOAC International.
- [162] Węgiel M., Chrząszcz R., Maślanka A., Grochowalski A., 2018, Seasonal variations of PCDD/Fs congeners in air, soil and eggs from a Polish small-scale farm, *Chemosphere*, 199, pp. 89–97.
- [163] Hu J., Wu J., Xu C., Zha X., Hua Y., Yang L., Jin J., 2019, Preliminary investigation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran, polychlorinated naphthalene, and dioxin-like polychlorinated biphenyl concentrations in ambient air in an industrial park at the northeastern edge of the Tibet–Qinghai Plateau, *Science of the Total Environment*, 648, pp. 935–942.
- [164] Liu H., Zhang Q., Cai Z., Li A., Wang Y., Jiang G., 2006, Separation of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans in environmental samples using silica gel and florisil fractionation chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 557(1), pp. 314–320.
- [165] InterCinD, 2022, Results of the InterCinDIC2021SE (ed.2021) QA/QC study.
- [166] Ni Y., Zhang H., Fan S., Zhang X., Zhang Q., Chen J., 2009, Emissions of PCDD/Fs from municipal solid waste incinerators in China, *Chemosphere*,

75(9), pp. 1153–1158.

- [167] Everaert K., Baeyens J., 2002, The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes, *Chemosphere*, 46(3), pp. 439–448.
- [168] Hsieh Y.K., Chen W.S., Zhu J., Huang Q., 2018, Characterization of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans of the flue gases, fly ash and bottom ash in a municipal solid waste incinerator, *Aerosol and Air Quality Research*, 18(2), pp. 421–432.
- [169] Wang M.S., Wang L.C., Chang-Chien G.P., Lin L.F., 2005, Characterization of Polychlorinated Dibenzop-Dioxins and Dibenzofurans in the Stack Flue Gas of a Municipal Solid Waste Incinerator, in the Ambient Air, and in the Banyan Leaf, *Aerosol and Air Quality Research*, 5, pp. 171–184.
- [170] Huang H., Buekens A., 1995, On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes, *Chemosphere*, 31(9), pp. 4099–4117.
- [171] Ren M., Lv Z.Y., Xu L., Lu Q., Zhang X., Yu Y., Fan Y., Gao Y., Chen J., Zhang H., 2020, Partitioning and removal behaviors of PCDD/Fs, PCBs and PCNs in a modern municipal solid waste incineration system, *Science of the Total Environment*, 735, p. 139134.
- [172] Zhang C., Li X., Zhou Z., 2019, Spatial and temporal variation, source profile of PCDD/Fs in the atmosphere of a municipal waste incinerator in China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 184, p. 109615.
- [173] Song S., Zhou X., Guo C., Zhang H., Zeng T., Xie Y., Liu J., Zhu C., Sun, X., 2019, Emission characteristics of polychlorinated, polybrominated and mixed polybrominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs, PBDD/Fs, and PBCDD/Fs) from waste incineration and metallurgical processes in China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 184, p. 109608.
- [174] Kawamoto T., Matsuda T., Oyama T., Tanaka M., Yu H.S., Uchiyama I., 2011, Historical review on development of environmental quality standards and guideline values for air pollutants in Japan, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(4), pp. 296–304.
- [175] Kim H.J., Jeon J.W., Hwang S.M., Chu K.I., Cha Y.H., Kwak Y.D., Kim Y.H., Choi S.D., Aslam M., Kim, C. G., 2021, Long-term nationwide assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls ambient air concentrations for ten years in South Korea, *Chemosphere*, 263, p. 127903.
- [176] Thuan N.T., Chi K.H., Wang S.H., Chang M.B., Lin N.H., Sheu G.R., Peng C.M., 2013, Atmospheric PCDD/F measurement in Taiwan and Southeast Asia during Dongsha Experiment, *Atmospheric Environment*, 78, pp. 195–202, 2013.
- [177] Long L., Jiang X., Lv G., Chen Q., Liu X., Chi Y., Yan J., Zhao X., Kong L., 2020, Characteristics of fly ash from waste-to-energy plants adopting grate-type or circulating fluidized bed incinerators: a comparative study, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, pp. 1–17.
- [178] Pan Y., Yang L., Zhou J., Liu J., Qian G., Ohtsuka N., Motegi M., Oh K., Hosono S., 2013, Characteristics of dioxins content in fly ash from municipal

- solid waste incinerators in China, *Chemosphere*, 92(7), pp. 765–771.
- [179] Tuan F., Ainie K., Latiff A.A., 2013, Dioxin/furan level in the Malaysian oil palm environment, *Sains Malaysiana*, 42(5), pp. 571–578.
- [180] US EPA, 2013, National Dioxin Air Monitoring Network (Ndamn), Report of the Results of Atmospheric Measurements of Pcds, Pcdfs, and Dioxin-Like PCBs in Rural and Remote Areas of the U.S. from June 1998 Through November 2004 EPA/600/R-12/060F, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- [181] Cappelletti N., Astoviza M., Migoya M.C., Colombo J.C., 2016, Airborne PCDD/F profiles in rural and urban areas of Buenos Aires Province, Argentina, *Science of the Total Environment*, 573, pp. 1406–1412.
- [182] Australian Government, 2005, Human health risk assessment of dioxins in Australia - Technical report No. 12.
- [183] UNEP, 2005, Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases.
- [184] Cai M., Hong Q., Sun J., Sundqvist K., Wiberg K., Chen K., Wang Y., Qiu C., Huan S., 2016, Concentrations, distribution and sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in coastal sediments from Xiamen, China, *Marine Chemistry*, 185, pp. 74–81.
- [185] Fang L., Zheng M., Liu G., Zhao Y., Liu W., Huang L., Guo L., 2017, Unexpected promotion of PCDD/F formation by enzyme-aided Cl(2) bleaching in non-wood pulp and paper mill, *Chemosphere*, 168, pp. 523–528.
- [186] Wang X., Ni Y., Zhang H., Zhang X., Chen J., 2012, Formation and Emission of PCDD/Fs in Chinese Non-Wood Pulp and Paper Mills, *Environmental Science & Technology*, 46(21), pp. 12234–12240.
- [187] Dimmel D.R., Riggs K.B., Pitts G., White J., Lucas S., 1993, Formation mechanisms of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during pulp chlorination, *Environmental Science & Technology*, 27(12), pp. 2553–2558.
- [188] LaFleur L., Brunck B., McDonough T., Ramage K., Gillespie W., Malcolm E., 1990, Studies on the mechanism of PCDD/PCDF formation during the bleaching of pulp, *Chemosphere*, 20(10), pp. 1731–1738.
- [189] Xia K., Ni Y., Zhan F., Song B., Ren Y., Sun Y., Gao Y., Cao Y., Zhang Y., Chen J., Zhang H., 2020, Mechanistic aspects of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) formation from chlorine bleaching of non-wood pulp, *Journal of Hazardous Materials*, 386, p. 121652.
- [190] Buekens A., Cornelis E., Huang H., Dewettinck T., 2000, Fingerprints of dioxin from thermal industrial processes, *Chemosphere*, 40(9–11), pp. 1021–1024.
- [191] Nieuwoudt C., Quinn L.P., Pieters R., Jordaan I., Visser M., Kylin H., Borgen A.R., Giesy J.P., Bouwman H., 2009, Dioxin-like chemicals in soil and sediment from residential and industrial areas in central South Africa,

Chemosphere, 76(6), pp. 774–783.

- [192] Axegård P., 2019, The effect of the transition from elemental chlorine bleaching to chlorine dioxide bleaching in the pulp industry on the formation of PCDD/Fs, *Chemosphere*, 236, p. 124386.
- [193] Rappe C., Glas B., Kjeller L.O., Kulp S.E., de Wit C., Melin A., 1990, Levels of PCDDs and PCDFs in products and effluent from the Swedish pulp and paper industry and chloralkali process, *Chemosphere*, 20(10), pp. 1701–1706.
- [194] Rappe C., Kjeller L.O., Kulp S.E., de Wit C., Hasselsten I., Palm O., 1991, Levels, profile and pattern of PCDDs and PCDFs in samples related to the production and use of chlorine, *Chemosphere*, 23(11), pp. 1629–1636.
- [195] Lei R., Liu W., Wu X., Ni T., Jia T., 2020, A review of levels and profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in different environmental media from China, *Chemosphere*, 239, p. 124685.
- [196] Güzel B., Canlı O., Aslan E., 2022, Spatial distribution, source identification and ecological risk assessment of POPs and heavy metals in lake sediments of Istanbul, Turkey, *Marine Pollution Bulletin*, 175, p. 113172.
- [197] Zhou B., Zhu K., Bi Y., Henkelmann B., Bernhöft S., Mi W., Schramm K.W., 2023, Distribution Pattern of Dioxins in Sediment Cores from the Xiangxi River, a Tributary of Three Gorges Reservoir, China, *Water (Switzerland)*, 15(1), pp. 1–8.
- [198] Sinkkonen S., Paasivirta J., 2000, Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling, *Chemosphere*, 40(9–11), pp. 943–949.
- [199] Piazza R., Giuliani S., Bellucci L.G., Mugnai C., Cu N.H., Nhon D.H., Vecchiato M., Romano S., Frignani M., 2010, PCDD/Fs in sediments of Central Vietnam coastal lagoons: In search of TCDD, *Marine Pollution Bulletin*, 60(12), pp. 2303–2310.
- [200] Abdullah R., Ishak C.F., Kadir W.R., Bakar R.A., 2015, Characterization and Feasibility Assessment of Recycled Paper Mill Sludges for Land Application in Relation to the Environment, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(8), pp. 9314–9329.
- [201] Nguyen M.D., 2011, Compliance of paper-making plants with regulations on wastewater management in Bac Ninh Province, Vietnam, *Environmental Development and Sustainability*, 13(1), pp. 35–50.
- [202] Suhr M., Klein G., Kourti I., Gonzalo M.R., Santonja G.G., Roudier S., Sancho L.D., 2015, Best available techniques (BAT) reference document for the production of pulp, paper and board, Office of the European Union, Luxembourg
- [203] Wagrowski D.M., Hites R.A., 2000, Insights into the Global Distribution of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans, *Environmental Science & Technology*, 34(14), pp. 2952–2958.
- [204] Yu L., Mai B., Meng X., Bi X., Sheng G., Fu J., 2006, Particle-bound

- polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China, *Atmospheric Environment*, 40(1), pp. 96–108.
- [205] Zhang G., Hai J., Cheng J., 2012, Characterization and mass balance of dioxin from a large-scale municipal solid waste incinerator in China, *Waste Manag.*, 32(6), pp. 1156–1162.
- [206] Zhang G., Huang X., Liao W., Kang S., Ren M., Hai J., 2019, Measurement of Dioxin Emissions from a Small-Scale Waste Incinerator in the Absence of Air Pollution Controls, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(7), pp. 1-14.
- [207] Choi K.I., Lee S.H., Lee D.H., 2008, Emissions of PCDDs/DFs and dioxin-like PCBs from small waste incinerators in Korea, *Atmospheric Environment*, 42(5), pp. 940–948.
- [208] Chen C.M., 2004, The emission inventory of PCDD/PCDF in Taiwan, *Chemosphere*, 54(10), pp. 1413–1420.
- [209] Martínez K., Austrui J.R., Jover E., Ábalos M., Rivera J., Abad E., 2010, Assessment of the emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from an industrial area over a nearby town using a selective wind direction sampling device, *Environmental Pollution*, 158(3), pp. 764–769.
- [210] Degrendele C., Okonski K., Melymuk L., Landlová L., Kukučka P., Čupr P., Klánová J., 2014, Size specific distribution of the atmospheric particulate PCDD/Fs, dl-PCBs and PAHs on a seasonal scale: Implications for cancer risks from inhalation, *Atmospheric Environment*, 98, pp. 410–416.
- [211] López A., Coscollà C., Hernández C.S., Pardo O., Yusà V., 2021, Dioxins and dioxin-like PCBs in the ambient air of the Valencian Region (Spain): Levels, human exposure, and risk assessment, *Chemosphere*, 267, p. 128902.
- [212] Barbas B., de la Torre A., Sanz P., Navarro I., Artíñano B., Martínez M.A., 2018, Gas/particle partitioning and particle size distribution of PCDD/Fs and PCBs in urban ambient air, *Science of the Total Environment*, 624, pp. 170–179.
- [213] Sun J., Tang J., Chen Z., Nie J., Zhang S., Li J., 2017, PCDD/Fs profile in ambient air of different types factories and human health risk assessment in Suzhou of Jiangsu province, China, *Atmospheric Environment. Res.*, 8(1), pp. 74–79.
- [214] Boonyatumanond R., Rungsiriworapong M., Pornrattanapimolchai C., Sujinapram T., Kuna-ake V., Boonmark P., Thimsen M., Poonnotok A., 2023, Risk assessment of inhalation exposure to Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and Dioxin-like PCBs in Ambient Air, Thailand, pp. 1-17.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Nồng độ PCDD/Fs trong các dung dịch đường chuẩn gốc

Bảng PL1.1 Nồng độ các đồng loại PCDD/Fs trong đường chuẩn phương pháp US EPA 23

TT	Tên chất	Nồng độ chất chuẩn gốc (pg/ μ L)				
		M23_ CS1	M23_ CS2	M23_ CS3	M23_ CS4	M23_ CS5
Chuẩn thường						
1	2,3,7,8-TCDD	0,050	0,100	0,500	5,00	10,0
2	1,2,3,7,8-PeCDD	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
7	OCDD	0,500	1,00	5,00	50,0	100
8	2,3,7,8-TCDF	0,050	0,100	0,500	5,00	10,0
9	1,2,3,7,8-PeCDF	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
10	2,3,4,7,8-PeCDF	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
14	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,25	0,500	2,50	25,0	50,0
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
17	OCDF	0,500	1,00	5,00	50,0	100
Chuẩn đồng hành						
18	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
19	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
20	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
21	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
22	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
26	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
29	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
30	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

32	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Chuẩn lấy mẫu						
33	$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD	0,050	0,100	0,500	5,00	10,0
34	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
35	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
36	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
37	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0
Nội chuẩn						
38	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
39	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Chuẩn làm sạch						
40	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,250	0,500	2,50	25,0	50,0

Bảng PL1.2 Nồng độ các đồng loại PCDD/Fs trong đường chuẩn phương pháp US EPA 1613

TT	Tên chất	Nồng độ chất chuẩn gốc (pg/ μL)				
		M1613_ CS1	M1613_ CS2	M1613_ CS3	M1613_ CS4	M1613_ CS5
Chuẩn thường						
1	2,3,7,8-TCDD	0,050	0,200	1,00	4,00	20,0
2	1,2,3,7,8-PeCDD	0,250	1,00	5,00	20,0	100
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,250	1,00	5,00	20,0	100
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,250	1,00	5,00	20,0	100
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,250	1,00	5,00	20,0	100
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,250	1,00	5,00	20,0	100
7	OCDD	0,500	2,00	10,0	40,0	200
8	2,3,7,8-TCDF	0,050	0,200	1,00	4,00	20,0
9	1,2,3,7,8-PeCDF	0,250	1,00	5,00	20,0	100
10	2,3,4,7,8-PeCDF	0,250	1,00	5,00	20,0	100
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,250	1,00	5,00	20,0	100
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,250	1,00	5,00	20,0	100
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,250	1,00	5,00	20,0	100
14	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,250	1,00	5,00	20,0	100
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,250	1,00	5,00	20,0	100
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,250	1,00	5,00	20,0	100

PL-3

17	OCDF	0,500	2,00	10,0	40,0	200
Chuẩn đồng hành						
18	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
19	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
20	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
21	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
22	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
23	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
24	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
25	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
26	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
27	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
28	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
29	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
30	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
31	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
32	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Chuẩn làm sạch						
33	$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD	0,050	0,200	1,00	4,00	20,0
Nội chuẩn						
34	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
35	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

Phụ lục 2. Thông tin mẫu không khí xung quanh, trầm tích thu thập trong luận án

STT	Địa điểm lấy mẫu	Trầm tích	Không khí	Đặc điểm khu vực	Thời gian lấy mẫu
1	Làng nghề tái sản xuất giấy, TP Bắc Ninh.	TT01-1	KXQ01-1	Đầu cổng làng, nơi phương tiện giao thông qua lại ùn tắc, nơi tập trung nhiều hộ sản xuất tái chế giấy.	16-17/2022
		TT01-2	KXQ01-2	Giữa làng nơi các xưởng sản xuất với quy mô lớn, sản xuất nhiều mặt hàng và tạo lò, cắt xén đóng gói.	
		TT01-3	KXQ01-3	Cuối làng, gần chợ đi vào đến mương nước	
2	Làng nghề tái chế thép, thị xã Từ Sơn.	TT02-1	KXQ02-1	Hồ thu gom nước cạnh đường lớn của làng và gần cổng làng	18-19/7/2022
		TT02-2	KXQ02-2	Tại bãi rau muống nước cạnh trạm thu mua phế liệu	
		TT02-3	KXQ02-3	Cánh đồng trồng giống như 1 cái ao tù chứa nước thải acid của lò luyện thép	
3	Làng nghề tái chế nhôm, huyện Yên Phong.	TT03-1	KXQ03-1	Trước cửa cơ sở sản xuất nhôm, giữa làng cạnh đường liên thôn.	24-25/7/2022
		TT03-2	KXQ03-2	Cổng nhà dân không có hoạt động sản xuất tái chế, vị trí cuối làng	
		TT03-3	KXQ03-3	Tại hệ thống cống thải đằng sau làng	
4	Làng nghề đúc đồng 1, huyện Gia Bình.	TT04-1	KXQ04-1	Đối diện cơ sở đúc đồng mỹ nghệ	27-28/7/2022
		TT04-2	KXQ04-2	Ao giữa làng	
		TT04-3	KXQ04-3	Ao rau muống bao quanh làng	
5	Làng nghề đúc đồng 2, huyện Lương Tài	TT05-1	KXQ05-1	Cạnh chùa giữa làng	2-3/8/2022
		TT05-2	KXQ05-2	Ao rau muống gần Đình	
		TT05-3	KXQ05-3	Mương dẫn nước ở cuối làng	

Phụ lục 3

Bảng PL3.1 Khoảng giới hạn độ thu hồi cho phép của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ theo US EPA 1613

STT	Tên chất	Độ thu hồi (%)
1	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	25–164
2	$^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8-PeCDD	25–181
3	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	32–141
4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	28–130
5	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	23–140
6	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	17-157
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	24–169
8	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	24–185
9	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	21–178
10	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	26–152
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	26–123
12	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	29–147
13	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	28–136
14	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	28–143
15	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	26–138

Bảng PL3.2 Giá trị RSD lặp lại và tái lập tối đa cho phép theo AOAC

TT	Hàm lượng %	Tỷ lệ chất	Đơn vị	RSD (%) lặp lại	RSD (%) tái lập
1	100	1	100%	1,3	2
2	10	10^{-1}	10%	1,8	3
3	1	10^{-2}	1%	2,7	4
4	0,1	10^{-3}	0,1 %	3,7	6
5	0,01	10^{-4}	100 ppm	5,3	8
6	0,001	10^{-5}	10 ppm	7,3	11
7	0,0001	10^{-6}	1 ppm	11	16
8	0,00001	10^{-7}	100 ppb	15	22
9	0,000001	10^{-8}	10 ppb	21	32
10	0,0000001	10^{-9}	1 ppb	30	45

Bảng PL3.3 Hệ số độc tương đương (TEF) của 17 đồng loại PCDD/Fs theo WHO₂₀₀₅

TT	Thông số	Hệ số độc tương đương (TEF-WHO ₂₀₀₅)
1	2,3,7,8-TCDD	1
2	1,2,3,7,8-PeCDD	1
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
7	OCDD	0,0003
8	2,3,7,8-TCDF	0,1
9	1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
10	2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
14	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
16	OCDF	0,0003

Bảng PL3.4 Tỷ lệ đa dạng ion lý thuyết và khoảng chấp nhận được

Số nguyên tử Cl	Tỷ lệ hình thành của m/z	Tỷ lệ lý thuyết	Khoảng chấp nhận được
4	M/(M+2)	0,77	0,65 – 0,89
5	(M+2)/(M+4)	1,55	1,32 – 1,78
6	(M+2)/(M+4)	1,24	1,05 – 1,43
6 (¹³ C ₁₂ -HxCDF)	M/(M+2)	0,51	0,43 – 0,59
7	(M+2)/(M+4)	1,05	0,88 – 1,20
7 (¹³ C ₁₂ -HpCDF)	M/(M+2)	0,44	0,37 – 0,51
8	(M+2)/(M+4)	0,89	0,76 – 1,02

Phụ lục 4. Kết quả phân tích Wilcoxon

1. Phân tích Wilcoxon so sánh mẫu chiết bằng Soxhlet và chiết ASE

		Ranks		
		N	Mean Rank	Sum of Ranks
ASE - Soxhlet	Negative Ranks	13 ^a	9.00	117.00
	Positive Ranks	2 ^b	1.50	3.00
	Ties	0 ^c		
	Total	15		

a. ASE < Soxhlet

b. ASE > Soxhlet

c. ASE = Soxhlet

Test Statistics ^a	
	ASE - Soxhlet
Z	-3.237 ^b
Asymp. Sig. (2-tailed)	0.001

a. Wilcoxon Signed Ranks Test

b. Based on positive ranks.

2. Phân tích Wilcoxon so sánh mẫu làm sạch trên hệ cột Supelco (S) và hệ cột làm sạch tự chế (TC)

2.1. Mẫu trầm tích

		Ranks		
		N	Mean Rank	Sum of Ranks
TT1.TC - TT1.S	Negative Ranks	11 ^a	8.64	95.00
	Positive Ranks	7 ^b	10.86	76.00
	Ties	0 ^c		
	Total	18		
TT2.TC - TT2.S	Negative Ranks	8 ^d	10.63	85.00
	Positive Ranks	10 ^e	8.60	86.00
	Ties	0 ^f		
	Total	18		
C13.TT1.TC - C13.TT1.S	Negative Ranks	15 ^g	8.00	120.00
	Positive Ranks	0 ^h	.00	.00
	Ties	0 ⁱ		
	Total	15		
C13.TT2.TC - C13.TT2.S	Negative Ranks	10 ^j	8.70	87.00
	Positive Ranks	4 ^k	4.50	18.00
	Ties	1 ^l		
	Total	15		

- a. TT1.TC < TT1.S
- b. TT1.TC > TT1.S
- c. TT1.TC = TT1.S
- d. TT2.TC < TT2.S
- e. TT2.TC > TT2.S
- f. TT2.TC = TT2.S
- g. C13.TT1.TC < C13.TT1.S
- h. C13.TT1.TC > C13.TT1.S
- i. C13.TT1.TC = C13.TT1.S
- j. C13.TT2.TC < C13.TT2.S
- k. C13.TT2.TC > C13.TT2.S
- l. C13.TT2.TC = C13.TT2.S

Test Statistics^a

	TT1.TC - TT1.S	TT2.TC - TT2.S	C13.TT1.TC - C13.TT1.S	C13.TT2.TC - C13.TT2.S
Z	-.414 ^b	-.022 ^c	-3.417 ^b	-2.168 ^b
Asymp. Sig. (2-tailed)	0.679	0.983	0.001	0.030

- a. Wilcoxon Signed Ranks Test
- b. Based on positive ranks.
- c. Based on negative ranks.

2.2. Mẫu khí thải

Ranks

		N	Mean Rank	Sum of Ranks
KT1.TC - KT1.S	Negative Ranks	14 ^a	9.25	129.50
	Positive Ranks	4 ^b	10.38	41.50
	Ties	0 ^c		
	Total	18		
KT2.TC - KT2.S	Negative Ranks	8 ^d	9.63	77.00
	Positive Ranks	10 ^e	9.40	94.00
	Ties	0 ^f		
	Total	18		
C13KT1.TC - C13KT1.S	Negative Ranks	5 ^g	6.80	34.00
	Positive Ranks	4 ^h	2.75	11.00
	Ties	0 ⁱ		
	Total	9		
C13KT2.TC - C13KT2.S	Negative Ranks	7 ⁱ	5.14	36.00
	Positive Ranks	2 ^k	4.50	9.00
	Ties	0 ^l		
	Total	9		

- a. $KT1.TC < KT1.S$
- b. $KT1.TC > KT1.S$
- c. $KT1.TC = KT1.S$
- d. $KT2.TC < KT2.S$
- e. $KT2.TC > KT2.S$
- f. $KT2.TC = KT2.S$
- g. $C13KT1.TC < C13KT1.S$
- h. $C13KT1.TC > C13KT1.S$
- i. $C13KT1.TC = C13KT1.S$
- j. $C13Kt2.TC < C13KT2.S$
- k. $C13Kt2.TC > C13KT2.S$
- l. $C13Kt2.TC = C13KT2.S$

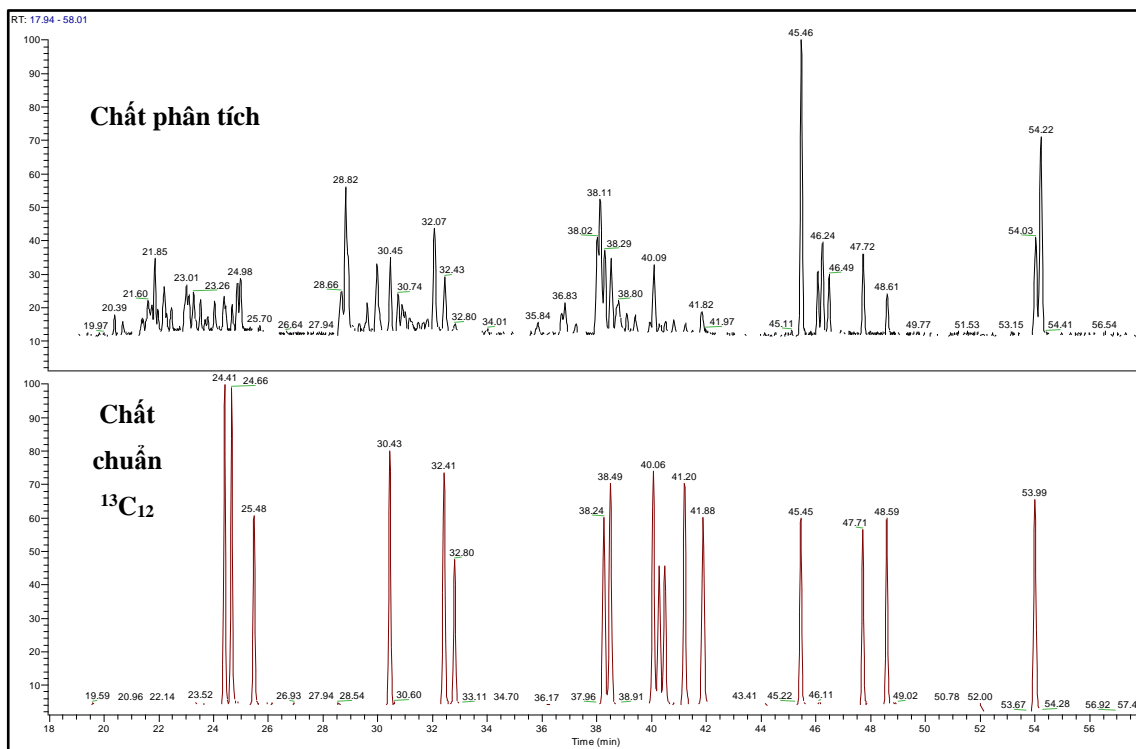
Test Statistics^a

	KT1.TC - KT1.S	KT2.TC - KT2.S	C13KT1.TC - C13KT1.S	C13Kt2.TC - C13KT2.S
Z	-1.917 ^b	-.370 ^c	-1.362 ^b	-1.599 ^b
Asymp. Sig. (2-tailed)	0.055	0.711	0.173	0.110

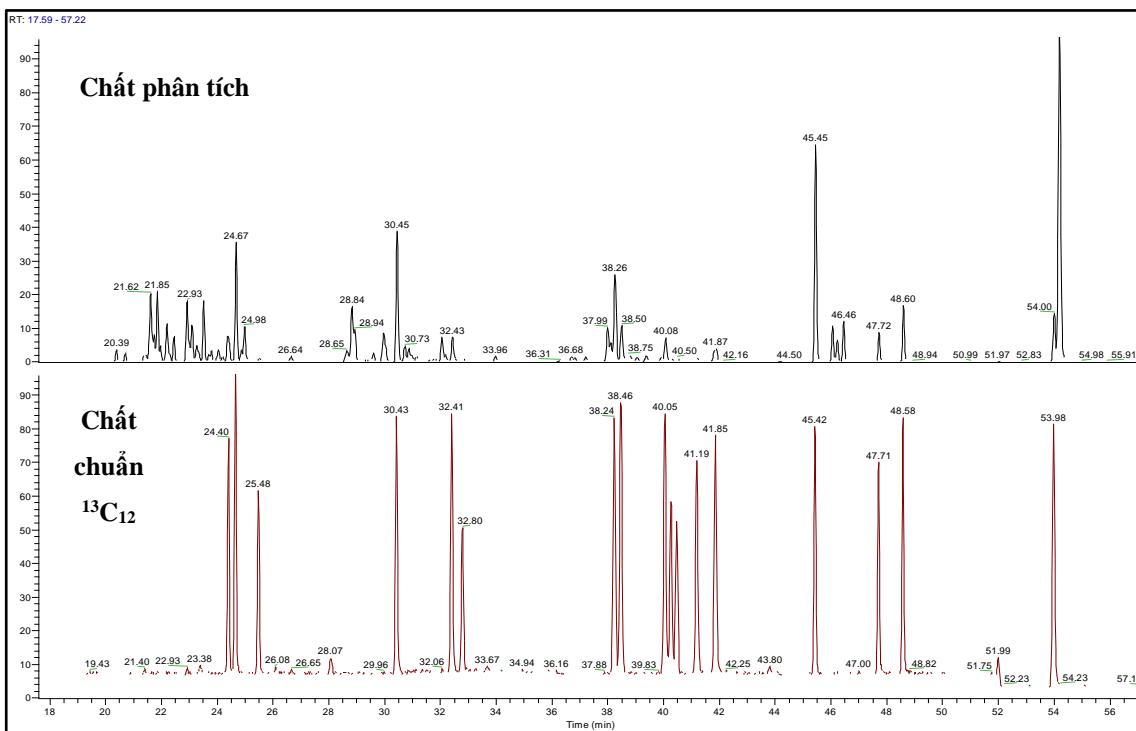
- a. Wilcoxon Signed Ranks Test
- b. Based on positive ranks.
- c. Based on negative ranks.

Phụ lục 5. Một số sắc đồ phân tích một số mẫu thực

1. Mẫu không khí xung quanh

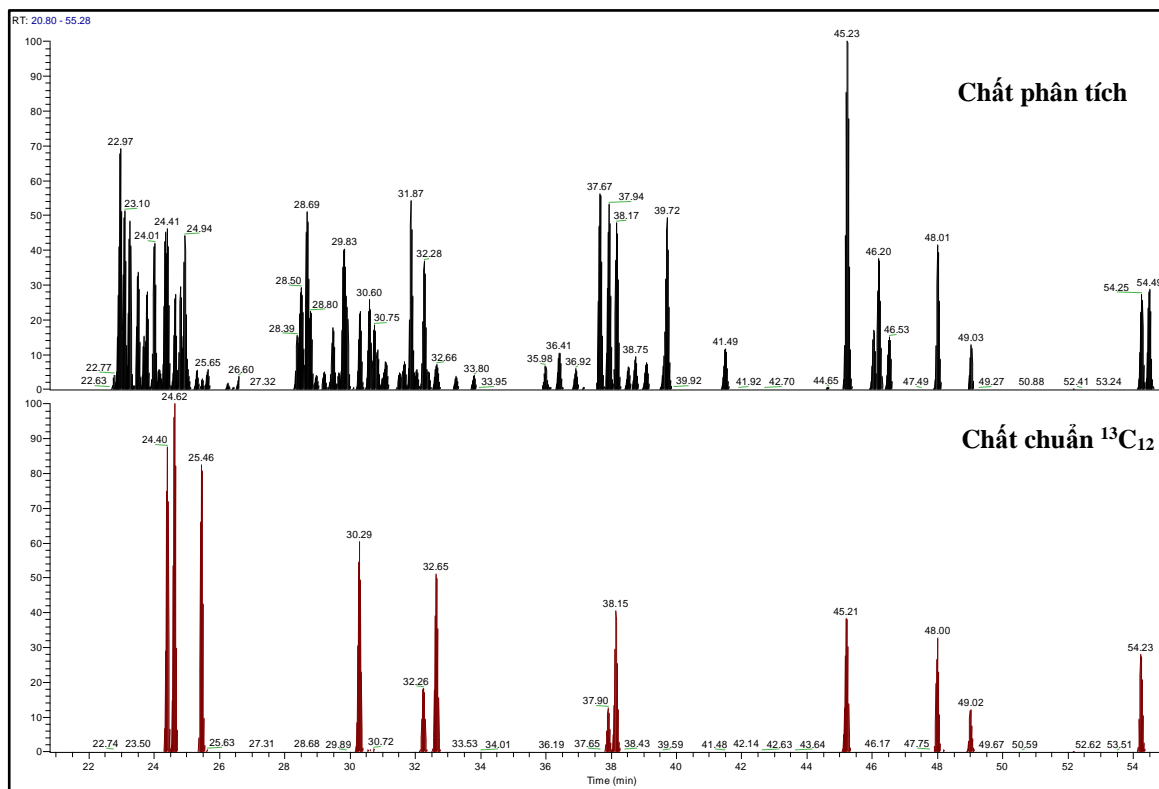


Hình PL5.1 Sắc đồ trích xuất ion của mẫu KXQ03-2

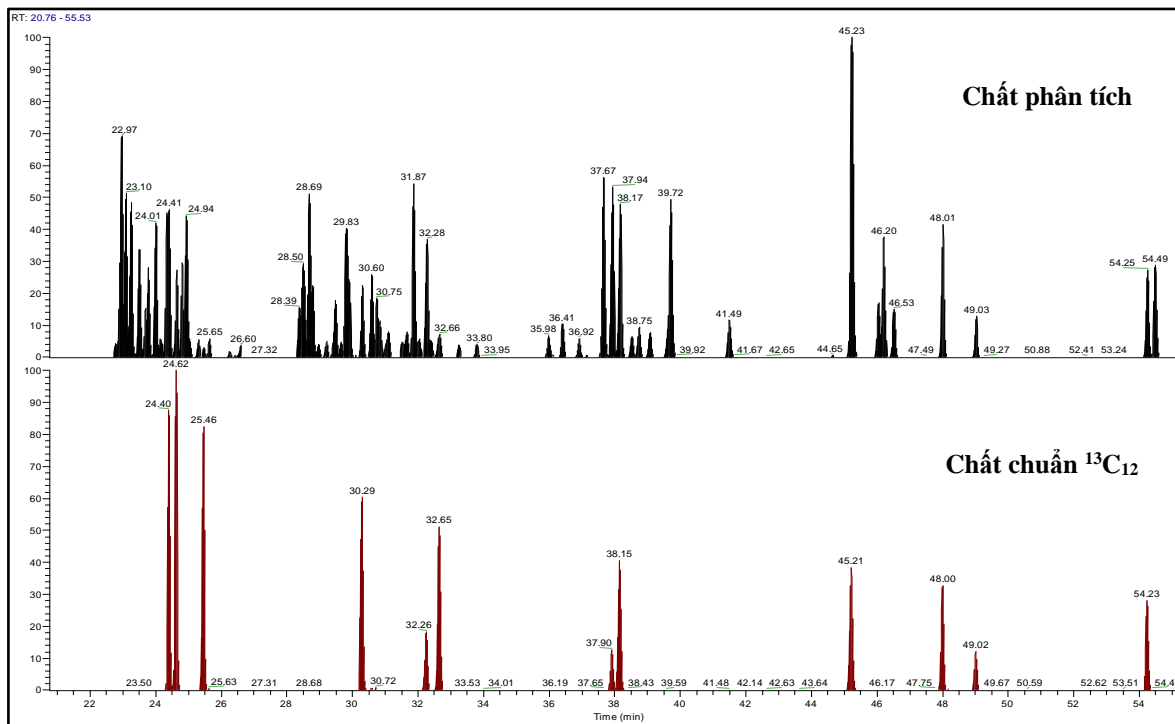


Hình PL5.2 Sắc đồ trích xuất ion của mẫu KXQ05-1

2. Mẫu khí thải

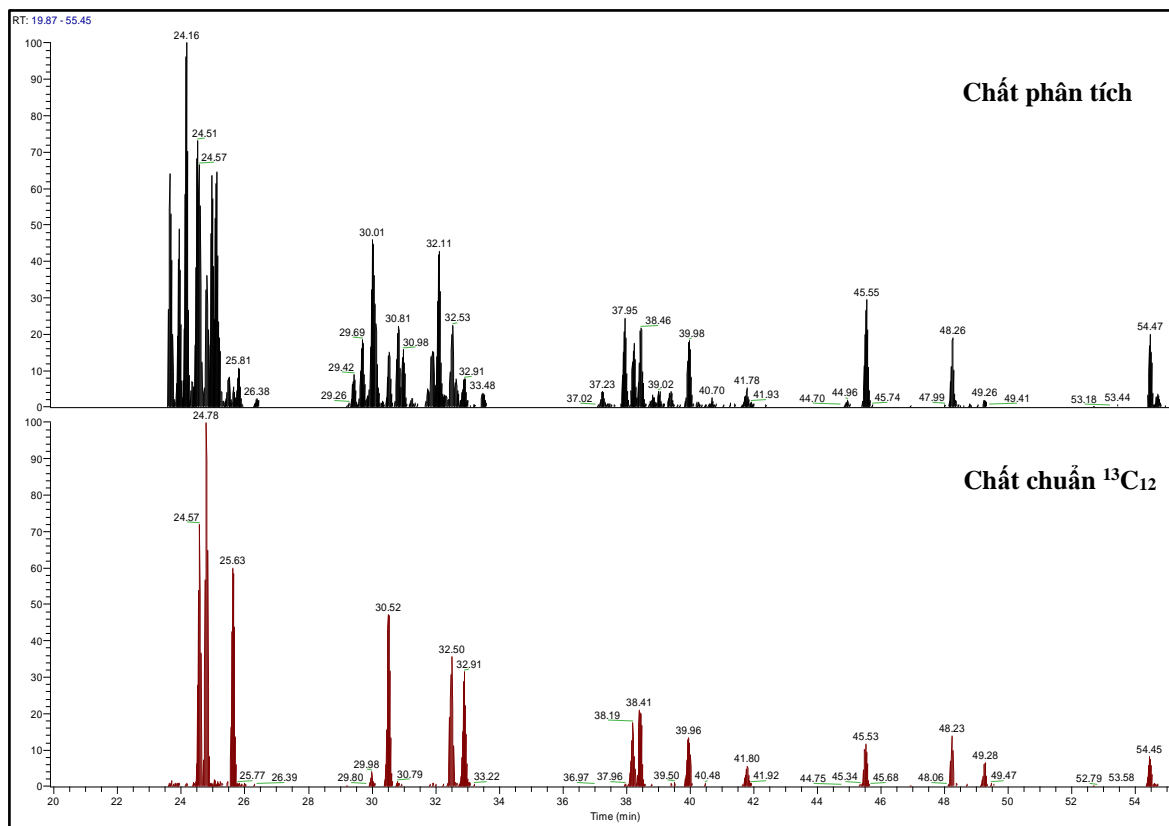


Hình PL5.3 Sắc đồ trích xuất ion của mẫu KT01-1

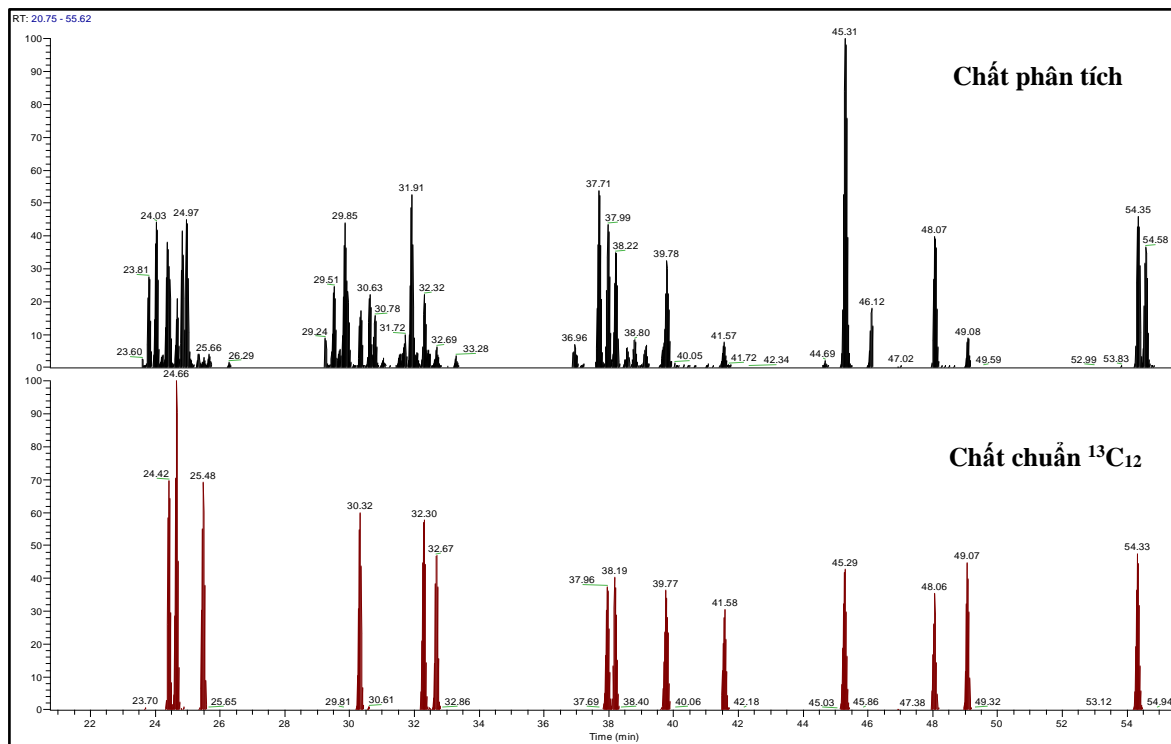


Hình PL5.4 Sắc đồ trích xuất ion của mẫu KT04-1

3. Mẫu trầm tích



Hình PL5.5 Sắc đồ trích xuất ion của mẫu TT01-1



Hình PL5.6 Sắc đồ trích xuất ion của mẫu TT04-1

Phụ lục 6. Hàm lượng PCDD/Fs trong các mẫu

Bảng PL6.1 Hàm lượng PCDD/Fs (pg/Nm³) trong các mẫu khí thải

Thông số	KT01-1	KT01-2	KT01-3	KT02-1	KT02-2	KT02-3	KT03-1	KT03-2	KT03-3	KT04-1	KT04-2	KT04-3
2,3,7,8-TCDD	16,8	10,7	15,9	11,2	13,7	15,8	39,3	34,4	40,8	10,6	7,16	17,1
1,2,3,7,8-PeCDD	103	75,1	123	52,1	63,2	62,5	209	182	181	65,2	50,3	83
1,2,3,4,7,8-HxCDD	69,9	52,1	81,3	27,7	27,2	29,0	914	799	895	44,1	34,9	42,4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	109	75,7	154	54,4	52,9	56,8	1338	1169	1652	69	51	60
1,2,3,7,8,9-HxCDD	98,5	64,5	107	39,4	38,5	41,2	849	742	974	62	43	52
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	966	754	815	356	391	356	6475	5660	7570	610	506	427
OCDD	952	748	1099	414	467	422	4546	3974	5047	600	502	404
2,3,7,8-TCDF	143	96,9	118	57,0	76,3	85,4	2797	2445	2991	90	65	131
1,2,3,7,8-PeCDF	212	152	143	69,2	92,7	92,0	305	266	430	134	102	179
2,3,4,7,8- PeCDF	349	244	208	100	134	133	226	198	272	220	164	236
1,2,3,4,7,8-HxCDF	444	326	215	94,5	106	107	2170	1897	2289	280	218	244
1,2,3,6,7,8-HxCDF	427	308	284	108	124	122	2092	1828	2258	270	206	232
1,2,3,7,8,9-HxCDF	143	90,8	113	30,6	34,8	34,5	8503	7433	7734	90,3	60,9	69,2
2,3,4,7,8,9-HxCDF	407	260	491	96,8	111	109	2991	2615	2318	257	174	181
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1710	1334	928	322	404	385	773	675	634	1078	894	742
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	218	160	122	36,3	45,6	43,4	5185	4533	3352	137	107	98
OCDF	872	689	496	149	167	152	20986	18344	23013	550	462	345
Tổng PCDD	2316	1780	2395	956	1053	984	14370	12561	16359	1461	1193	1086
Tổng PCDF	4925	3660	3119	1064	1295	1262	46028	40234	45292	3107	2454	2457
TEQ-WHO₂₀₀₅ PCDD/Fs	445	314	381	154	185	187	2622	2292	2551	281	210	291

Bảng PL6.2 Hàm lượng PCDD/Fs (fg/m³) trong các mẫu không khí xung quanh

Thông số	KXQ01-1	KXQ01-2	KXQ01-3	KXQ02-1	KXQ02-2	KXQ02-3	KXQ03-1	KXQ03-2	KXQ03-3
2,3,7,8-TCDD	18,0	12,4	20,0	6,8	2,3	8,8	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeCDD	12,1	6,6	14,4	82,4	72,9	84,4	8,73	6,42	12,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	53,6	46,7	53,5	42,8	35,9	44,8	5,85	3,65	9,07
1,2,3,6,7,8-HxCDD	123,0	113,6	119,0	103,0	92,1	105,0	10,6	8,24	14,0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	107	98,6	104	81,8	72,3	83,9	6,65	4,42	9,89
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	75,7	68,0	74,4	955	886	957	78,7	74,0	84,6
OCDD	1008	967	954	13785	12852	13790	150	143	158
2,3,7,8-TCDF	93,7	85,3	91,3	52,6	45,1	54,6	9,03	6,72	12,4
1,2,3,7,8-PeCDF	146	135	140	120	108	122	23,6	20,8	27,5
2,3,4,7,8- PeCDF	261	247	249	208	190	210	36,0	32,7	40,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	199	187	191	239	219	241	60,5	56,4	65,7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	211	198	202	231	212	233	58,7	54,7	63,9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	271	257	259	263	242	265	52,2	48,4	57,2
2,3,4,7,8,9-HxCDF	82,5	74,5	80,8	71,1	62,3	73,1	16,1	13,6	19,7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	58,0	50,9	57,7	1085	1008	1087	261	250	274
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	101	92,5	98,4	124	111	126	37,1	33,8	41,5
OCDF	34,2	28,0	35,3	146	132	148	243	233	255
Tổng PCDD	1398	1313	1340	15056	14014	15074	260	239	288
Tổng PCDF	1457	1355	1405	2540	2329	2560	798	750	857
Tổng PCDD/Fs	2856	2669	2744	17596	16343	17634	1058	989	1145
TEQ-WHO₂₀₀₅ PCDD/Fs	230	206	226	289	257	296	46,1	40,2	54,3

Bảng PL6.3 Hàm lượng PCDD/Fs (fg/m³) trong các mẫu không khí xung quanh (tiếp)

Thông số	KXQ04-1	KXQ04-2	KXQ04-3	KXQ05-1	KXQ05-2	KXQ05-3
2,3,7,8-TCDD	42,9	41,0	44,6	15,1	11,4	13,4
1,2,3,7,8-PeCDD	65,4	61,3	66,3	67,4	61,3	70,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	23,1	23,0	25,4	31,0	26,6	30,6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	48,2	45,7	49,6	62,6	56,8	64,8
1,2,3,7,8,9-HxCDD	35,9	34,6	37,7	46,3	41,2	47,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	300	274	294	415	393	446
OCDD	753	685	732	610	580	658
2,3,7,8-TCDF	750	682	729	384	364	413
1,2,3,7,8-PeCDF	1010	918	981	482	457	519
2,3,4,7,8- PeCDF	202	186	199	175	164	187
1,2,3,4,7,8-HxCDF	681	620	663	447	423	481
1,2,3,6,7,8-HxCDF	302	276	295	236	223	253
1,2,3,7,8,9-HxCDF	215	197	211	161	150	171
2,3,4,7,8,9-HxCDF	191	175	188	86.1	79.2	90.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1992	1810	1933	489	464	527
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	515	470	502	53.2	47.8	54.6
OCDF	4490	4077	4352	165	155	176
Tổng PCDD	1268	1165	1249	1247	1170	1330
Tổng PCDF	10348	9412	10053	2679	2528	2871
Tổng PCDD/Fs	11616	10577	11302	3926	3697	4200
TEQ-WHO₂₀₀₅ PCDD/Fs	453	418	449	305	281	320

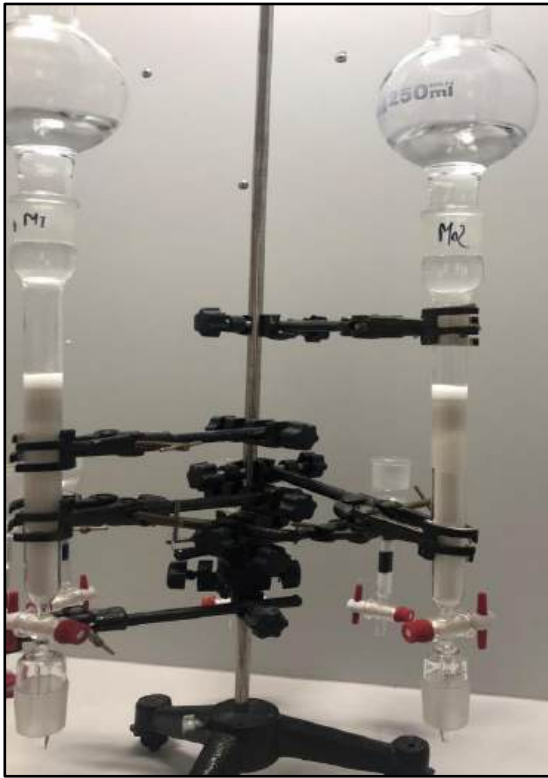
Bảng PL6.4 Hàm lượng PCDD/Fs (pg/g) trong các mẫu trầm tích

Thông số	TT01-1	TT01-2	TT01-3	TT02-1	TT02-2	TT02-3	TT03-1	TT03-2	TT03-3
2,3,7,8-TCDD	1,45	1,70	1,43	0,076	0,081	0,078	0,244	0,266	0,282
1,2,3,7,8-PeCDD	26,1	30,5	25,7	0,232	0,300	0,271	0,700	0,707	0,732
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7,92	9,24	7,80	0,885	1,115	0,977	0,402	0,371	0,539
1,2,3,6,7,8-HxCDD	9,00	10,5	8,86	1,06	1,20	1,27	0,190	0,200	0,208
1,2,3,7,8,9-HxCDD	9,99	11,7	9,84	1,99	2,11	2,01	0,472	0,466	0,555
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	43,4	50,6	42,7	6,16	7,09	6,58	3,09	3,13	3,45
OCDD	139	162	137	132	140	138	20,2	17,4	25,5
2,3,7,8-TCDF	12,0	14,0	11,8	4,27	5,48	4,95	0,369	0,365	0,602
1,2,3,7,8-PeCDF	42,7	49,8	42,0	19,9	22,3	21,3	1,36	1,35	1,41
2,3,4,7,8- PeCDF	50,2	58,5	49,4	17,9	18,5	17,6	0,923	0,804	1,28
1,2,3,4,7,8-HxCDF	28,5	33,3	28,1	8,01	9,38	8,90	0,375	0,345	0,441
1,2,3,6,7,8-HxCDF	35,3	41,1	34,7	12,8	13,5	13,4	0,828	0,840	0,958
1,2,3,7,8,9-HxCDF	27,0	31,5	26,6	6,76	7,08	6,95	0,193	0,165	0,264
2,3,4,7,8,9-HxCDF	46,1	53,8	45,4	13,1	15,7	16,0	1,18	0,907	1,31
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	146	171	144	29,6	33,7	31,8	2,50	2,48	2,75
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	10,9	12,7	10,7	3,48	3,82	3,75	0,742	0,694	0,881
OCDF	32,3	31,5	26,6	31,7	36,6	35,3	5,68	5,01	6,34
Tổng PCDD	237	276	233	142	152	149	25,3	22,6	31,2
Tổng PCDF	431	497	419	147	166	160	14,1	13,0	16,2
PCDD/Fs	668	773	652	290	318	309	39,5	35,5	47,5
TEQ-WHO₂₀₀₅ PCDD/Fs	63,5	74,1	62,6	11,6	12,6	12,2	1,73	1,69	2,01

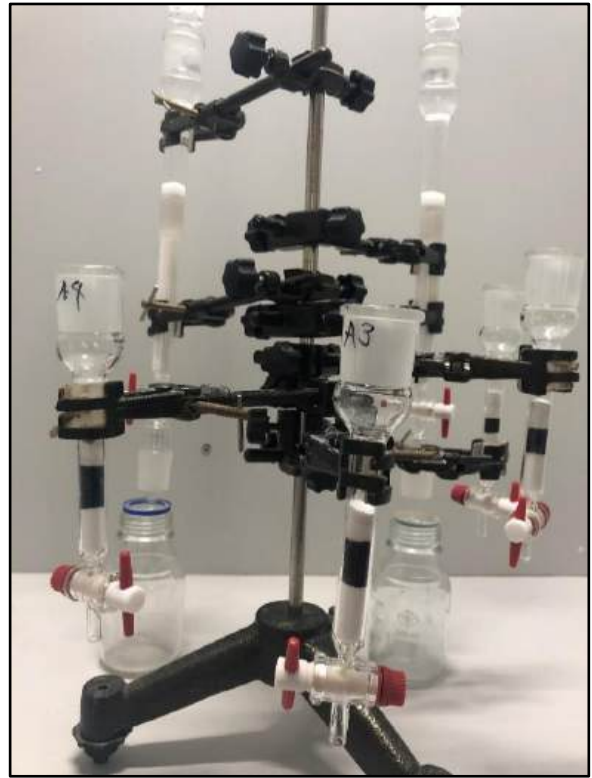
Bảng PL6.5 Hàm lượng PCDD/Fs (pg/g) trong các mẫu trầm tích (tiếp)

Thông số	TT04-1	TT04-2	TT04-3	TT05-1	TT05-2	TT05-3
2,3,7,8-TCDD	0,386	0,367	0,367	0,085	0,066	0,098
1,2,3,7,8-PeCDD	1,62	1,67	1,69	0,209	0,286	0,358
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,21	0,977	1,14	0,246	0,257	0,286
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,29	2,05	2,13	0,058	0,054	0,070
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,471	0,460	0,520	0,265	0,241	0,404
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	13,8	12,9	13,1	0,588	0,641	0,655
OCDD	24,1	26,0	28,6	1,68	1,74	2,20
2,3,7,8-TCDF	2,50	2,35	2,12	0,325	0,353	0,387
1,2,3,7,8-PeCDF	4,16	3,84	3,78	0,198	0,192	0,236
2,3,4,7,8- PeCDF	5,06	4,94	5,17	0,435	0,457	0,646
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8,43	8,01	7,79	0,272	0,279	0,338
1,2,3,6,7,8-HxCDF	6,85	6,36	6,58	0,460	0,634	0,648
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,74	1,62	1,69	0,375	0,195	0,439
2,3,4,7,8,9-HxCDF	8,32	8,02	8,07	0,490	0,606	0,669
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	38,5	32,8	33,2	0,550	0,496	0,844
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3,11	2,86	2,97	0,162	0,138	0,179
OCDF	17,9	18,5	17,4	1,27	0,797	1,46
Tổng PCDD	43,9	44,5	47,6	3,13	3,29	4,07
Tổng PCDF	96,5	89,3	88,8	4,53	4,15	5,85
PCDD/Fs	140	134	136	7,67	7,43	9,92
TEQ-WHO₂₀₀₅ PCDD/Fs	7,40	7,12	7,23	0,693	0,770	1,00

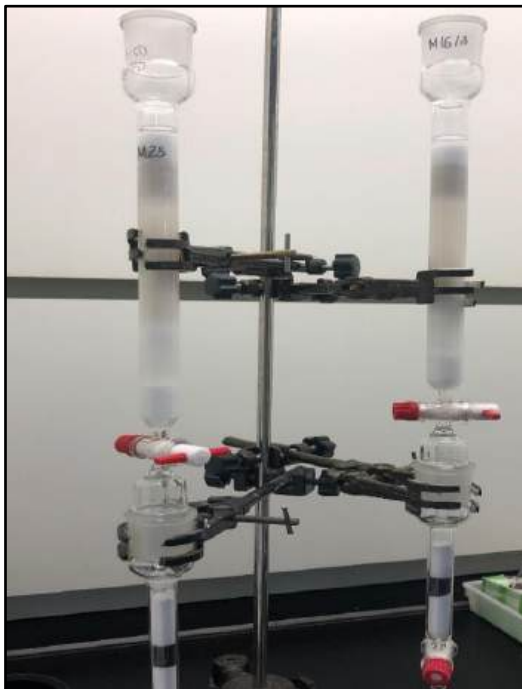
Phụ lục 7: Hệ cột làm sạch mẫu tự chế



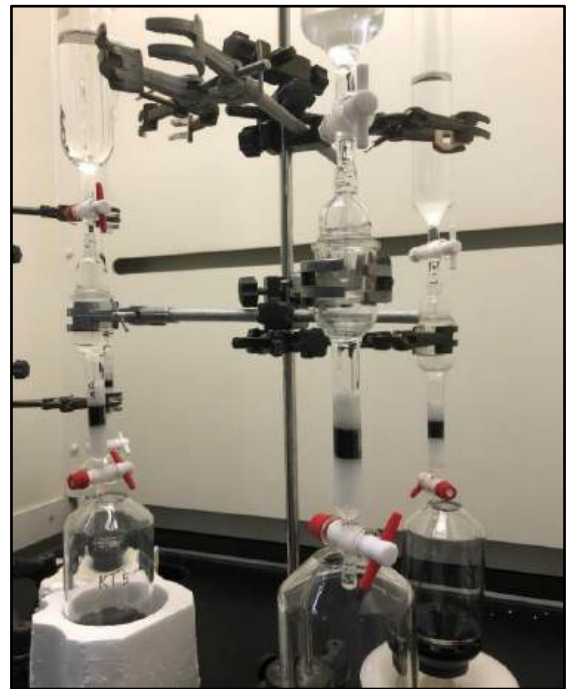
Cột silica gel đa lớp



Cột than hoạt tính



Ghép nối 2 cột làm sạch



Rửa giải cột than hoạt tính