

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**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9 44 01 18

Hà Nội - 2025

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

Người hướng dẫn 1: PGS.TS. Từ Bình Minh – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn 2: TS. Vũ Đức Nam – Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm KH&CN VN

Phản biện 1: PGS.TS. Tạ Thị Thảo

Phản biện 2: TS. Nguyễn Hùng Minh

Phản biện 3: PGS.TS. Trịnh Thị Thắm

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 9 giờ 00, ngày 15 tháng 05 năm 2025

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

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, *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*, số 105 (2), trang 355–371, thuộc danh mục SCIE; IF-2.3.
2. Mai Thi Hong Hang, **Nguyen Thi Xuyen**, Nguyen Xuan Hung, Le Minh Thuy, Nguyen Phuc Anh, Tu Binh Minh, Vu Duc Nam (2025), "Method development for the simultaneous determination of 2378-substituted PCDD/FS and non-2378-substituted TCDD in ash sample", *Vietnam Journal of Chemistry*, số 63, trang 276-284, thuộc danh mục Scopus.
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, *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*, chấp nhận đăng ngày 14/10/2024, thuộc danh mục Scopus.
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, *Validation of sample preparation for analysis of Dioxins/Furans: Application for flue gas and fly ash samples collected from waste-to-energy plants*, Kỹ 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, *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.

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 tác động nguy hại của chúng đến môi trường và thực phẩm. Trong những năm gần đây, việc kiểm soát các cơ sở sản xuất nhỏ lẻ, tiểu thủ công nghiệp, lạc hậu chưa được quan tâm tại Việt Nam, bởi tính phức tạp trong hoạt động sản xuất của các mô hình này, điển hình phải kể đến các cơ sở sản xuất thuộc làng nghề của Việt Nam. Ô nhiễm môi trường làng nghề đã được nêu ra trong nhiều báo cáo nghiên cứu trước đây, tuy nhiên vấn đề ô nhiễm dioxin do phát thải từ hoạt động sản xuất của làng nghề truyền thống thì chưa có nghiên cứu bài bản nào được thực hiện. Do vậy, luận án tập trung vào phân tích PCDD/Fs tại môi trường làng nghề vừa có tính mới, tính khả thi trong công bố quốc tế vừa có ý nghĩa thực tế cao, 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 các chỉ tiêu PCDD/Fs trong các mẫu môi trường tại Việt Nam khá cao so với các chỉ tiêu chất hữu cơ khó phân hủy khác, do quy trình phân tích phức tạp, tốn nhiều thời gian và các chi phí cho các loại hóa chất, chất chuẩn, dung môi tinh khiết và thiết bị phân tích cao. Các loại cột làm sạch tự động và bán tự động được ứng dụng trong một số nghiên cứu trước đây có ưu điểm tiết kiệm thời gian và sức lao động tuy nhiên một vấn đề đặt ra là chi phí cao và tính chủ động bị hạn chế do các loại cột này thường không có sẵn và phải mất 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 tối ưu 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).

- Áp dụng quy trình đã tối ưu và xác nhận giá trị sử dụng 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.
- Từ số liệu phân tích được, 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.

1. Đối tượng nghiên cứu và nội dung của đề tài

Đối tượng nghiên cứu là: 17 đồng loại độc PCDD/Fs trong một số nền mẫu môi trường (khí thải, không khí xung quanh, trầm tích) thu thập tại làng nghề ở Bắc Ninh.

Nội dung luận án bao gồm:

- 1.1. Nghiên cứu tối ưu quy trình phân tích PCDD/Fs trong các mẫu môi trường
- 1.2. Xác nhận giá trị sử dụng phương pháp phân tích PCDD/Fs trong các nền mẫu khí thải, không khí xung quanh, trầm tích
- 1.3. Ứng dụng quy trình đã xác nhận giá trị sử dụng vào phân tích PCDD/Fs trong các nền mẫu môi trường thu thập tại một số làng nghề ở Bắc Ninh;
- 1.4. Bước đầu đánh giá mức độ phát thải và bước đầu đánh giá rủi ro đối với sức khỏe người dân sinh sống tại các khu vực liên quan.

2. Những đóng góp mới của luận án

- 2.1. Là nghiên cứu đầu tiên xây dựng và hoàn thiện hệ cột làm sạch tự chế nhằm phân tích các hợp chất PCDD/Fs trong nền mẫu môi trường với hiệu quả cao, giảm chi phí và tăng tính chủ động so với các phương pháp trước đây.
- 2.2. 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 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.

2.3. Nghiên cứu bước đầu đánh giá phát thải PCDD/Fs trong khí thải và rủi ro sức khỏe do phơi nhiễm qua không khí tại các làng nghề, là cơ sở cho các nghiên cứu chuyên sâu và đề xuất giải pháp bảo vệ môi trường, sức khỏe cộng đồng.

II. NỘI DUNG LUẬN ÁN

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Phân tổng quan tài liệu tập hợp các nghiên cứu trước đây về các vấn đề:

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

1.1.1. *Cấu trúc, phân loại, tên gọi*

1.1.2. *Tính chất vật lý, hóa học*

1.1.3. *Độc tính của PCDD/Fs*

1.1.4. *Sự tồn tại và chuyển hóa trong môi trường*

1.1.5. *Các hoạt động chính phát sinh PCDD/Fs*

1.1.6. *Các cơ chế hình thành PCDD/Fs*

1.2. Tổng quan chung về các phương pháp phân tích Dioxin trong nền mẫu môi trường

1.2.1. *Xử lý mẫu*

1.2.2. *Phương pháp phân tích sắc ký khí*

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*

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

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*

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

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. 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.

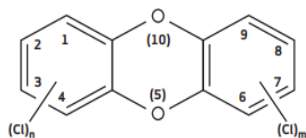
Từ những thực tiễn nêu trên, mục tiêu chính của luận án là phát triển và tối ưu hóa quy trình xử lý mẫu trên cơ sở của các quy trình phân tích chuẩn và ứng dụng quy trình tối ưu phân tích các mẫu môi trường tại một số làng nghề. Luận án kế thừa phương pháp chiết Soxhlet truyền thống và nguyên tắc làm sạch mẫu, đồng thời cải tiến quy trình qua khảo sát hiệu quả của phương pháp chiết gia tốc dung môi và xây dựng hệ cột làm sạch tự chế dựa trên tiêu chí tiết kiệm chi phí, đảm bảo hiệu quả phân tích mẫu đồng thời tăng tính chủ động trong phân tích. Ngoài ra, luận án cũng sẽ áp dụng quy trình phân tích đã tối ưu vào phân tích các đồng loại PCDD/Fs trong một số nền mẫu môi trường thu thập tại các làng nghề ở Bắc Ninh góp phần bổ sung cơ sở dữ liệu về ô nhiễm các chất hữu cơ khó phân hủy tại khu vực này, từ đó đưa ra những đánh giá ban đầu về mức độ phát thải và rủi ro đối với sức khỏe con người.

CHƯƠNG II. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

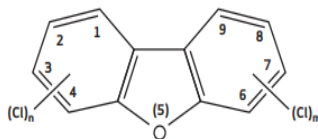
2.1. Đối tượng nghiên cứu

Luận án này nghiên cứu xây dựng và tối ưu quy trình phân tích 17 đồng loại PCDD/Fs độc (Cl nằm ở các vị trí 2,3,4,8) 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.



PCDD



PCDF

Hình 2.1. Cấu tạo chung của các hợp chất PCDD/Fs

2.2. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

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

Trong phạm vi luận án này, 15 mẫu không không khí xung quanh và 15 mẫu trầm tích được thu thập tại 5 làng nghề tại tỉnh Bắc Ninh: làng nghề tái chế giấy, làng nghề tái chế thép, làng nghề tái chế nhôm và hai làng nghề đúc đồng (các mẫu lấy tại 3 địa điểm khác nhau của một làng nghề). Đồng thời, 12 mẫu khí thải đã được thu thập tại 4 lò đốt rác (trong đó có 2 lò đốt rác sinh hoạt KT01, KT02 và 2 lò đốt rác thải công nghiệp KT03, KT04 trên địa bàn tỉnh Bắc Ninh).

2.4. Phương pháp nghiên cứu

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

Các hợp chất PCDD/Fs được phân tích trên thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ phân giải cao HRGC-HRMS: DFS của hãng Thermo Scientific, Mỹ. Các hợp chất PCDD/Fs được định tính dựa trên thời gian lưu và mảnh phổ của các ion đặc trưng và được định lượng dựa trên đường chuẩn xây dựng theo phương pháp pha loãng đồng vị và phương pháp nội chuẩn. Các kết quả phân tích được tính toán, xử lý bởi phần mềm chuyên dụng TargetQuan 3.0.

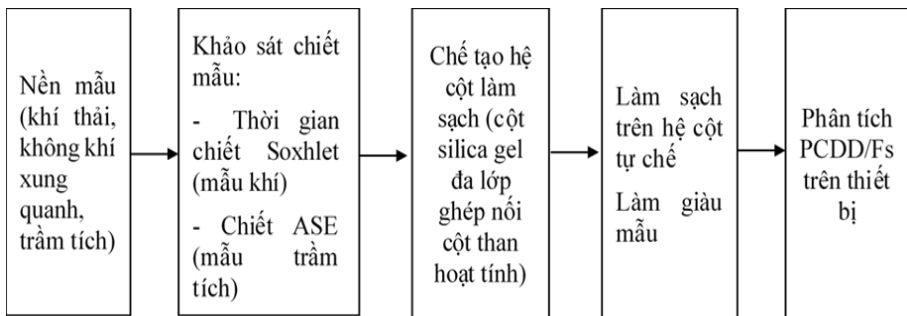
Bảng 2.1. Điều kiện phân tích PCDD/Fs trên thiết bị HRGC-HRMS

TT	Điều kiện	Thông số
Sắc ký khí		
1	Cột tách	TG-Dioxin (60 m×0,25 mm×0,25 μm)

2	Chế độ bơm	Không chia dòng			
3	Thể tích bơm	2 μ L			
4	Thời gian bơm	1 phút			
5	Nhiệt độ injector	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			
15	Mảnh m/z quan sát				
	Chất	Ion định lượng			
		m/z1	Loại	m/z2	Loại
	2,3,7,8-TCDD	319,8965	M	321,8936	M+2
	2,3,7,8-TCDF	303,9016	M	305,8987	M+2
	1,2,3,7,8-PeCDD	355,8546	M+2	355,8546	M+2
	1,2,3,7,8-PeCDF	339,8597	M+2	341,8568	M+4
	2,3,4,7,8-PeCDF	339,8597	M+2	341,8568	M+4
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	389,8157	M+2	391,8127	M+4
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	389,8157	M+2	391,8127	M+4
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	389,8157	M+2	391,8127	M+4
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	373,8207	M+2	375,8178	M+4
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	373,8207	M+2	375,8178	M+4
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	373,8207	M+2	375,8178	M+4
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	373,8207	M+2	375,8178	M+4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	423,7767	M+2	425,7737	M+4	

1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	407,7818	M+2	409,7788	M+4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	407,7818	M+2	409,7788	M+4
OCDD	457,7377	M+2	459,7348	M+4
OCDF	441,7428	M+2	443,7398	M+4
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	331,9368	M	333,9339	M+2
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	315,9419	M	317,9389	M+2
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	367,8949	M+2	367,8949	M+2
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	351,9000	M+2	353,8970	M+4
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	351,9000	M+2	353,8970	M+4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	401,8559	M+2	403,8530	M+4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	401,8559	M+2	403,8530	M+4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	385,8610	M+2	387,8580	M+4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	385,8610	M+2	387,8580	M+4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	385,8610	M+2	387,8580	M+4
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	385,8610	M+2	387,8580	M+4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	435,8169	M+2	437,8140	M+4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	419,8220	M+2	421,8191	M+4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	419,8220	M+2	421,8191	M+4
¹³ C ₁₂ -OCDD	469,7780	M+2	471,7750	M+4
³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-TCDD	327,8847	M	-	-
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	331,9368	M	333,9339	M+2
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	401,8559	M+2	403,8530	M+4

2.4.2. Nghiên cứu quy trình xử lý mẫu



Hình 2.2. Các bước tối ưu quy trình xử lý mẫu

❖ Nghiên cứu tối ưu quá trình chiết mẫu

- Khảo sát thời gian chiết mẫu Soxhlet đối với mẫu khí

Khảo sát thời gian chiết mẫu 10 giờ, 12 giờ, 16 giờ, 18 giờ và 20 giờ với nền mẫu trắng thêm chất chuẩn đồng hành bằng phương pháp chiết Soxhlet bằng 300 ml hỗn hợp hexane: DCM (4:1).

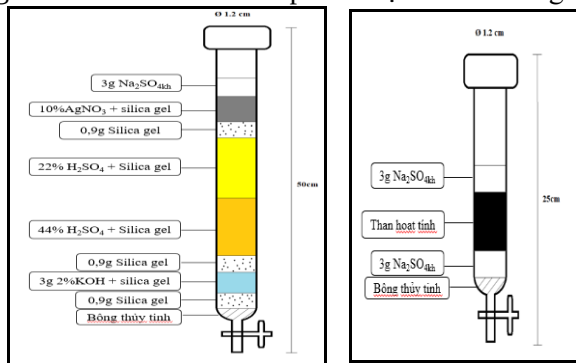
- Khảo sát phương pháp chiết đối với mẫu trầm tích

Bảng 2.2 Điều kiện chiết mẫu trầm tích bằng phương pháp chiết Soxhlet và ASE

Điều kiện	Chiết Soxhlet	Chiết ASE
Dung môi	300 mL hỗn hợp Hex:DCM (4:1, v/v)	Toluen, 30 mL
Thời gian chiết	16-24h	17 phút với 1 vòng chiết (gia nhiệt 5 phút, giữ 10 phút)
Nhiệt độ	<111 °C	150 °C
Áp suất	Không khí	1500 psi

❖ Nghiên cứu tối ưu hệ cột làm sạch mẫu môi trường

Hệ làm sạch mẫu thủ công được phát triển trên cơ sở hệ làm sạch của hãng Supelco, Mỹ bao gồm cột silica gel đa lớp ghép nối cột than hoạt tính với các thông số kích thước và thành phần được đưa ra trong hình 2.3.

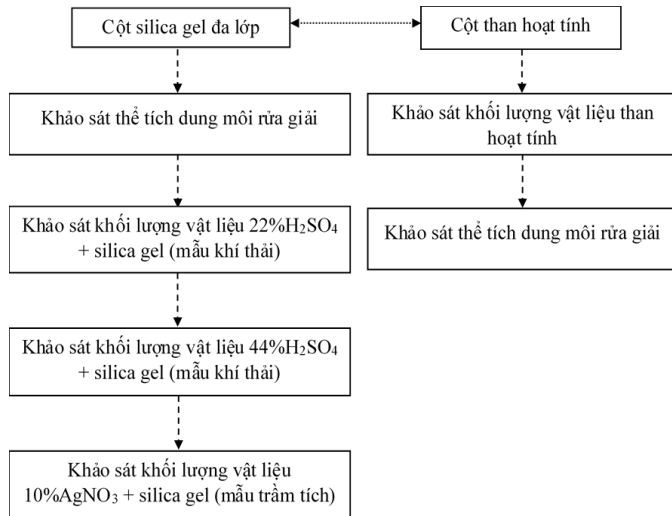


Cột silica gel đa lớp

Cột than hoạt tính

Hình 2.3. Cấu tạo hệ làm sạch tự chế

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



Hình 2.4. Sơ đồ các thí nghiệm khảo sát tối ưu hệ cột làm sạch tự chế

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 (MDL), giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp, độ đúng, 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 và trầm tích theo tiêu chí của AOAC.

2.4.4. Nghiên cứu xác định PCDD/Fs trong các nền mẫu thu thập

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

Hàm lượng tổng độ độc tương đương (TEQ) của PCDD/Fs trong các nền mẫu khí thải, không khí xung quanh và trầm tích được tính toán dựa trên nồng độ của các đồng loại PCDD/Fs và hệ số độc tương đương (TEF) tương ứng của đồng loại đó do Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) ban hành

năm 2005.

$$TEQ = \sum C_i \times TEQ_i \quad (2.1)$$

Nồng độ các đồng loại không định lượng được được gán giá trị bằng 0 khi tính toán TEQ.

❖ Ước lượng 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 tính toán thông qua các thông số quan trọng là hàm lượng PCDD/Fs C_{kt} ($\mu\text{gTEQ}/\text{Nm}^3$) cũng như các thông số lưu lượng khí thải F (Nm^3/h), mức công suất C (tấn/h), thời gian vận hành trung bình T (h/năm):

$$EF (\mu\text{gTEQ}/\text{tấn}) = \frac{C_{kt} \times F}{C \times 10^6} \quad (2.2)$$

$$EA (\text{gTEQ}/\text{năm}) = \frac{EF \times C \times T}{10^6} \quad (2.3)$$

❖ Bước đầu rủi ro phơi nhiễm PCDD/Fs từ mẫu không khí xung quanh

Trong nghiên cứu này, rủi ro của PCDD/Fs đối với sức khỏe con người được xem xét thông qua con đường hít phải PCDD/Fs từ các mẫu không khí xung quanh. Liều hít phải hàng ngày đối với trẻ em và

người lớn $DID (\text{pgTEQ}/\text{kg}/\text{ngày}) = \frac{C \times IR \times ET}{BW}$ phụ thuộc vào C là tổng

nồng độ $TEQ_{WHO2005}$ trong không khí xung quanh ($\text{pg TEQ}/\text{m}^3$), IR là tốc độ hít phải hàng giờ đối với người lớn và trẻ em (lần lượt là $0,83 \text{ m}^3/\text{h}$ và $0,4 \text{ m}^3/\text{h}$); ET là thời gian tiếp xúc (24 giờ) và BW là cân nặng trung bình của người lớn (70kg) và trẻ em (15kg).

Ngoài ra, rủi ro ung thư do hít phải trong suốt cuộc đời (trung bình 70 năm) đối với cư dân của khu vực nghiên cứu được ước tính bằng cách sử dụng hệ số phơi nhiễm mãn tính (CE) và hệ số độ dốc (SF) bằng phương

trình: Rủi ro ung thư (CR) = CE×SF.

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 $^{13}\text{C}_{12}$ 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 phân 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. THẢO LUẬN KẾT QUẢ

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

Thời gian lưu của các đồng loại PCDD/Fs tăng khi tăng mức độ clo hóa trong phân tử. 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%.

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

STT	Chất	TG lưu (phút)	Tỷ lệ tín hiệu/nhiều	Tỷ lệ 2 mảnh ion
1	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD	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

STT	Chất	TG lưu (phút)	Tỷ lệ tín hiệu/nhiều	Tỷ lệ 2 mảnh ion
6	1,2,3,7,8-PeCDF	30,04	46	1,45
7	¹³ 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 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 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 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 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 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 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 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 C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	40,69	151	1,30
24	1,2,3,7,8,9-HxCDF	41,44	45	1,35
25	¹³ 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 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 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 C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	48,22	151	0,47
32	OCDD	53,47	42	0,89
33	¹³ C ₁₂ -OCDD	53,45	211	0,90
34	OCDF	53,69	19	0,91

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

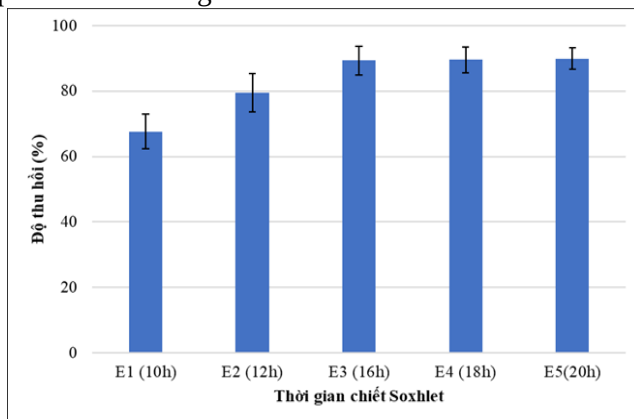
Các đường chuẩn đều có độ tuyến tính cao ($R^2 > 0,999$) cho thấy có mối quan hệ tuyến tính giữa tín hiệu đo và nồng độ chất trong khoảng nồng độ

khảo sát. Các giá trị LOD của các cấu tử trên thiết bị HRGC-HRMS dao động từ 0,035 - 0,577 pg/ μ L, tương ứng với giá trị LOQ của thiết bị khoảng từ 0,107 - 1,75 pg/ μ L.

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

3.2.1. Kết quả tối ưu quá trình chiết mẫu

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



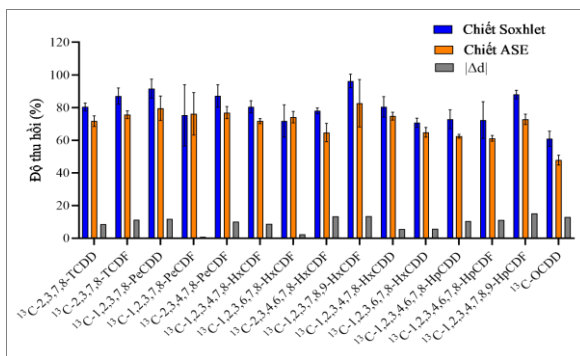
Hình 3.1 Độ thu hồi trung bình các chất chuẩn đồng hành tương ứng thời gian chiết Soxhlet khác nhau

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 giá trị độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn đồng hành đạt 89,4%, độ lệch chuẩn 4,4%.

❖ Khảo sát phương pháp chiết mẫu trầm tích

Phương pháp chiết ASE có ưu điểm hơn so với chiết Soxhlet là giúp giảm đáng kể lượng dung môi sử dụng và giảm thời gian chiết mẫu đồng thời các giá trị độ thu hồi của chất chuẩn đồng vị PCDD/Fs thu được đều nằm trong khoảng tham khảo của phương pháp tiêu chuẩn US EPA 1613 và EN 1948-2. 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 dung môi toluene.

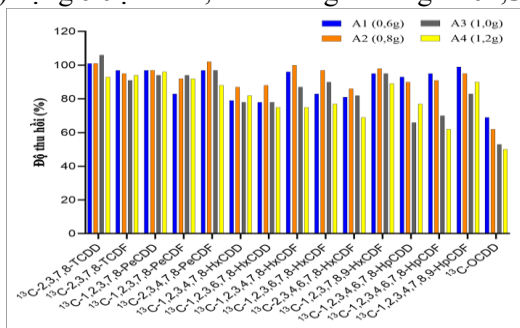


Hình 3.2 Độ thu hồi chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ trong mẫu trầm tích với hai phương pháp chiết Soxhlet và ASE ($n=3$)

3.2.2 Kết quả tối ưu hệ cột làm sạch mẫu

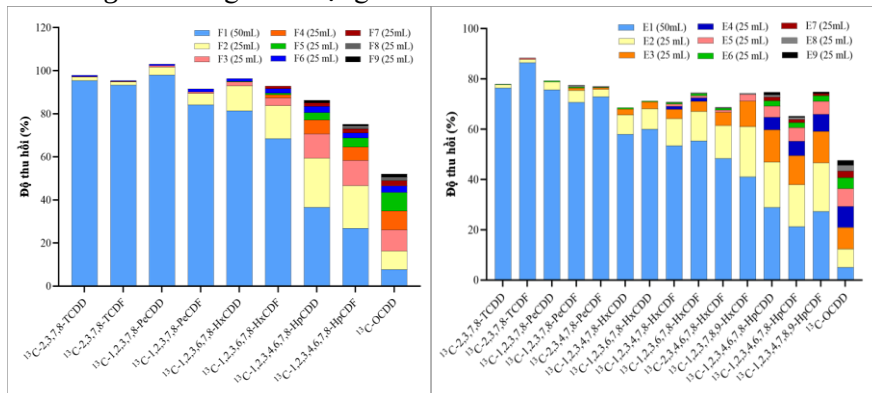
❖ Kết quả các thí nghiệm tối ưu hóa cột than hoạt tính

Khảo sát khối lượng vật liệu than hoạt tính: Khảo sát các khối lượng vật liệu than hoạt tính với 4 cột nhồi lần lượt là 0,6g; 0,8g; 1,0g và 1,2g. Độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành thu được ở cột A2 (tương đương 0,8g than hoạt tính) đạt giá trị tối ưu, nằm trong khoảng từ 62,5 - 103%.



Hình 3.3 So sánh độ thu hồi các chất chuẩn đồng hành khảo sát khối lượng cột than hoạt tính

Kết quả khảo sát thể tích dung môi rửa giải cột than hoạt tính: Khảo sát 9 phân đoạn rửa giải trên cột than hoạt tính bằng dung môi toluene. Kết quả thu được từ hai phương pháp tiêu chuẩn US EPA M1613 và M23 đều tương tự nhau do độ thu hồi tối ưu của các chất chuẩn đồng hành khi thể tích dung môi rửa giải sử dụng là 150 mL.

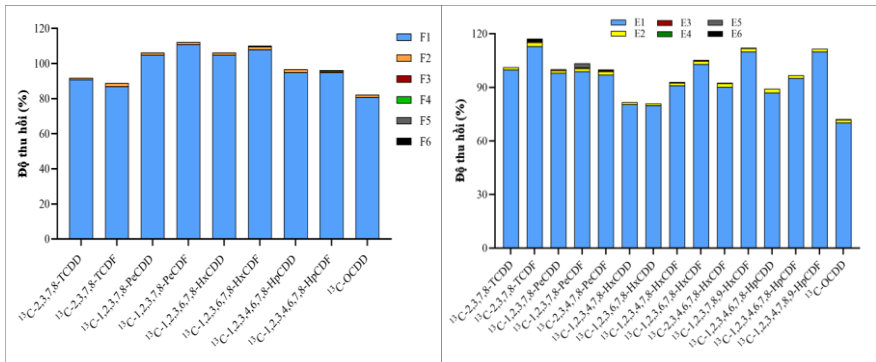


Hình 3.4 So sánh độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ M23 và M1613 các phân đoạn rửa giải cột than hoạt tính

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.

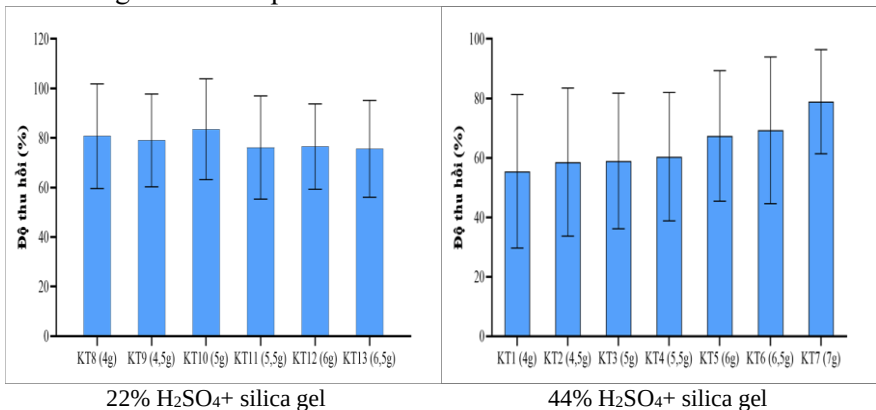
❖ **Kết quả các thí nghiệm tối ưu hóa cột silica gel đa lớp**

Kết quả khảo sát thể tích dung môi rửa giải cột silica gel đa lớp: Dung môi sử dụng cho quá trình rửa giải các hợp chất PCDD/Fs ra khỏi cột silica gel đa lớp là hỗn hợp hexane:dichloromethane (95:5, v/v) với thể tích tối ưu là 50 mL do các chất chuẩn đồng hành được rửa giải gần như hoàn toàn, với hiệu suất nằm trong khoảng 81% đến 111% (M23) và từ 70,3% đến 110% (M1613).



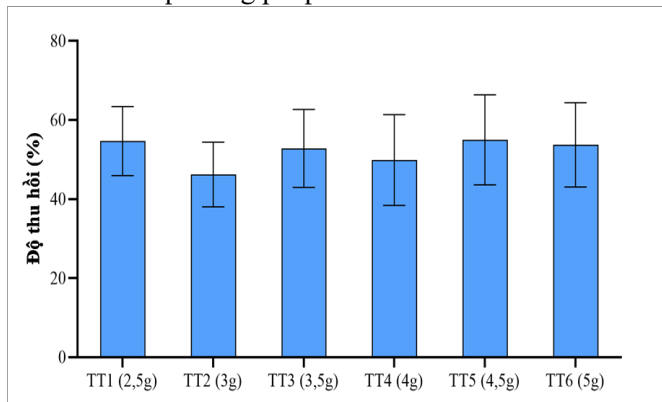
Hình 3.5 Độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ M23 và M1613 qua 6 phân đoạn rửa giải cột silica gel đa lớp

Kết quả khảo sát khối lượng H_2SO_4 +silica gel: Khi khối lượng 22% H_2SO_4 +Silica gel là 7g, độ thu hồi các chất chuẩn đồng hành nằm trong khoảng cho phép của phương pháp tiêu chuẩn EN 1948-2, đảm bảo yêu cầu phân tích. Khi khối lượng vật liệu 44% H_2SO_4 +Silica gel là 5g, giá trị độ thu hồi trung bình thu được của các chất chuẩn đồng hành 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 3.6 Giá trị độ thu hồi trung bình của các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ thêm vào các mẫu khí thải khảo sát khối lượng H_2SO_4 +Silica gel

Kết quả khảo sát khối lượng AgNO_3 +silica gel: Đối với mẫu trầm tích làm sạch trên cột 2,5g vật liệu 10% AgNO_3 +Silica gel, độ thu hồi các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ là tối ưu và đảm bảo các giá trị thu hồi này đều nằm trong khoảng tham khảo của phương pháp tiêu chuẩn US EPA 1613.



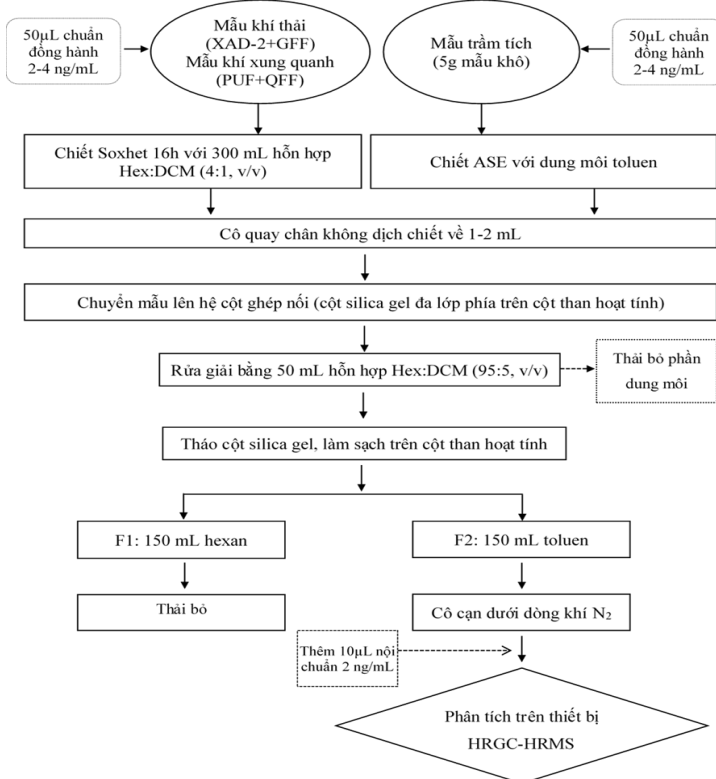
Hình 3.7 So sánh độ thu hồi trung bình các chất chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ thêm vào mẫu trầm tích khảo sát khối lượng 10% AgNO_3 +Silica gel

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 50mL hỗn hợp dung môi hexane:DCM (95:5).

❖ **Kết quả đánh giá hiệu quả làm sạch của hệ cột tự chế**

So sánh kết quả phân tích hai mẫu khí thải và hai mẫu trầm tích sử dụng hai hệ cột làm sạch: hệ cột Supelco và hệ cột tự chế. Kết quả so sánh bằng kiểm định Wilcoxon cho thấy hiệu quả làm sạch của hệ cột làm sạch là tương đương nhau đối với các mẫu khí thải và mẫu trầm tích. Do đó, 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) và nền mẫu trầm tích.

3.2.3. Quy trình phân tích PCDD/Fs trong nền mẫu môi trường



Hình 3.8 Sơ đồ quy trình phân tích PCDD/Fs trong mẫu môi trường

3.3. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp 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

Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu khí thải cho thấy giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) ở mức thấp, với MDL nằm trong khoảng từ 0,04-0,34 pg/Nm³ và độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành ¹³C₁₂ nằm trong

khoảng 73,4% đến 86,5%. Phương pháp cho thấy độ chụm cao với 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% đến 4,9% và từ 3,7% đến 6,2%. 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

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 giới hạn phát hiện của phương pháp ở mức 0,2-1,7 fg/m³, giới hạn định lượng từ 0,5 fg/m³ đến 5,8 fg/m³ đối với 17 đồng loại PCDD/Fs, độ thu hồi cao từ 62,7%-83,6% và độ chụm tốt (các giá trị RSD lặp lại từ 2,5% đến 8,3% và RSD tái lập từ 4,5% đến 11,2%) 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

Các thông số 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 nằm trong khoảng 62,5-91,1% và độ chụm tốt (RSD lặp lại và tái lập lần lượt nằm trong khoảng 1,1% đến 3,7% và từ 3,8% đến 10,1%). 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 các nền mẫu môi trường

3.4.1. Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu khí thải

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 KT01, KT02, KT03, KT04 dao động từ $(176 \pm 19,0)$ pgTEQ/Nm³ đến (2488 ± 174) pgTEQ/Nm³.

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-PeCDF ($22 \pm 1,6\%$) > 1,2,3,4,7,8-HxCDF ($8,0 \pm 1,9\%$) $\approx$ 1,2,3,6,7,8-HxCDF ($8,2 \pm 1,3\%$) $\approx$ 2,3,4,6,7,8-HxCDF ($8,0 \pm 2,1\%$) > 2,3,7,8-TCDF ($3,7 \pm 0,5\%$) $\approx$ 2,3,7,8-TCDD ($5,3 \pm 2,1\%$). 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%.

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

Hầu hết 17 đồng loại PCDD/Fs đều được phát hiện ở tất cả các mẫu, riêng đồng loại 2378-TCDD không phát hiện được trong mẫu KXQ03 tại làng nghề tái chế nhôm. Tổng hàm lượng PCDD/Fs trong 15 mẫu không khí xung quanh dao động trong khoảng từ 989 pg/m³ đến 17634 fg/m³ (trung bình 7224 fg/m³). Hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trong 15 mẫu không khí xung quanh nằm trong khoảng từ 40,2 fgTEQ/m³ đến 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.

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%.

3.4.1. Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu trầm tích

Tổng hàm lượng của PCDD/Fs nằm trong khoảng từ 8,34 đến 698 pg/g trong 15 mẫu trầm tích. Hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trung bình tại 5 làng nghề nằm trong khoảng từ 0,821 pgTEQ/g đến 66,8 pgTEQ/g. Trong 5 làng nghề, mẫu trầm tích thu thập tại làng nghề tái chế giấy có hàm lượng PCDD/Fs cũng như hàm lượng TEQ cao nhất. Cấu hình hàm lượng tổng PCDD/Fs trong các mẫu trầm tích cho thấy đồng loại OCDD chiếm tỷ lệ cao nhất (19% đến 52%), 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 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%).

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

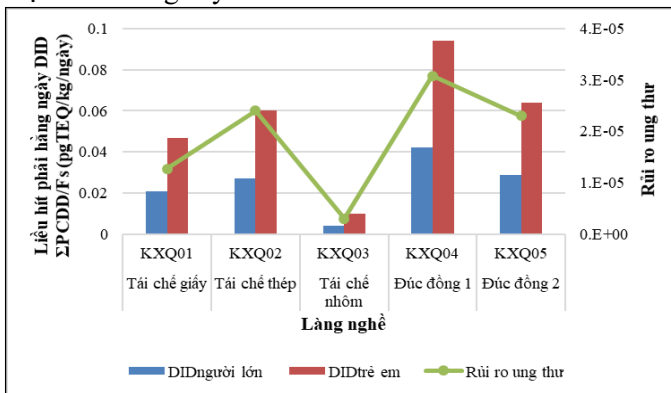
Bảng 3.3 Ước tính EF và EA của PCDD/Fs trong các mẫu khí thải

Loại lò đốt	Kí hiệu mẫu	EF ($\mu\text{gTEQ/tấn}$)	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)	$8,35 \pm 1,75$	$0,040 \pm 0,008$

Giá trị EF trung bình dao động từ 1,37 đến 34,3 $\mu\text{g TEQ/tấn}$, giá trị EF 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 $\mu\text{g TEQ/tấn}$). 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).

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

Liều hít phải hằng ngày đối với người lớn tại 5 làng nghề dao động trong khoảng từ $0,004 \pm 0,001$ đến $0,042 \pm 0,002$ pgTEQ/kg/ngày. Đối với trẻ em, mức phơi nhiễm qua đường hô hấp hằng ngày dao động từ $0,010 \pm 0,002$ đến $0,094 \pm 0,004$ pgTEQ/kg/ngày. Tất cả các giá trị đều thấp hơn lượng tiêu thụ hằng ngày có thể chấp nhận được (TDI) qua đường hít phải là 0,1-0,4 pgTEQ/kg/ngày theo WHO. Giá trị rủi ro ung thư ước tính tại 5 làng nghề nằm trong khoảng $3,04 \times 10^{-6}$ đến $3,08 \times 10^{-5}$. Các giá trị rủi ro ung thư do PCDD/Fs trong các mẫu không khí xung quanh trong phạm vi luận án này đều nằm trong khoảng chấp nhận được 10^{-6} đến 10^{-4} theo cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ - US EPA.



Hình 3.9 Các thông số đánh giá rủi ro: liều hít phải hằng ngày (DID), rủi ro ung thư do PCDD/Fs trong các mẫu không khí xung quanh

KẾT LUẬN

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.
2. Các thông số 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 bao gồm giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của phương pháp phân tích, độ thu hồi, độ lặp lại, tái lập đều đáp ứng yêu cầu phân tích của các phương pháp tiêu chuẩn và tiêu chí của AOAC. Ngoài ra, kết quả phân tích mẫu vật liệu chuẩn (CRM) nằm trong khoảng tham khảo của nhà sản xuất và mẫu trầm tích thử nghiệm thành thạo có giá trị z-score nằm trong khoảng -1 đến 1 đã chứng minh tính chính xác của phương pháp phân tích PCDD/Fs trong mẫu trầm tích nói riêng và mẫu môi trường nói chung.
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. Hàm lượng TEQ trong các mẫu khí thải tại 4 lò đốt chất thải dao động từ $(176 \pm 19,0)$ pgTEQ/Nm³ đến (2488 ± 174) pgTEQ/Nm³. Mức hàm lượng TEQ-PCDD/Fs trong các mẫu không không khí xung quanh tại 5 làng nghề trong khoảng từ 40,2 fgTEQ/m³ đến 453 fgTEQ/m³ trong đó giá trị cao nhất thu được tại hai làng nghề tái chế/đúc đồng. Tuy nhiên, trong số các mẫu trầm tích cùng khu vực nghiên cứu với mẫu không không khí xung quanh, làng nghề tái chế giấy có mức hàm lượng TEQ-PCDD/Fs cao hơn so với cả khu vực khác (66,8 pgTEQ/g).
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 không khí xung quanh. Giá trị hệ số phát thải dao động từ 1,37 đến 34,3 μ g TEQ/tấn và giá trị lượng phát thải hằng năm từ 04 lò đốt rác nằm trong khoảng từ 0,010

đến 0,199 gTEQ/năm. Rủi ro phơi nhiễm PCDD/Fs từ mẫu không khí xung quanh ước tính thông qua con đường hít phải. Kết quả cho thấy, lượng phơi nhiễm ước tính hàng ngày (DID) ở trẻ em cao hơn khoảng 2,5 lần so với ở người lớn. Các giá trị liều hít phải hàng ngày DID và rủi ro gây ung thư ước tính đều nằm dưới ngưỡng tối đa chấp nhận được, cho thấy mức độ rủi ro sức khỏe của các hợp chất PCDD/Fs trong không khí xung quanh tại các làng nghề ở Bắc Ninh là không đáng lo ngại đối với dân cư sinh sống tại các khu vực này.

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.