

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

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

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Xuân Hưng

**NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH VÀ BƯỚC ĐẦU ĐÁNH GIÁ
SỰ PHÁT THẢI DIOXIN TẠI MỘT SỐ LÀNG NGHỀ
TÁI CHẾ KIM LOẠI Ở TỈNH 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:

1. Người hướng dẫn 1: TS. Vũ Đức Nam, Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao
2. Người hướng dẫn 2: TS. Bùi Quang Minh, Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

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 giờ, ngày tháng 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

Mở đầu

1. Tính cấp thiết của luận án

Dioxin/furan là các hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy, tồn tại lâu dài, tích lũy sinh học và gây hại nghiêm trọng cho sức khỏe con người, đặc biệt 2,3,7,8-TCDD được xếp vào nhóm chất gây ung thư loại 1 bởi IARC, không có mức phơi nhiễm an toàn. Chúng gây độc cho cả động vật và đe dọa hệ sinh thái. Dioxin/furan hình thành từ các hoạt động đốt cháy như luyện kim, sản xuất xi măng, đốt rác, trong đó tái chế kim loại là nguồn phát thải đáng chú ý. Tuy nhiên, các báo cáo môi trường tại Việt Nam (2008) chưa đề cập ô nhiễm dioxin tại làng nghề.

Việc quan trắc dioxin/furan gặp khó khăn do nồng độ thấp, thường sử dụng phương pháp US EPA 1613B với chiết Soxhlet và sắc ký khí khối phổ. Phương pháp chiết Soxhlet tốn thời gian, hóa chất, nên chiết gia tốc dung môi được đề xuất để cải thiện hiệu quả.

Làng nghề tái chế kim loại ở Bắc Ninh, sử dụng công nghệ thô sơ, có nguy cơ phát thải dioxin cao. Đề tài “Nghiên cứu phân tích và bước đầu đánh giá sự phát thải dioxin ở một số làng nghề tái chế kim loại ở tỉnh Bắc Ninh” nhằm điều tra, khảo sát và đánh giá vấn đề này, góp phần bảo vệ môi trường và sức khỏe cộng đồng, đồng thời bảo tồn giá trị văn hóa làng nghề.

2. Mục tiêu nghiên cứu

- Nghiên cứu các thông số tối ưu và điều kiện phân tích phù hợp nhất nhằm ứng dụng kỹ thuật chiết gia tốc dung môi trong quá trình chiết dioxin/furan từ các mẫu đất, mẫu trầm tích, mẫu tro bay và tro đáy thu thập tại các làng nghề tái chế kim loại ở tỉnh Bắc Ninh.

- Phân tích, đánh giá hàm lượng và đặc trưng ô nhiễm dioxin/furan trong các mẫu môi trường thu thập tại các làng nghề, từ đó đánh giá nguy cơ rủi ro đến hệ sinh thái và môi trường tại khu vực nghiên cứu.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

- Luận án đã nghiên cứu và tối ưu được các điều kiện chiết tách dioxin/furan trong một số nền mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy đáp ứng yêu cầu phân tích hàm lượng vết dioxin/furan trong các mẫu môi trường, đồng thời góp phần củng cố và phát triển kỹ thuật chiết hàm lượng vết các hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân huỷ trong môi trường. Kết quả nghiên cứu đã góp phần xây dựng cơ sở khoa học cho việc áp dụng các kỹ thuật hiện đại nhằm phân tích chính xác các chất ô nhiễm có nồng độ ở mức siêu vết (ng/kg) trong môi trường, đồng thời đảm bảo hiệu quả phân tích cao và độ chính xác đáng tin cậy của kết quả.

- Kết quả nghiên cứu cung cấp thông tin cho các nhà quản lý để có biện pháp kiểm soát các chất ô nhiễm từ hoạt động sản xuất của làng nghề nhằm bảo vệ môi trường, hệ sinh thái và người dân sinh sống và làm việc tại các làng nghề truyền thống và khu vực xung quanh.

4. Những đóng góp mới của đề tài

- Đề tài đã tối ưu được một số điều kiện chiết gia tốc dung môi (ASE) kết hợp định lượng trên thiết bị HRGC/HRMS để xác định hàm lượng dioxin trong mẫu đất, tro bay, tro đáy và trầm tích. Kết quả nghiên cứu đã khẳng định, kỹ thuật chiết ASE giúp tiết kiệm thời gian, dung môi và thân thiện với môi trường hơn so với kỹ thuật chiết Soxhlet nhưng có hiệu suất chiết tương đương.

- Nghiên cứu đã phát hiện sự hiện diện của dioxin/furan trong các mẫu môi trường chịu ảnh hưởng từ hoạt động sản xuất tại các làng nghề tái chế, đồng thời đánh giá mức độ ô nhiễm của các hợp chất này. Kết quả đánh giá rủi ro sinh thái cũng cho thấy dioxin/furan trong đất, trầm tích, tro bay và tro đáy tại khu vực nghiên cứu có thể gây ra những tác động và những rủi ro tiềm ẩn đến hệ sinh thái tại các làng nghề nghiên cứu.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1 Tổng quan về dioxin/furan

1.1.1. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin

1.1.2. Polychlorinated dibenzofuran

1.1.3. Tính chất hóa lý

1.1.4. Độc tính của dioxin/furan

1.2 Nguồn gốc và sự hình thành dioxin/furan

1.3 Nghiên cứu về dioxin/furan ở Việt Nam

1.3.1. Thực trạng ô nhiễm dioxin/furan trong môi trường Việt Nam

1.3.2. Sự phát thải dioxin/furan ra môi trường

1.3.3. Các quy định về dioxin/furan trong môi trường

1.4 Phân tích dioxin/furan

1.4.1. Phương pháp chiết, làm sạch và làm giàu

1.4.2. Phương pháp phân tích trên thiết bị HRGC/HRMS

1.5 Làng nghề tái chế kim loại

1.5.1. Làng tái chế nhôm

1.5.2. Làng đúc đồng

1.5.3. Làng nghề kim khí

1.6 Đánh giá rủi ro với hệ sinh thái của dioxin tại làng nghề

1.6.1. Đánh giá rủi ro với hệ sinh thái

1.7 Hóa phân tích xanh trong phân tích dioxin.

CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Đối tượng nghiên cứu

Các đồng loại độc dioxin/furan: 17 đồng loại độc thuộc nhóm PCDD và PCDF mà trong phân tử có ít nhất 4 nguyên tử chlor ở các vị trí thế 2,3,7,8 trên vòng benzene.

Các loại mẫu: tro bay, tro đáy, đất và trầm tích thu thập ở một số làng nghề tái chế kim loại ở tỉnh Bắc Ninh, Việt Nam..

2.2 Hóa chất, thiết bị

2.2.1. Hóa chất, chất chuẩn

2.2.2. Thiết bị sắc ký khí khối phổ phân giải cao HRGC/HRMS

Thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ phân giải cao là thiết bị phân tích được sử dụng để phân tích các đồng loại độc của dioxin/furan trong các mẫu môi trường thu thập tại các làng nghề trong nghiên cứu.



Hình 2.4. Thiết bị sắc ký khí khối phổ phân giải cao

2.2.3. Các thiết bị phụ trợ

2.2.4. Các loại mẫu để thực hiện QA/QC

2.3 Nội dung nghiên cứu

2.3.1 Khảo sát các điều kiện của phương pháp phân tích

Các công việc của nội dung này gồm có khảo sát các điều kiện chiết ASE và khảo sát chương trình nhiệt độ GC và lựa chọn các điều kiện tối ưu trên thiết bị phân tích HRGC/HRMS

2.3.2 Xác nhận giá trị sử dụng phương pháp phân tích dioxin/furan

Nghiên cứu đã xác nhận giá trị sử dụng phương pháp phân tích dioxin/furan bằng kỹ thuật chiết dung môi gia tốc (ASE) kết hợp với thiết bị

HRGC/HRMS. Đường chuẩn được xây dựng từ các dung dịch chuẩn ở nhiều nồng độ khác nhau, hệ số đáp ứng được tính dựa trên tỉ lệ diện tích peak và chuẩn đồng vị.

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) được xác định dựa trên tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu. Độ đúng được đánh giá thông qua tỷ lệ thu hồi chuẩn đồng vị theo tiêu chuẩn EPA, với ngưỡng chấp nhận cụ thể. Độ lặp lại và độ tái lặp được xác định qua sai số tương đối (RSD) của mẫu thử nhiều lần trong cùng ngày và qua nhiều ngày.

Độ không đảm bảo đo được tính dựa trên các thành phần độ lặp lại, tái lặp và độ đúng. So sánh hiệu quả giữa phương pháp chiết ASE và Soxhlet được đánh giá bằng sai số tương đối phần trăm (RPD).

Cuối cùng, phương pháp được kiểm chứng qua chương trình thử nghiệm liên phòng quốc tế InterCinD 2022, sử dụng chỉ số Z-score để đánh giá độ chính xác, kết quả cho thấy phương pháp đạt độ chính xác tốt và tin cậy

2.3.3 Đánh giá hiệu quả “xanh” của phương pháp phân tích

Sử dụng phần mềm AGREEprep để đánh giá điểm xanh của phương pháp phân tích. Kết quả sử dụng để đánh giá mức độ thân thiện môi trường của hai phương pháp phân tích dioxin/furan. *2.3.4 Đánh giá mức độ ô nhiễm và sự phân bố*

Áp dụng phương pháp phân tích sử dụng kỹ thuật chiết ASE và thiết bị HRGC/HRMS để phân tích các đồng loại độc của dioxin/furan trong mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy tại các làng nghề nghiên cứu.

2.3.6. Đánh giá rủi ro sinh thái

Áp dụng công cụ đánh giá rủi ro sinh thái để đánh giá rủi ro gây ra bởi các đồng loại độc của dioxin/furan gây ra cho hệ sinh thái khu vực nghiên cứu.

2.4.1. Phương pháp lấy mẫu

Mẫu đất: Mẫu đất được lấy theo Tiêu chuẩn TCVN 7538-2: 2005: Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu đất. Sử dụng xẻng đào 5 vị trí đất tầng 0 - 10 cm tại vị trí lấy mẫu, loại bỏ phần rác thải, trộn đều lấy khoảng 1kg mẫu.

Mẫu trầm tích: Mẫu trầm tích được lấy theo phương pháp TCVN 6663-15:2004: Hướng dẫn lấy mẫu bùn. Tại khu vực nghiên cứu, sử dụng gầu lấy mẫu Ekman, lấy mẫu, loại bỏ tạp chất và chuyển mẫu vào túi đựng mẫu.

Mẫu tro bay, tro đáy: dùng xẻng xúc khoảng 1 kg mẫu tại đáy ống khói

2.4.2. Phương pháp chiết

Các bước chiết mẫu trên thiết bị ASE bao gồm các bước sau:

✓ B1: Cân khoảng 5 (g) mẫu và cho vào trong ống chiết; 100 (pg) chất chuẩn đồng hành 13C (P/N: EDF – 8999) được thêm vào mẫu rồi chuyển vào ống chiết 34 mL và chiết trên máy ASE 350.

✓ B2: Tăng nhiệt độ ống chiết đến nhiệt độ chiết đã chọn là 150oC, bơm toluene vào ống chiết đến nhiệt độ và áp suất 1500 psi;

✓ B3: Giữ mẫu trong trạng thái nhiệt độ và áp suất cao trong vòng 7 phút để chiết chất phân tích;

✓ B4: dịch chiết vào bình chiết;

Chiết lặp 3 lần các bước từ B1 đến B4 để đảm bảo tách dioxin ra khỏi mẫu.

Phương pháp chiết Soxhlet được sử dụng để phân tích dioxin trong mẫu môi trường, quy trình chiết như sau:

✓ B1: Cân khoảng 5 (g) mẫu đã sơ chế cho vào ống cellulose;

✓ B2: Thêm 50 μ L chất chuẩn đồng hành 13C (P/N: EDF- 8999) 2 ng/mL vào mẫu;

✓ B3: Cho mẫu vào ống chiết, thêm 250 mL toluene vào bình chứa, kết nối ống chiết với bộ phận làm lạnh;

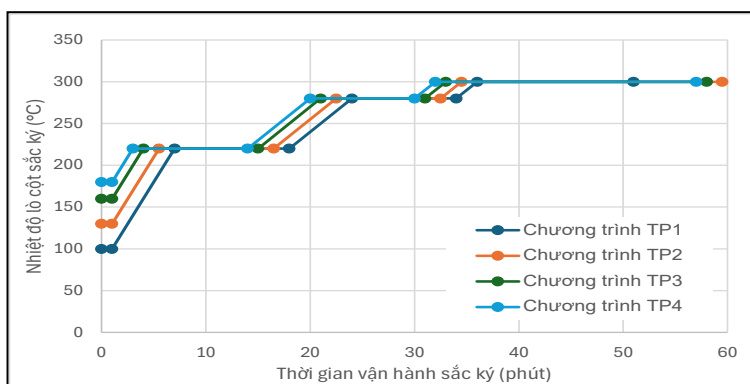
✓ B4: Bật bếp và tiến hành điều chỉnh nhiệt độ sao cho mỗi chu kỳ chiết diễn ra trong khoảng 20 phút trong vòng 18 giờ

2.4.3. Phương pháp chiết làm sạch

2.4.4 Phương pháp làm giàu

2.4.5. Phương pháp phân tích trên thiết bị HRGC/HRMS

Bơm 2 μL dịch mẫu bằng thiết bị bơm mẫu tự động, sử dụng cột TG-Dioxin để tách các chất dioxin trên hệ GC/MS phân giải cao. Bộ phận MS được tinh chỉnh sao cho độ phân giải ít nhất 1000, nhiệt độ nguồn 250°C . Kết quả sắc đồ tổng của các đồng loại độc và các chất chuẩn đồng vị được sử dụng phần mềm chuyên dụng để định tính và định lượng dioxin/furan.



Hình 2.5. Các chương trình nhiệt độ lò cột khảo sát

2.4.6. Phương pháp xử lý số liệu

Sử dụng phần mềm chuyên dụng để định tính và định lượng chính xác mảnh phổ và nồng độ của các đồng loại độc trong mẫu. Sau đó sử dụng phần mềm excel để tính toán tổng TEQ theo hệ số độc tương đương của các đồng loại độc.

2.4.7. Phương pháp đánh giá hiệu quả “xanh”

Phần mềm AGREEPrep được lựa chọn để làm công cụ đánh giá hiệu quả xanh của các phương pháp phân tích dioxin trong nghiên cứu này.

2.4.8. Phương pháp đánh giá rủi ro sinh thái

Phương pháp đánh giá rủi ro sinh thái được tham khảo theo phương pháp của Hakanson để đánh giá tác động rủi ro lên hệ sinh thái của dioxin/furan trong các làng nghề thông qua tổng TEQ.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1.1. Lựa chọn mảnh phổ

Từ sắc đồ phân tích các chuẩn đơn của từng nhóm đồng loại của dioxin/furan (hình 3.1), nghiên cứu lựa chọn ra 02 mảnh phổ của mỗi nhóm có tín hiệu cao nhất để sử dụng làm mảnh định lượng cho từng nhóm. Mảnh phổ của các nhóm đồng loại khác nhau của dioxin/furan được lựa chọn thể hiện tại bảng 3.1. Kết quả đã xác định chính xác được mảnh khối phổ của các đồng loại có lần lượt từ bốn đến tám nguyên tử chlorine trong phân tử PCDD/Fs như bảng 3.1 dưới đây.

Bảng 3.1: Mảnh phổ của các đồng loại từ tetra đến octa của dioxin/furan

Tên chất	Phổ khối			
	Ion định lượng			
	<i>m/z 1</i>	<i>Loại</i>	<i>m/z 2</i>	<i>Loại</i>
TCDF	303,9016	M+	305,8987	M+2
TCDD	319,8965	M+	321,8936	M+2
PCDF	339,8597	M+2	341,8568	M+4
PCDD	355,8546	M+2	357,8516	M+2
HxCDF	373,8207	M+2	375,8178	M+4
HxCDD	389,8157	M+2	391,8127	M+4
HpCDF	407,7818	M+2	409,7788	M+4
HpCDD	423,7767	M+2	425,7737	M+4
OCDD	457,7377	M+2	459,7378	M+4
OCDF	441,7428	M+2	443,7398	M+4

3.1.2. Tối ưu hóa chương trình nhiệt độ GC

Kết quả khảo sát các chương trình nhiệt độ TP1; TP2; TP3 và TP 4 cho thấy, các chương trình khảo sát đã tách tương đối tốt các chất dioxin và furan cùng số lượng nguyên tử carbon trên phân tử ra thành các khoảng thời gian khác nhau. Kết quả chương trình TP1 và TP4 đều cho độ phân giải < 1,5 và chương trình TP3 cho độ phân giải cao nhất. Do vậy, chương trình nhiệt độ TP3 được lựa chọn để phân tích dioxin do cho hiệu quả tốt trong việc tách các đồng loại của dioxin/furan. Chương trình như sau: nhiệt độ ban

đầu 160° giữ trong vòng 1 phút rồi tăng lên 220°C với tốc độ 20°C/phút, giữ ở nhiệt độ này trong vòng 11 phút rồi tăng với tốc độ 10°C/phút lên 280°C và giữ ở nhiệt độ này trong vòng 10 phút rồi tăng lên 300°C với tốc độ 10°C/phút và giữ ở nhiệt độ này trong vòng 25 phút.

Bảng 3.3: Độ phân giải về thời gian lưu của các đồng phân HxCDD và HxCDF trong các chương trình nhiệt độ TP1; TP2; TP3 và TP4

Chương trình nhiệt độ	TP1	TP2	TP3	TP4
Các nhóm chất	Độ phân giải			
1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,21	2,34	4,12	3,45
1,2,3,6,7,8/1,2,3,7,8,9-HxCDD	5,04	6,77	7,26	8,03

3.1.3. Xây dựng đường chuẩn

Đường chuẩn của 17 đồng loại độc dioxin/furan được xây dựng bằng cách phân tích các dung dịch chất chuẩn CS1; CS2; CS3, CS4 và CS5 trên thiết bị HRGC/HRMS với các điều kiện định lượng đã được lựa chọn ở trên. Sau đó sử dụng ứng dụng đặc thù Targetquan 3.0 để xây dựng các đường chuẩn. Các dung dịch chuẩn dioxin/furan có nồng độ từ 0,050 đến 20 ng/mL đối với nhóm Tetra-CDD và Tetra-CDF; 0,250 đến 10 ng/mL với nhóm Penta-D/Fs; Hexa-D/Fs; Hepta-D/Fs và 0,500 đến 200 ng/mL với nhóm Octa-D/Fs được lần lượt phân tích trên thiết bị HRGC/HRMS. Kết quả xây dựng bộ 17 đường chuẩn PCDD/F được trình bày trong bảng 3.5 và hình ảnh các đường chuẩn trong hình 3.3. Tất cả 17 đường chuẩn của 17 đồng loại thế 2,3,7,8-PCDD/F đều có hệ số $R^2 > 0,9999$; cho thấy độ tuyến tính tốt ($R > 0,99$), đạt yêu cầu để phân tích mẫu.

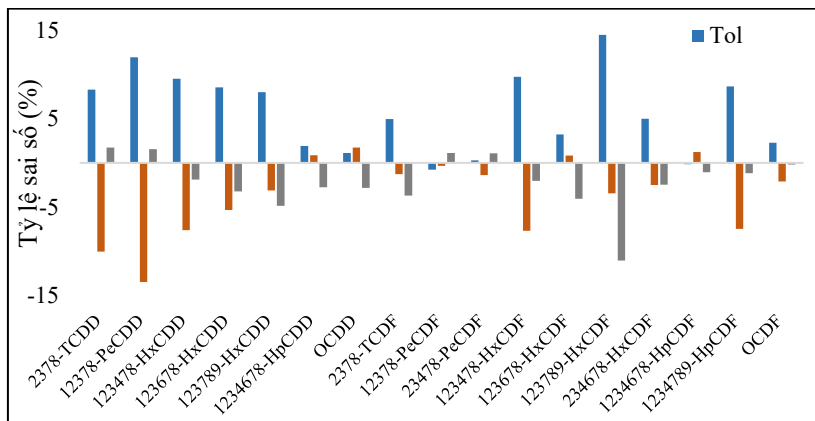
Bảng 3.4: Phương trình đường chuẩn và hệ số tương quan của dioxin

Tên chất			
	hệ số đường chuẩn $Y=aX+b$		
	a	b	R^2
2,3,7,8-TCDD	0,1260	-0,0125	0,9996
1,2,3,7,8-PeCDD	0,1255	-0,1177	0,9992
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1319	-0,1282	0,9991
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1283	-0,1197	0,9991
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1285	-0,1033	0,9997
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,1260	-0,1302	0,9992
OCDD	0,0705	-0,1860	0,9987
2,3,7,8-TCDF	0,1042	-0,0031	1,000
1,2,3,7,8-PeCDF	0,1199	-0,0599	0,9999
2,3,4,7,8-PeCDF	0,1331	-0,1249	0,9999
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1409	-0,1442	0,9991
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1178	-0,0354	0,9997
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1324	-0,1264	0,9994
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1316	-0,1379	0,9992
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,1400	-0,1416	0,9991
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,1272	-0,1811	0,9979
OCDF	0,0768	-0,1858	0,9988

3.2. Kết quả khảo sát phương pháp chiết gia tốc dung môi

Dioxin/furan trong mẫu đất được chiết bằng phương pháp chiết gia tốc dung môi. Các dung môi lựa chọn là toluene, hexane, hỗn hợp hexane : DCM (95:5, v/v). Trong 3 hệ dung môi lựa chọn để khảo sát chiết dioxin trong mẫu đất, toluene là dung môi cho kết quả có gần với giá trị tham khảo do nhà cung cấp đưa ra nhất so với hai hệ dung môi chiết còn lại. Do vậy, toluene được lựa chọn làm dung môi chiết dioxin trong mẫu đất.

Mẫu tro bay được lựa chọn lấy tại lò tái chế nhôm ở làng tái chế nhôm thuộc tỉnh Bắc Ninh và được chiết trên thiết bị ASE bằng các loại dung môi toluene, hexane và hỗn hợp hexane : DCM. Kết quả khảo sát dung môi chiết dioxin trong mẫu tro thể hiện dưới hình 3.5. Kết quả là toluene là dung môi được lựa chọn để chiết dioxin ra khỏi mẫu tro bay.



Hình 3.5: Tỷ lệ sai số của nồng độ dioxin trong mẫu tro bay

Tóm lại, toluene có khả năng hòa tan dioxin tốt hơn; nhiệt độ sôi cao hơn so với hai hệ dung môi còn lại, toluene cũng có cấu trúc vòng thơm trong phân tử có khả năng tương tác với phân tử dioxin; mức độ ổn định nhiệt của toluene cao là những điều kiện phù hợp hơn với phương pháp chiết gia tốc dung môi. Do vậy, trong nghiên cứu này, dung môi toluene được lựa chọn làm dung môi chiết dioxin trong các mẫu tro, đất tại làng nghề tái chế kim loại ở tỉnh Bắc Ninh.

3.3. Đánh giá hiệu quả của phương pháp chiết gia tốc dung môi

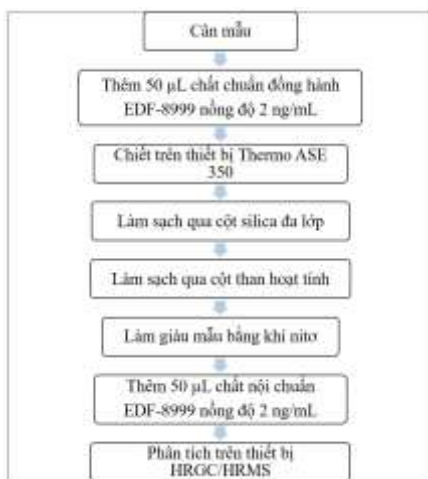
Để so sánh hiệu quả chiết tách dioxin/furan ra khỏi mẫu của 2 phương pháp chiết Soxhlet và ASE, một số mẫu môi trường, mẫu CRM đã lựa chọn để chiết bằng hai phương pháp, làm sạch và phân tích trên thiết bị HRGC/MS, rồi so sánh kết quả. Cụ thể, các mẫu bao gồm: mẫu đất chuẩn (CRM), mẫu trầm tích, mẫu tro bay và tro đáy thu thập tại lò tái chế nhôm,

các mẫu này được tiến hành chiết bằng hai phương pháp: chiết Soxhlet và chiết gia tốc dung môi (ASE). Các kết quả phân tích được so sánh nhằm đánh giá hiệu quả chiết của từng phương pháp đối với từng loại nền mẫu. Kết quả cho thấy phương pháp chiết ASE cho hiệu suất tách chiết dioxin/furan ra khỏi mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy trong nghiên cứu này tương đương với chiết bằng phương pháp Soxhlet. Do vậy, nghiên cứu đã lựa chọn phương pháp chiết ASE để thay thế cho phương pháp chiết Soxhlet do những ưu điểm của phương pháp này mang lại.

3.4. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp

Tóm tắt quy trình phân tích

Trong nghiên cứu này, phương pháp chiết bằng thiết bị chiết gia tốc dung môi được sử dụng để chiết dioxin trong mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy. Quy trình phân tích dioxin/furan bao gồm các bước: (1) chiết mẫu sử dụng phương pháp chiết ASE, (2) làm sạch dịch chiết sử dụng cột silicagel đa lớp và cột than hoạt tính; (3) làm giàu mẫu sử dụng cô quay chân không và cô đuổi dung môi bằng dòng khí N_2 và (4) phân tích trên thiết bị sắc ký khối phổ phân giải cao.



Hình 3.7: Sơ đồ quy trình phân tích PCDD/F

3.4.2. *Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng* Kết quả giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của 17 đồng loại thể hiện dưới bảng 3.5. Kết quả MDL và MQL phù hợp để phân tích PCDD/F trong mẫu thu thập tại các làng nghề.

Bảng 3.5: Giới hạn phát hiện và Giới hạn định lượng của phương pháp

Loại mẫu	Mẫu đất		Mẫu trầm tích		Mẫu tro bay		Mẫu tro đáy	
	MDL	MQL	MDL	MQL	MDL	MQL	MDL	MQL
Tên chất	(ng/kg d.w)							
2,3,7,8-TCDD	0,044	0,147	0,031	0,103	0,028	0,093	0,032	0,107
1,2,3,7,8-PeCDD	0,060	0,200	0,112	0,373	0,112	0,373	0,120	0,400
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,066	0,220	0,181	0,603	0,105	0,350	0,150	0,500
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,066	0,220	0,193	0,643	0,097	0,323	0,109	0,363
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,064	0,213	0,107	0,357	0,089	0,297	0,108	0,360
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,066	0,220	0,133	0,443	0,088	0,293	0,108	0,360
OCDD	0,188	0,627	0,276	0,920	0,210	0,700	0,211	0,703
2,3,7,8-TCDF	0,022	0,073	0,026	0,087	0,025	0,083	0,035	0,117
1,2,3,7,8-PeCDF	0,031	0,103	0,062	0,207	0,105	0,350	0,150	0,500
2,3,4,7,8-PeCDF	0,030	0,100	0,060	0,200	0,091	0,303	0,110	0,367
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,026	0,087	0,062	0,207	0,096	0,320	0,106	0,353
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,026	0,087	0,052	0,173	0,105	0,350	0,105	0,350
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,029	0,097	0,056	0,187	0,096	0,320	0,106	0,353
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,040	0,133	0,082	0,273	0,109	0,363	0,119	0,397
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,037	0,123	0,064	0,213	0,099	0,330	0,119	0,397
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,061	0,203	0,113	0,377	0,100	0,333	0,110	0,367
OCDF	0,108	0,360	0,199	0,663	0,221	0,737	0,242	0,807

Giới hạn phát hiện (MDL) của phương pháp được xác định là giá trị nồng độ tương đương với giá trị nồng độ mà tỷ lệ giữa tín hiệu và nhiễu nền

của từng đồng loại dioxin trong mẫu thêm chuẩn bằng 3. Giới hạn định lượng của phương pháp được tính bằng 10/3 lần giới hạn phát hiện.

3.4.3. Độ đúng

Một mẫu chuẩn chứa 17 đồng loại độc của dioxin có nồng độ các đồng loại từ 1,0 µg/L đến 10 µg/L như dưới bảng 3.7 được xử lý và phân tích phân tích để đánh giá độ đúng của phương pháp. Kết quả độ đúng của 17 đồng loại nằm trong khoảng 98 – 102% đạt yêu cầu để phân tích mẫu lấy tại các làng nghề.

3.4.4. Độ thu hồi

Kết quả độ thu hồi 17 đồng loại độc ở ba nồng độ thấp, trung bình và cao lần lượt trong khoảng 42,6-85,5%; 42,6-99,1% và 44,9-106%, tất cả đều nằm từ mức trung bình đến cao và đều trong khoảng cho phép về độ thu hồi của AOAC. Nhìn chung độ thu hồi có xu hướng tăng khi nồng độ tăng các chất tăng.

Độ lặp lại được tính toán bằng độ lệch chuẩn tương đối của các kết quả phân tích 7 thí nghiệm lặp lại trong cùng 1 ngày. Độ tái lặp được tính toán bằng độ lệch chuẩn của kết quả phân tích trong 7 ngày khác nhau. Kết quả tính toán cho độ lặp lại ở các nồng độ thấp, trung bình và cao lần lượt trong khoảng 3,76 - 6,23%; 3,67 - 7,02% và 2,66 - 6,61%. kết quả độ tái lặp tương ứng là 6,35 - 8,29%; 5,49 - 7,30% và 3,85 - 7,05%. Kết quả độ tái lặp và độ lặp lại đáp ứng được yêu cầu của phương pháp phân tích hóa học.

Độ KĐBĐ được tính toán dựa trên kết quả độ tái lặp, độ lặp lại và độ đúng của phương pháp tương ứng với các nồng độ thấp, trung bình và cao như trên. Độ KĐBĐ mở rộng của phương pháp ở các mức nồng độ thấp, trung bình và cao lần lượt nằm trong khoảng từ 15,3 – 19,4%; 9,21 – 18,7% và 14,9 – 20,3%. Kết quả độ KĐBĐ cho thấy, phương pháp đủ điều kiện để phân tích nồng độ dioxin trong các mẫu môi trường lấy tại các làng nghề tái chế kim loại

Một mẫu trầm tích từ chương trình thử nghiệm liên phòng thí nghiệm quốc tế cũng được sử dụng để đánh giá hiệu quả chiết trên thiết bị chiết gia tốc dung môi (ASE) và phân tích trên thiết bị HRGC/HRMS. Hàm lượng các đồng loại độc của dioxin/furan trong bà mẫu trầm tích A, B và C thể hiện trong bảng 3.17. Kết quả Z-score cho thấy phương pháp phân tích các đồng loại độc của PCDD/F sử dụng phương pháp chiết ASE cho kết quả có độ chính xác cao ($Z\text{-score} \leq 1$).

Bảng 3.17: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu trầm tích thử nghiệm liên phòng InterCinD IC2021SE tổ chức bởi LS Analytica (Italia)

Tên chất	Hàm lượng PCDD/F (ng/kg d.w)				Kết quả Z-scores		
	A	B	C	TK	A	B	C
2,3,7,8-TCDD	0,958	1,04	1,07	0,92	0,22	0,66	0,79
1,2,3,7,8-PeCDD	3,01	2,84	2,50	2,59	0,48	0,28	-0,10
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3,96	3,65	4,06	3,64	0,28	0,00	0,37
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3,84	3,22	3,22	4,42	-0,38	-0,79	-0,79
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3,01	2,80	2,37	3,40	-0,28	-0,42	-0,73
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	56,1	48,3	67,1	55,8	0,02	-0,43	0,65
OCDD	271	240	348	255	0,16	-0,16	0,95
2,3,7,8-TCDF	33,9	28,4	28,9	28,3	0,66	0,00	0,01
1,2,3,7,8-PeCDF	31,8	29,2	31,4	34,2	-0,20	-0,43	-0,24
2,3,4,7,8-PeCDF	20,7	17,5	17,1	25,8	-0,36	-0,60	-0,63
1,2,3,4,7,8-HxCDF	118	112	1128	124,9	-0,15	-0,30	0,07
1,2,3,6,7,8-HxCDF	64,4	56,8	60,4	57,2	0,36	-0,02	0,16
1,2,3,7,8,9-HxCDF	33,6	32,8	34,1	20	0,94	0,89	0,97
2,3,4,6,7,8-HxCDF	28,8	25,6	26,1	32,8	-0,30	-0,52	-0,49
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	434	415	440	431	0,02	-0,10	0,06
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	83,6	81,8	84,6	82,5	0,04	-0,02	0,07
OCDF	1147	1142	1044	1010	0,30	0,29	0,07
Tổng TEQ	46,3	42,4	44,6	45,5	0,17	-0,69	-0,20

Kết quả phân tích và kết quả Z-score của hàm lượng các đồng loại độc của dioxin/furan trong mẫu tro bay PT thể hiện trong bảng 3.18. Kết quả

phân tích các đồng loại độc của dioxin/furan trong mẫu tro bay sử dụng phương pháp chiết ASE có độ chính xác cao.

Bảng 3.18: Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu trầm tích thử nghiệm liên phòng InterCinD IC2021SE tổ chức bởi LS Analytica (Italia)

<i>Tên chất</i>	<i>Hàm lượng PCDD/F (ng/kg d.w)</i>				<i>Kết quả Z-scores</i>		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>TK</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
2,3,7,8-TCDD	0,95	1,04	1,07	0,92	0,22	0,66	0,79
1,2,3,7,8-PeCDD	3,01	2,84	2,50	2,59	0,48	0,28	-0,10
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3,96	3,65	4,06	3,64	0,28	0,00	0,37
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3,84	3,22	3,22	4,42	-0,38	-0,79	-0,79
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3,01	2,80	2,37	3,40	-0,28	-0,42	-0,73
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	56,1	48,3	67,1	55,8	0,02	-0,43	0,65
OCDD	271	240	348	255	0,16	-0,16	0,95
2,3,7,8-TCDF	33,9	28,4	28,9	28,3	0,66	0,00	0,01
1,2,3,7,8-PeCDF	31,8	29,2	31,4	34,2	-0,20	-0,43	-0,24
2,3,4,7,8-PeCDF	20,7	17,5	17,1	25,8	-0,36	-0,60	-0,63
1,2,3,4,7,8-HxCDF	118	112	1128	124,9	-0,15	-0,30	0,07
1,2,3,6,7,8-HxCDF	64,4	56,8	60,4	57,2	0,36	-0,02	0,16
1,2,3,7,8,9-HxCDF	33,6	32,8	34,1	20	0,94	0,89	0,97
2,3,4,6,7,8-HxCDF	28,8	25,6	26,1	32,8	-0,30	-0,52	-0,49
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	434	415	440	431	0,02	-0,10	0,06
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	83,6	81,8	84,6	82,5	0,04	-0,02	0,07
OCDF	1147	1142	1044	1010	0,30	0,29	0,07
Tổng TEQ	46,3	42,4	44,6	45,5	0,17	-0,69	-0,20

Từ kết quả của chương trình thử nghiệm liên phòng cho thấy, sử dụng phương pháp chiết gia tốc dung môi để phân tích các đồng loại độc của dioxin/furan trong mẫu trầm tích và tro bay cho ra kết quả phân tích có độ chính xác cao.

3. 5. Kết quả dioxin trong các nền mẫu tại làng nghề tái chế kim loại

Hàm lượng, khoảng biến thiên và tổng độ độc tương đương (TEQ) của dioxin/furan (PCDD/F) trong các mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy từ các làng nghề tái chế kim loại ở Bắc Ninh được trình bày trong bảng 3.19. Tro bay có hàm lượng PCDD/F trung bình cao nhất (2065–4754 ng/kg d.w.), tiếp theo là tro đáy (48,8–101 ng/kg d.w.), đất (6,66–234 ng/kg d.w.) và trầm tích (11,0–323 ng/kg d.w.). Giá trị TEQ của tro bay (60,8–359 ng TEQ/kg d.w.) cao hơn đáng kể so với tro đáy (2,59–6,16 ng TEQ/kg d.w.), do diện tích bề mặt lớn của tro bay tăng khả năng hấp phụ dioxin. TEQ của đất dao động từ 0,067–8,64 ng TEQ/kg d.w., cao hơn khu vực trồng lúa nhưng thấp hơn khu vực đốt mở. TEQ của trầm tích (2,39–15,6 ng TEQ/kg d.w.) tương đương với khu vực tái chế rác điện tử nhưng cao hơn khu vực hạ lưu và sông Cầu. Nhìn chung, ô nhiễm dioxin/furan ở các làng nghề tái chế kim loại Bắc Ninh đáng chú ý, đặc biệt ở tro bay, vượt mức ở khu vực ít tác động nhưng thấp hơn khu vực đốt mở.

Bảng 3.15. Nồng độ PCDD/F trong các nền mẫu khác nhau

Loại mẫu	Vị trí	Số lượng	Nồng độ khối PCDD/F (ng/kg d.w)			TEQ
			Average	Min	Max	PCDD/F
Tro đáy	Nhôm	3	72,7	45,8	91,9	6,16
	Đồng	3	101	44,8	164	4,90
	Kim khí	3	48,8	33,5	74,4	2,59
Tro bay	Nhôm	3	4754	4522	5166	359
	Đồng	3	2066	2008	2131	60,8
	Kim khí	3	3278	3002	3491	125
Đất	Nhôm	3	234	107	441	8,64
	Đồng	3	6,66	2,20	11,0	0,230
	Kim khí	3	13,9	7,61	23,1	0,067
Trầm tích	Nhôm	5	323	6,40	676	15,6
	Đồng	5	11,0	8,21	98,6	2,39
	Kim khí	5	244	100	434	10,8

a, Làng tái chế nhôm

Kết quả phân tích 17 đồng loại dioxin/furan (PCDD/F) trong mẫu tro bay và tro đáy tại làng nghề tái chế nhôm ở Bắc Ninh (bảng 3.20) cho thấy:

- Tro bay: Tổng hàm lượng PCDD/F từ 4522–5166 ng/kg d.w. (trung bình 4571 ng/kg d.w.), TEQ từ 284–423 ng TEQ/kg d.w. (trung bình 359 ng TEQ/kg d.w.), cao hơn tro đáy và thấp hơn một số nhà máy tái chế nhôm tại Việt Nam, Hàn Quốc, Trung Quốc, nhưng cao hơn Đài Loan.
- Tro đáy: Tổng hàm lượng PCDD/F từ 45,9–91,9 ng/kg d.w. (trung bình 72,7 ng/kg d.w.), TEQ từ 3,68–7,93 ng TEQ/kg d.w. (trung bình 6,32 ng TEQ/kg d.w.).

Tro bay có hàm lượng PCDD/F và TEQ cao hơn tro đáy do hạt nhỏ, diện tích bề mặt lớn, dễ hấp phụ dioxin. PCDF chiếm ưu thế so với PCDD, với cơ chế hình thành chủ đạo là *de novo*. Đồng loại 2,3,4,7,8-PeCDF đóng góp lớn nhất vào TEQ, tiếp theo là 1,2,3,7,8-PeCDD, trong khi 2,3,7,8-TCDD đóng góp không đáng kể. Tro bay cần được quản lý cẩn thận do nguy cơ phát tán dioxin cao.

b, Làng đúc đồng

Tại làng nghề đúc đồng ở Bắc Ninh, phân tích 17 đồng loại dioxin/furan (PCDD/F) (bảng 3.21) cho thấy:

Tro bay: Hàm lượng PCDD/F: 2008–2131 ng/kg d.w. (trung bình 2065 ng/kg d.w.), TEQ: 47,7–77,2 ng TEQ/kg d.w. (trung bình 60,8 ng TEQ/kg d.w.), cao hơn 300–700 lần so với tro đáy.

Tro đáy: Hàm lượng PCDD/F: 44,8–164 ng/kg d.w. (trung bình 101 ng/kg d.w.), TEQ: 2,84–6,08 ng TEQ/kg d.w. (trung bình 4,90 ng TEQ/kg d.w.). PCDF chiếm ưu thế, hình thành chủ yếu qua cơ chế *de novo*. Đồng loại 2,3,4,7,8-PeCDF đóng góp lớn nhất vào TEQ, tiếp theo là 1,2,3,7,8-PeCDD; 2,3,7,8-TCDD không đáng kể. Tro bay có hàm lượng và TEQ cao hơn do hạt nhỏ, dễ hấp phụ dioxin.

c, Làng nghề kim khí

Tại làng nghề kim khí ở Bắc Ninh, phân tích 17 đồng loại dioxin/furan (PCDD/F) (bảng 3.22) cho thấy:

Tro bay: Hàm lượng PCDD/F trung bình 3278 ng/kg d.w., TEQ trung bình 125 ng TEQ/kg d.w., cao hơn tro đáy, thấp hơn nhà máy thép Việt Nam nhưng cao hơn Hàn Quốc.

Tro đáy: Hàm lượng PCDD/F trung bình 48,8 ng/kg d.w., TEQ trung bình 2,59 ng TEQ/kg d.w., cao hơn lò luyện thép miền Bắc Việt Nam. PCDF vượt trội PCDD, hình thành chủ yếu qua cơ chế de novo. OCDD, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF chiếm hàm lượng cao, nhưng 2,3,4,7,8-PeCDF và 1,2,3,7,8-PeCDD đóng góp lớn nhất vào TEQ. 2,3,7,8-TCDD có hàm lượng thấp, đóng góp TEQ không đáng kể.

3.5.3. Mẫu đất

a, Làng tái chế nhôm

Tại làng tái chế nhôm ở Bắc Ninh, phân tích 17 đồng loại PCDD/F trong mẫu đất (bảng 3.23) cho thấy:

Tổng hàm lượng PCDD/F: 441 ng/kg d.w (trong làng), 107 ng/kg d.w (ngoài cụm công nghiệp), 155 ng/kg d.w (ruộng); TEQ tương ứng: 10,9, 3,01, 12,0 ng TEQ/kg d.w.

Đất trong làng và ruộng gần làng có hàm lượng và TEQ cao hơn đất ngoài cụm công nghiệp, nhưng đều dưới ngưỡng QCVN 45:2012/BTNMT.

OCDD, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF chiếm ưu thế trong đất trong làng và cụm công nghiệp (lắng đọng khô); 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,7,8-TCDF nổi bật ở ruộng (lắng đọng ướt).

1,2,3,7,8,9-HxCDD và 1,2,3,7,8-PeCDD đóng góp lớn nhất vào TEQ; 2,3,7,8-TCDD không đáng kể.

b, Làng đúc đồng

Tại làng đúc đồng ở Bắc Ninh, phân tích 17 đồng loại PCDD/F trong mẫu đất (bảng 3.24) cho thấy:

Tổng hàm lượng PCDD/F: 11,0 (trong làng), 6,75 (đất trồng màu), 2,20 ng/kg d.w. (ruộng lúa); TEQ tương ứng: 0,326, 0,305, 0,061 ng TEQ/kg d.w., đều dưới ngưỡng QCVN 45:2012/BTNMT.

OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF chiếm ưu thế, phản ánh tích lũy hợp chất clo hóa cao. 2,3,4,7,8-PeCDF đóng góp

lớn nhất vào TEQ, tiếp theo là 1,2,3,4,7,8-HxCDF và 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 2,3,7,8-TCDD đóng góp đáng kể dù hàm lượng thấp.

TEQ tại đây thấp hơn 26–32 lần so với đất gần nhà máy luyện đồng ở Iran và Trung Quốc.

c, Làng nghề kim khí

Tại làng nghề kim khí ở Bắc Ninh, phân tích 17 đồng loại PCDD/F trong 3 mẫu đất (bảng 3.25) cho thấy:

Tổng hàm lượng PCDD/F: 7,61–23,1 ng/kg d.w.; TEQ: 0,027–0,131 ng TEQ/kg d.w., thấp hơn nhiều ngưỡng QCVN 45:2012/BTNMT (40 ng TEQ/kg d.w. cho đất trồng cây hàng năm).

OCDD chiếm tỷ lệ cao nhất, theo sau là OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; 2,3,7,8-TCDD có hàm lượng rất thấp.

Về TEQ, 1,2,3,7,8-PeCDF đóng góp lớn nhất ở mẫu 3.Đ 1 và 3.Đ 2; 1,2,3,7,8-PeCDD chi phối ở mẫu 3.Đ 3, tiếp theo là 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 2,3,7,8-TCDD.

3.5.4. Mẫu trầm tích

a, Làng tái chế nhôm

Tại làng nghề tái chế nhôm, phân tích 17 đồng loại PCDD/F trong mẫu trầm tích (bảng 3.26) cho thấy:

Tổng hàm lượng PCDD/F: 4,43 ng/kg d.w. (mương cụm công nghiệp) đến 243–676 ng/kg d.w. (trong làng, ao chứa); TEQ: 0,171–23 ng TEQ/kg d.w. Trầm tích trong làng cao hơn 55–153 lần so với ngoài cụm.

4/5 mẫu dưới ngưỡng QCVN 43:2017/BTNMT (21,5 ng TEQ/kg d.w.), trừ mẫu 1.TT 3 (ao chứa thải) hơi vượt ngưỡng.

OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF chi phối trong làng; 1,2,4,6,7,8-HpCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF nổi bật ngoài cụm. Trầm tích trong làng khác với tro bay, tro đáy và đất.

2,3,4,7,8-PeCDF và 1,2,3,7,8-PeCDD đóng góp lớn vào TEQ; 2,3,7,8-TCDD không đáng kể.

b, làng nghề đúc đồng

Tại làng đúc đồng, phân tích PCDD/F trong mẫu trầm tích (bảng 3.27) cho thấy:

Tổng hàm lượng PCDD/F: 8,34–98,6 ng/kg d.w. (trung bình 41,29 ng/kg d.w.), cao nhất tại kênh trong làng (2.TT 2), thấp nhất tại ao số 1 (2.TT 3).

Tổng TEQ: 0,319–6,99 ng TEQ/kg d.w., đều dưới ngưỡng QCVN 43:2017/BTNMT (21,5 ng TEQ/kg d.w.).

OCDD, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF chiếm ưu thế về hàm lượng; 2,3,4,7,8-PeCDF và 1,2,3,7,8-PeCDD đóng góp lớn nhất vào TEQ, 2,3,7,8-TCDD không đáng kể.

c, Làng nghề kim khí

Tại làng nghề kim khí ở Bắc Ninh, phân tích 17 đồng loại PCDD/F trong 5 mẫu trầm tích (bảng 3.28) cho thấy:

Tổng hàm lượng PCDD/F: 257–344 ng/kg d.w. (trung bình 289 ng/kg d.w.); TEQ trung bình: 10,8 ng TEQ/kg d.w., đều dưới ngưỡng QCVN 43:2017/BTNMT (21,5 ng TEQ/kg d.w.).

OCDD chiếm ưu thế (>40%), tiếp theo là 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; 2,3,7,8-TCDD có hàm lượng rất thấp.

2,3,4,7,8-PeCDF đóng góp cao nhất vào TEQ (~30%), tiếp theo là 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF (10–20%); 2,3,7,8-TCDF nổi bật ở mẫu 3.TT 3. OCDD, OCDF đóng góp thấp; 2,3,7,8-TCDD ~5%.

Phân tích PCDD/F trong trầm tích tại ba làng nghề (đúc đồng, tái chế nhôm, kim khí) ở Bắc Ninh so sánh với các khu vực khác cho thấy:

Hàm lượng PCDD/F: Làng đúc đồng thấp nhất (41,3 ng/kg d.w.), tiếp theo là sông Cầu (266 ng/kg d.w.), làng kim khí (289 ng/kg d.w.), làng tái chế nhôm (322 ng/kg d.w.). Tất cả thấp hơn hồ Trúc Bạch (390 ng/kg d.w.) và hồ Biên Hùng (8590 ng/kg d.w., cao gấp 27–208 lần).

TEQ: Tất cả mẫu dưới ngưỡng QCVN 43:2017/BTNMT (21,5 ng TEQ/kg d.w.). 2,3,4,7,8-PeCDF chi phối TEQ tại các làng nghề, trong khi 2,3,7,8-TCDD chi phối tại hồ Biên Hùng. Hàm lượng PCDD/F tại làng nghề thấp hơn sông Kankazi đô thị (Osaka), hồ Dongting (Trung Quốc), hồ Shihwa (Hàn Quốc, 941 ng/kg d.w.), nhưng tương đương hoặc thấp hơn ngoại ô Osaka.

3.6. *Đánh giá rủi ro hệ sinh thái*

Trong nghiên cứu này, những rủi ro đối với hệ sinh thái gây ra bởi sự hiện diện của dioxin trong các mẫu trầm tích được đánh giá theo phương pháp của tác giả Hakanson.

3.6.1. *Ảnh hưởng hệ sinh thái gây ra bởi dioxin trong trầm tích tại các làng nghề*

Trong nghiên cứu này phương pháp của Hakanson được áp dụng để đánh giá rủi ro sinh thái cho hệ sinh thái tại các làng nghề gây ra bởi dioxin/furan.

Hệ số tích lũy của dioxin trong mẫu trầm tích ở làng nghề tái chế nhôm là 47,4, ở mức rất cao khi so sánh với bảng qui chiếu của Hakanson về độ tích lũy. Trong khi đó, độ tích lũy của PCDD/Fs trong trầm tích ở làng nghề đúc đồng và làng nghề kim khí ở mức rất cao. Chỉ số nguy cơ đối với hệ sinh thái của dioxin trong trầm tích tại 03 làng nghề tái chế kim loại cho thấy, RI ở làng nghề tái chế nhôm và làng nghề kim khí đều ở mức rất cao (> 600), trong khi ở làng đúc đồng đúc đồng lại ở mức vừa phải (150 – 300).

3.7. *Đánh giá mức độ thân thiện môi trường của 2 phương pháp*

3.7.1 *So sánh mức độ thân thiện môi trường của hai kỹ thuật chiết*

Kết quả này cho thấy ASE thực hiện quá trình chiết nhanh hơn 27 lần, sử dụng ít dung môi hơn 4 lần, đồng thời giảm điện năng tới 36 lần so với phương pháp Soxhlet. Ngoài ra, ASE có thể xử lý tối đa 12 mẫu mỗi lần chạy, gần gấp đôi so với hệ thống Soxhlet, vốn chỉ có thể xử lý 6 mẫu. Các dung môi sử dụng để chiết PCDD/Fs như dicloromethane (DCM) và toluene, đều thuộc nhóm dung môi có tác động tiêu cực đến môi trường. Tuy nhiên, hệ thống ASE giúp giảm thiểu sự phát tán dung môi độc hại vào môi trường phòng thí nghiệm nhờ thiết kế khép kín hoàn toàn. Mức độ tự động hóa cao hơn của ASE so với Soxhlet cũng giúp giảm lao động thủ công và hạn chế rủi ro tiếp xúc hóa chất trong quá trình chiết.

3.7.2 *Đánh giá điểm xanh của phương pháp*

Hình 3.32 và hình 3.33 dưới đây trình bày điểm số điểm xanh của hai phương pháp phân tích dioxin/furan trong mẫu tro bay và tro đáy bằng phương pháp chiết ASE và Soxhlet, được tính toán bằng phần mềm AGREE Prep. Kết quả cho thấy phương pháp dựa trên ASE có điểm số “greenness” cao hơn (0,5) so với phương pháp dựa trên Soxhlet (0,31), với những lợi thế về thời gian chuẩn bị mẫu, mức độ tự động hóa và tiêu thụ năng lượng. Tuy nhiên, điểm số này chưa phản ánh đầy đủ lợi ích môi trường của ASE so với Soxhlet, do đánh giá này xem xét toàn bộ quy trình phân tích, bao gồm chiết, làm sạch và phân tích cuối cùng, trong khi nghiên cứu này chỉ so sánh riêng phương pháp chiết với các yếu tố khác giữ nguyên. Tóm lại, phương pháp chiết ASE là một giải pháp thay thế xanh hơn và hiệu quả hơn so với phương pháp chiết Soxhlet.



Phương pháp chiết ASE



Phương pháp Soxhlet

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tối ưu hóa quy trình phân tích 17 đồng loại độc của dioxin/furan trong các nền mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy sử dụng thiết bị chiết gia tốc dung môi và thiết bị sắc ký khí khối phổ phân giải cao. Phương pháp đã được xác nhận giá trị sử dụng với các thông số giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng, độ đúng độ thu hồi, độ lặp lại, độ tái lặp, độ không đảm bảo đo theo quy định của ISO 17025:2017. Tất cả các thông số của quy trình đều đáp ứng yêu cầu để phân tích dioxin trong mẫu thu thập tại làng nghề tái chế kim loại ở tỉnh Bắc Ninh, Việt Nam.

Kết quả dioxin/furan trong các mẫu tro tại các làng nghề tái chế kim loại ở tỉnh Bắc Ninh cho kết quả giá trị trung bình tổng TEQ lần lượt trong khoảng 60,8 – 359 ng TEQ/kg d.w và 2,59 - 6,16 ng TEQ/kg d.w. Các mẫu đất có tổng TEQ từ 0,067 ng TEQ/kg d.w đến 8,64 ng TEQ/kg d.w. Giá trị tổng TEQ trong mẫu đất đều thấp hơn giới hạn cho phép của QCVN 45: 2012/BTNMT (40 ng TEQ/kg d.w). Các mẫu trầm tích thu thập tại các làng nghề tái chế có tổng độ độc TEQ của 17 đồng loại độc của dioxin/furan hầu hết các mẫu trầm tích có tổng TEQ của dioxin/furan đều thấp hơn giới hạn cho phép của QCVN 43:2017/BTNMT (21,5 ng TEQ/kg d.w). Đặc điểm chung nhất của dioxin/furan trong các mẫu thu thập tại các làng nghề tái chế kim loại trên địa bàn tỉnh Bắc Ninh đều cho thấy sự chiếm ưu thế của các đồng loại chứa nhiều nguyên tử chlorine và đồng loại 2,3,4,7,8-PeCDF đóng góp nhiều nhất vào tổng TEQ của dioxin/furan trong các nền mẫu.

Hệ số tích lũy dioxin/furan trong trầm tích tại các làng nghề từ mức cao đến rất cao, trong khi chỉ số rủi ro sinh thái nằm mức cao ở các làng nghề tái chế nhôm và làng nghề kim khí.

Phương pháp phân tích sử dụng phương pháp chiết gia tốc dung môi có điểm “xanh” cao hơn so với phương pháp chiết Soxhlet.

KIẾN NGHỊ

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1, *A Comprehensive Evaluation of Dioxins and Furans Occurrence in River Sediments from a Secondary Steel Recycling Craft Village in Northern Vietnam*, Tác giả: **Hung Xuan Nguyen**, Xuyen Thi Nguyen, Hang Thi Hong Hang, Huong Thi Nguyen, Nam Duc Vu, Thao Thi Phuong Pham, Trung Quang Nguyen, Dat Tien Nguyen, Nam Thanh Duong, Anh Le Tuan Hoang, Tung Ngoc Nguyen, Nhan Van Le, Ha Viet Dao, Minh Truong Ngoc, Minh Quang Bui, Tạp chí Molecules 2024; Volume 29, Issue 8, 1788. Doi: 10.3390/molecules29081788. Tạp chí thuộc danh mục SCIE- Q2.

2, *Occurrence and Contamination Levels of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) in Soil and Sediment in the Vicinity of Recycle Waste Metal Casting Villages: Case Study in Vietnam*. Tác giả: **Hung Nguyen Xuan**, Quang Phan Dinh, Xuyen Nguyen Thi, Hang Mai Thi Hong, Anh Nguyen Phuc, Nhan Le Van, Minh Bui Quang, Trung Nguyen Quang, Binh Chu Dinh , Dat Nguyen Tien , Tuan Anh Le Hoang, Nam Vu Duc. Tạp chí Soil and Sediment Contamination: International Journal; <https://doi.org/10.1080/15320383.2024.2407643>. Tạp chí thuộc danh mục SCIE- Q2.

3, *Comparative efficiency of soxhlet and accelerated solvent extraction (ASE) methods for dioxin/furan analysis in ash samples: A green chemistry perspective*. Tác giả: **Xuan Hung Nguyen**, Duc Nam Vu, Quang Minh Bui, Quang Trung Nguyen, Anh Tuan Nguyen. Tạp chí Green Analytical Chemistry, 12 (2025) 100227. <https://doi.org/10.1016/j.greeac.2025.100227>. Tạp chí thuộc danh mục ESCI – Q2

4, *So sánh hiệu quả chiết dioxin/furan bằng phương pháp chiết gia tốc dung môi và phương pháp chiết Soxhlet trong mẫu đất và trầm tích*. Tác giả: **Nguyễn Xuân Hưng**, Vũ Đức Nam, Bùi Quang Minh, Nguyễn Quang Trung, Nguyễn Anh Tuấn. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Tập 66, Số 10 ĐB-HH, [https://doi.org/10.31276/VJST.66\(10DB-HH\).50-55](https://doi.org/10.31276/VJST.66(10DB-HH).50-55).