

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ
CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

-----o0o-----



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**

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 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**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT
NGÀNH HOÁ PHÂN TÍCH**

Mã số: 9.44.01.18

**Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ**

Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)

VŨ ĐỨC NAM

BÙI QUANG MINH

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: *"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"* 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 20

Nguyễn Xuân Hưng

Lời cảm ơn

Với tất cả những gì sâu sắc nhất, tôi xin được gửi lời cảm ơn tới TS. Vũ Đức Nam, TS. Bùi Quang Minh là những đã hướng dẫn tôi trong suốt quá trình nghiên cứu, hoàn thiện luận án này. Tôi cũng xin được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới các những thầy cô đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và tạo mọi điều kiện thuận lợi cũng như luôn động viên và tạo điều kiện giúp đỡ tôi trong quá trình hoàn thành nghiên cứu này.

Tôi xin chân thành cảm ơn hợp phần 1: *“Đánh giá nguy cơ ô nhiễm Dioxin phát thải vào môi trường từ một số hoạt động làng nghề truyền thống”*, mã số hợp phần: TDDIOX.01/22-24 và hợp phần 5 *“Nâng cao chất lượng phân tích dioxin của phòng thí nghiệm đạt tầm quốc tế”*, mã số hợp phần: TDDIOX.05/22-24 thuộc đề án KHCN trọng điểm cấp Viện Hàn lâm KH&CN VN: *“Nghiên cứu nguy cơ tích lũy dioxin và dẫn xuất phát sinh từ một số hoạt động kinh tế xã hội đến chuỗi sản xuất thực phẩm”* đã hỗ trợ kinh phí cho tôi thực hiện luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Lãnh đạo, Tập thể cán bộ Phòng Thí nghiệm trọng điểm nghiên cứu về Dioxin, đã tạo điều kiện về cơ sở vật chất, trang thiết bị nghiên cứu và giúp đỡ tôi hết sức nhiệt tình trong suốt quá trình thực nghiệm.

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

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Lãnh đạo, Phòng Đào tạo, Khoa Hóa học và các Phòng chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ đã tạo điều kiện tốt nhất cho tôi trong quá trình học tập và nghiên cứu đề luận án của tôi được hoàn thành.

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

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

Nghiên cứu sinh

Nguyễn Xuân Hưng

MỤC LỤC

MỤC LỤC	i
DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT	ii
DANH MỤC BẢNG	iii
DANH MỤC HÌNH	iv
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	8
1.1 Tổng quan về dioxin/furan	8
1.1.1. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin	8
1.1.2. Polychlorinated dibenzofuran	9
1.1.3. Tính chất hóa lý	10
1.1.4. Độc tính của dioxin/furan	13
1.2 Nguồn gốc và sự hình thành dioxin/furan	15
1.3 Nghiên cứu về dioxin/furan ở Việt Nam	19
1.3.1. Thực trạng ô nhiễm dioxin/furan trong môi trường Việt Nam	19
1.3.2. Sự phát thải dioxin/furan ra môi trường	22
1.3.3. Các quy định về dioxin/furan trong môi trường	23
1.4 Phân tích dioxin/furan	23
1.4.1. Phương pháp chiết, làm sạch và làm giàu	25
1.4.2. Phương pháp phân tích trên thiết bị HRGC/HRMS	28
1.5 Làng nghề tái chế kim loại	29
1.5.1. Làng tái chế nhôm	31
1.5.2. Làng đúc đồng	32
1.5.3. Làng nghề kim khí	32
1.6 Đánh giá rủi ro với hệ sinh thái của dioxin tại làng nghề	33
1.6.1. Đánh giá rủi ro với hệ sinh thái	33
1.7 Hóa phân tích xanh trong phân tích dioxin	35
CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	39
2.1 Đối tượng nghiên cứu	39
2.2 Hóa chất, thiết bị	44
2.2.1. Hóa chất, chất chuẩn	44
2.2.2. Thiết bị sắc ký khí khối phổ phân giải cao HRGC/HRMS	49
2.2.3. Các thiết bị phụ trợ	50
2.2.4. Các loại mẫu để thực hiện QA/QC	50
2.3 Nội dung nghiên cứu	51
2.3.1. Khảo sát lựa chọn điều kiện phân tích	51
2.3.2. Xác nhận giá trị sử dụng phương pháp phân tích	51
2.3.3. Đánh giá hiệu quả “xanh” của phương pháp phân tích	51
2.3.4. Đánh giá mức độ ô nhiễm và sự phân bố	51
2.3.5. Đánh giá rủi ro sinh thái	52
2.4. Phương pháp nghiên cứu	52
2.4.1. Phương pháp lấy mẫu bùn, đất, trầm tích, tro bay và tro đáy	52
2.4.2. Phương pháp chiết	53
2.4.3. Phương pháp làm sạch	54
2.4.4. Phương pháp làm giàu	55

2.4.5. Phương pháp phân tích trên thiết bị HRGC/HRMS	55
2.4.6. Phương pháp xử lý số liệu	56
2.4.7. Phương pháp đánh giá hiệu quả “xanh”	61
2.4.8. Phương pháp đánh giá rủi ro sinh thái	63
3.1. Tối ưu hóa điều kiện phân tích	65
3.1.1. Lựa chọn mảnh khối của dioxin/furan	65
3.1.2. Tối ưu hóa chương trình nhiệt độ GC	67
3.1.3. Xây dựng đường chuẩn	70
3.2. Kết quả khảo sát phương pháp chiết gia tốc dung môi	72
3.2.1. Mẫu đất	72
3.2.2. Mẫu tro bay	74
3.3. Đánh giá hiệu quả của phương pháp chiết gia tốc dung môi	75
3.3.1 Đánh giá hiệu quả phương pháp chiết	75
3.4. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp	81
3.4.1. Tóm tắt quy trình phân tích	81
3.4.2. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng	82
3.4.3. Độ đúng	84
3.4.4. Độ thu hồi	84
3.4.5. Độ lặp lại và độ tái lập	89
3.4.6. Độ không đảm bảo đo của phương pháp phân tích	90
3.4.7. Kết quả thử nghiệm liên phòng quốc tế	91
3.5. Kết quả dioxin trong các nền mẫu tại làng nghề	93
3.5.1. Kết quả dioxin/furan trong các mẫu tại các làng nghề	93
3.5.2. Mẫu tro bay và tro đáy	95
3.5.3. Mẫu đất	110
3.5.4. Mẫu trầm tích	120
3.6. Đánh giá rủi ro đối với hệ sinh thái	132
3.6.1. Ảnh hưởng của dioxin/furan trong trầm tích lên hệ sinh thái	132
3.7. Đánh giá mức độ thân thiện môi trường	134
3.7.1 So sánh mức độ thân thiện môi trường của hai kỹ thuật chiết	134
3.7.2 Đánh giá điểm “xanh” môi trường của phương pháp	135
KẾT LUẬN	139
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ	141
TÀI LIỆU THAM KHẢO	142
PHỤ LỤC	153

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

1. Các hợp chất hóa học viết tắt

<i>Chữ viết tắt</i>	<i>Tên hợp chất hóa học</i>
2,4-D	2,4-Dichlorophenoxyacetic acid
2,4,5-T	2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid
DCM	Dichlormethane
HepCDD	Heptachlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxin
HepCDF	Heptachlorinated dibenzofuran
HexCDD	Hexachlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxin
HexCDF	Hexachlorinated dibenzofuran
OCDD	Octachlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxin
OCDF	Octachlorinated dibenzofuran
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PCB	Polychlorinated Biphenyls
PCDD	Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins
PCDF	Polychlorinated dibenzofurans
PCDD/F	Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins/furans
PeCDD	Pentachlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxin
PeCDF	Pentachlorinated dibenzofuran
TeCDD	Tetrachlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxin
TeCDF	Tetrachlorinated dibenzofuran

2. Các thuật ngữ viết tắt

<i>Viết tắt</i>	<i>Thuật ngữ tiếng Việt</i>
AES	Phân tích quy mô sinh thái
AF	Hệ số tích lũy
AGREE Prep	Phương pháp đánh giá hóa học phân tích xanh cho quy trình chuẩn bị mẫu
ASE	Chiết gia tốc dung môi
BTNMT	Bộ Tài nguyên và Môi trường
CEN/TS	Ủy ban tiêu chuẩn Châu Âu/thông số kỹ thuật
CRM	Mẫu chuẩn đối chứng
DNA	Deoxyribonucleic Acid
HRGC	Sắc ký khí phân giải cao

HRMS	Khối phổ phân giải cao
IARC	Tổ chức nghiên cứu về ung thư quốc tế
ISO	Tổ chức tiêu chuẩn quốc tế
MDL	Giới hạn phát hiện của phương pháp
MQL	Giới hạn định lượng của phương pháp
NEMI	Chỉ số phương pháp môi trường quốc gia
LOQ	Giới hạn định lượng
POPs	Chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy
PT	Chương trình thử nghiệm liên phòng
QCVN	Quy chuẩn Việt Nam
R	Độ thu hồi
RI	Hệ số rủi ro sinh thái
TEF	Hệ số độ độc tương đương
TEQ	Độ độc tương đương
US EPA	Cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ
WHO	Tổ chức Y tế Thế giới

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Số lượng các đồng phân của các nhóm PCDD và PCDF	9
Bảng 1.2: Hằng số vật lí của các nhóm đồng loại dioxin/furan	11
Bảng 1.4: Các yếu tố chính ảnh hưởng sự tạo thành dioxin/furan	18
Bảng 1.5: Một số phương pháp phân tích dioxin/furan trong môi trường	24
Bảng 2.1: Danh sách, tọa độ và vị trí lấy mẫu tại làng nghề tái chế nhôm	40
Bảng 2.2: Danh sách, tọa độ và vị trí lấy mẫu tại làng đúc đồng	42
Bảng 2.3: Danh sách, tọa độ và vị trí lấy mẫu tại làng kim khí	43
Bảng 2.4: Danh sách các chất chuẩn sử dụng phân tích dioxin/furan	45
Bảng 2.5: Nồng độ các điểm chuẩn PCDD/F trong các dung dịch chuẩn	57
Bảng 3.1: Mẫu phổ của các đồng loại từ tetra đến octa của dioxin/furan	65
Bảng 3.2: Kết quả khảo sát thời gian lưu của 17 đồng loại độc của PCDD/F	67
Bảng 3.3: Độ phân giải của các đồng phân HxCDD và HxCDF	68
Bảng 3.5: Phương trình đường chuẩn và hệ số tương quan của dioxin/furan	71
Bảng 3.6: Kết quả PCDD/F trong mẫu đất chuẩn CRM	74
Bảng 3.7: Kết quả phân tích PCDD/F trong mẫu đất chuẩn CRM	77
Bảng 3.8: Hàm lượng PCDD/F trong trầm tích bằng 2 phương pháp chiết	78
Bảng 3.8: Hàm lượng PCDD/F trong tro bay chiết bằng 2 phương pháp	79
Bảng 3.9: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu tro đáy chiết bằng hai phương pháp	80
Bảng 3.10: Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp	83
Bảng 3.11: Độ đúng của phương pháp	84
Bảng 3.12: Độ thu hồi của phương pháp với mẫu đất	85
Bảng 3.13: Độ thu hồi của phương pháp với mẫu trầm tích	86
Bảng 3.14: Độ thu hồi của phương pháp với mẫu tro bay	87
Bảng 3.15: Độ thu hồi của phương pháp với mẫu tro đáy	88
Bảng 3.16: Độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp	89
Bảng 3.17: Độ không đảm bảo đo của phương pháp	90
Bảng 3.18: Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu trầm tích PT	92
Bảng 3.19: Hàm lượng và kết quả Z-score PCDD/F của mẫu tro bay	93
Bảng 3.20. Hàm lượng PCDD/Fs trong các nền mẫu lấy tại các làng nghề	95
Bảng 3.21: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu tro tại làng nghề tái chế nhôm	100
Bảng 3.22: Hàm lượng D/F trong tro ở làng đúc đồng	104
Bảng 3.23: Hàm lượng D/F trong mẫu tro tại làng nghề kim khí	108
Bảng 3.24: Hàm lượng PCDD/F trong đất tại làng tái chế nhôm	114
Bảng 3.25: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu đất tại làng nghề đúc đồng	117
Bảng 3.27. Hàm lượng PCDD/F trong trầm tích ở làng nghề tái chế nhôm	124
Bảng 3.28: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu trầm tích ở làng nghề đúc đồng	127
Bảng 3.29: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu trầm tích ở làng nghề kim khí	130

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1: Công thức cấu tạo của dioxin và furan	8
Hình 1.2: Sơ đồ quy trình tái chế kim loại	30
Hình 2.1: Bản đồ lấy mẫu môi trường tại làng tái chế nhôm	40
Hình 2.2: Bản đồ lấy mẫu môi trường tại làng đúc đồng mỹ nghệ	41
Hình 2.3: Bản đồ lấy mẫu môi trường tại làng kim khí	43
Hình 2.6: Sơ đồ hệ thống chiết mẫu ASE	54
Hình 2.5. Các chương trình nhiệt độ lò cột khảo sát	56
Hình 3.1: Phổ khối của các đồng loại dioxin và furan	66
Hình 3.2: Sắc đồ dioxin/furan theo các chương trình nhiệt độ	69
Hình 3.3: Đường chuẩn 17 đồng loại 2,3,7,8-PCDD/F	72
Hình 3.5: Độ lệch kết quả hàm lượng dioxin trong mẫu tro bay	75
Hình 3.7: Sơ đồ quy trình phân tích PCDD/F	82
Hình 3.8: Hàm lượng trung bình PCDD/F trong mẫu tro tại làng tái chế nhôm	96
Hình 3.9: Phân bố PCDD/F trong các loại mẫu tro tại làng tái chế nhôm	98
Hình 3.10: Tỷ lệ (%) TEQ của PCDD/F trong mẫu tro bay và tro đáy	99
Hình 3.11: Phân bố dioxin và furan trong mẫu tro tại làng đúc đồng	101
Hình 3.12: Tỷ lệ (%) hàm lượng PCDD/F trong mẫu tro tại làng đúc đồng	102
Hình 3.13: Tỷ lệ TEQ (%) các đồng loại độc PCDD/F trong mẫu tro	103
Hình 3.14: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu tro tại làng nghề kim khí	105
Hình 3.15: Tổng TEQ của PCDD/F trong mẫu tro tại làng kim khí	106
Hình 3.16: Tổng TEQ của PCDD/F trong mẫu tro đáy ở một số loại lò đốt	109
Hình 3.17: Trung bình TEQ của mẫu đất tại làng nghề tái chế nhôm	111
Hình 3.18: Tỷ lệ (%) hàm lượng PCDD/F trong mẫu đất tại làng tái chế nhôm	112
Hình 3.19: Tỷ lệ (%) TEQ của PCDD/F trong mẫu đất tại làng tái chế nhôm	113
Hình 3.20: Hàm lượng của PCDD/F trong mẫu đất tại làng nghề đúc đồng	115
Hình 3.21: Tỷ lệ (%)TEQ của PCDD/F trong mẫu đất ở làng nghề đúc đồng	116
Hình 3.22: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu đất làng nghề kim khí	119
Hình 3.23: Tỷ lệ (%) TEQ của PCDD/F trong mẫu đất tại làng nghề kim khí	119
Hình 3.24: Tỷ lệ (%) dioxin/furan trong trầm tích tại làng tái chế nhôm	121
Hình 3.26: Tỷ lệ (%) PCDD/F trong mẫu trầm tích tại làng đúc đồng	125
Hình 3.27: Tỷ lệ (%) TEQ của PCDD/F trong trầm tích tại làng đúc đồng	126
Hình 3.28: Tỷ lệ (%) hàm lượng PCDD/F trong mẫu trầm tích làng kim khí	128
Hình 3.29: Tỷ lệ (%) TEQ của PCDD/F trong trầm tích tại làng nghề kim khí	129
Hình 3.30: Chỉ số tích lũy PCDD/F tại các làng nghề tái chế kim loại	133
Hình 3.31: Chỉ số rủi ro sinh thái của PCDD/Fs tại các làng nghề.	134
Hình 3.32 Điểm “xanh” của phương pháp chiết ASE	136
Hình 3.33: điểm “xanh” của phương pháp Soxhlet	138

MỞ ĐẦU

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin (PCDD) và Polychlorinated dibenzofuran (PCDF) là nhóm chất ô nhiễm hữu cơ vô cùng độc hại và khó phân hủy trong môi trường, có khả năng tích lũy sinh học cao trong các bộ phận của cơ thể sinh vật. Dioxin/furan thuộc nhóm các hợp chất cần loại bỏ trong công ước Stockholm, bao gồm 210 đồng loại, một khi phơi nhiễm sẽ dẫn đến những biểu hiện bất thường, những rối loạn trong quá trình sinh trưởng và phát triển của con người, trong số đó 2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxin (2,3,7,8-TCDD) là chất có độc tính cao nhất. Dioxin/furan. Tổ chức Quốc tế Nghiên cứu về Ung thư (IARC) đã xếp 2,3,7,8-TCDD vào chất gây ung thư nhóm 1 – nghĩa là “chất gây ung thư ở người” và không có liều phơi nhiễm an toàn đối với dioxin/furan trên cơ thể người [1], [2]. Đối với sinh vật, với liều lượng phơi nhiễm vô cùng bé cũng có thể gây chết cho động vật thí nghiệm [3]. Như vậy, dioxin/furan không chỉ gây ra các tác động tiêu cực lên sức khỏe con người và sự tồn tại dioxin/furan trong môi trường gây ra hậu quả to lớn lên phát triển ổn định và bền vững của hệ sinh thái.

Dioxin/furan được tạo ra và phát thải một cách không chủ đích trong các hoạt động đốt cháy nhiên liệu, điển hình như quá trình tôi luyện sắt thép nguyên liệu và kim loại màu, sản xuất xi măng, đốt rác thải rắn trong sinh hoạt và sản xuất công nghiệp. Trong ngành luyện kim – đặc biệt là hoạt động thu hồi các kim loại từ phế liệu – được xem là một trong những nguồn phát thải dioxin/furan đáng lưu ý ra môi trường [2]. Tuy nhiên, trong báo cáo “Báo cáo môi trường quốc gia năm 2008” với chủ đề bảo vệ chất lượng môi trường làng nghề Việt Nam của Bộ Tài nguyên và Môi trường, và “Báo cáo hiện trạng ô nhiễm dioxin trong môi trường ở Việt Nam”, vấn đề ô nhiễm hợp chất hữu cơ độc hại và vô cùng khó bị biến tính như dioxin/furan tại các làng nghề truyền thống chưa được đề cập [4], [5]. Các báo cáo này không tiến hành điều tra hay khảo sát cụ thể về ô nhiễm dioxin trong khu vực làng nghề. Lĩnh vực về dioxin/furan trong các làng nghề cần được bổ sung tiến hành các chương trình điều tra, khảo sát và đánh giá tác động lên con người và môi trường trong tương lai.

Hàm lượng dioxin/furan trong môi trường rất thấp, do vậy công tác điều tra, khảo sát và phân tích dioxin/furan trong các nền mẫu môi trường gặp rất nhiều khó khăn. Một trong phương pháp phân tiêu chuẩn hiện nay là phương pháp phân tích US EPA 1613B, sử dụng kỹ thuật chiết Soxhlet và thiết bị sắc ký khí ghép nối đầu dò khối phổ phân giải cao. Chiết Soxhlet là một kỹ thuật chiết truyền thống tuy nhiên quá trình chiết tiêu tốn nhiều thời gian và vật tư, hóa chất. Chiết gia tốc dung môi là kỹ thuật chiết hiện đại mới ra đời vừa mang lại hiệu quả chiết đạt yêu cầu, giảm thiểu thời gian và hóa chất là phương án khắc phục nhược điểm của kỹ thuật chiết Soxhlet.

Mô hình sản xuất tại các làng nghề nghề chuyên biệt một số loại hình sản xuất, đã có lịch sử ra đời và phát triển từ rất lâu đời ở nước ta, không chỉ là công việc mưu sinh của người dân mà còn là nét văn hóa đặc sắc của dân tộc ta. Một trong những loại hình sản xuất làng nghề hoạt động có thể tạo ra và làm phát tán chất ô nhiễm hữu cơ bền vững: dioxin/furan ra môi trường chính là tái chế các loại kim loại ở tỉnh Bắc Ninh, Việt Nam. Tại các làng nghề do vẫn sử dụng công nghệ sản xuất thô sơ nên rủi ro phát tán ô nhiễm ra môi trường rất cao. Do vậy đề tài “*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*” được tiến hành với mục tiêu như sau:

Một là nghiên cứu các thông số và điều kiện phân tích phù hợp nhất ứng dụng kỹ thuật chiết gia tốc dung môi để phân tích dioxin/furan trong các loại mẫu đất, mẫu trầm tích, mẫu tro bay và tro đáy thu thập tại các làng nghề tại tỉnh Bắc Ninh.

Hai là tiến hành 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 những rủi ro về mặt sinh thái tại khu vực nghiên cứu.

Đề tài thực hiện có giá trị khoa học và thực tiễn mang lại đóng góp cho xã hội như sau:

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 khắt khe trong phân tích hàm lượng siêu vết dioxin/furan trong các mẫu môi trường, đồng thời góp phần bổ sung, hoàn thiện cơ sở lý thuyết và ứng dụng kỹ thuật chiết hàm lượng vết các hợp chất ô nhiễm độc hại và khó phân huỷ có nguồn gốc hữu cơ trong môi trường. Kết quả nghiên cứu đã đóng góp một phần nhỏ làm giàu thêm cơ sở dữ liệu khoa học cho việc áp dụng các công nghệ và kỹ thuật mới, hiện đại nhằm phân tích chính xác các chất ô nhiễm độc hại và có hàm lượng ở mức siêu vết (ng/kg) trong môi trường, đồng thời đảm bảo cho độ chính xác và tính tin cậy của kết quả nghiên cứu mang lại.

Các kết quả của đề tài là một nguồn cung cấp dữ liệu cho các nhà quản lý để có biện pháp kiểm soát các chất độc hại có nguồn gốc hữu cơ bền vững phát sinh từ chính trong hoạt động sản xuất nhằm bảo vệ môi trường, hệ sinh thái và bảo vệ sức khỏe người dân sinh sống và làm việc trong và vùng lân cận các làng nghề truyền thống.

➤ Những đóng góp mới của đề tài:

Kết quả nghiên cứu của đề tài đã đưa ra và tối ưu được một số điều kiện trong quá trình chiết gia tốc dung môi (ASE) kết hợp phương pháp định tính và định lượng trên thiết bị HRGC/HRMS để xác định và định lượng chính xác hàm lượng siêu vết của dioxin/furan trong mẫu tro bay, tro đất và trầm tích được thu thập tại một số làng nghề truyền thống chuyên về thu gom và tái chế kim loại. Nghiên cứu đã góp phần khẳng định, kỹ thuật chiết ASE giúp tiết kiệm thời gian làm việc, tiêu tốn ít hóa chất hơn so với kỹ thuật chiết Soxhlet nhưng có hiệu suất chiết vẫn đảm bảo yêu cầu phân tích.

Kết quả phân tích dioxin trong một số loại mẫu của đề tài đã bước đầu phát hiện hàm lượng hợp chất dioxin/furan trong các mẫu môi trường chịu ảnh hưởng từ hoạt động sinh hoạt và sản xuất tại các làng nghề tái chế, đồng thời đánh giá đặc điểm và mức độ ô nhiễm của các hợp chất này. Kết quả của việc đánh giá rủi ro lên hệ sinh thái cũng cho thấy dioxin/furan trong trầm tích tại khu vực nghiên cứu gây ra rủi ro tiềm ẩn lên hệ sinh thái tại các làng nghề chịu ảnh hưởng.

Phương pháp chiết gia tốc dung môi áp dụng chiết dioxin/furan trong mẫu rắn môi trường có điểm “xanh” tốt hơn so với phương pháp chiết Soxhlet. Phương pháp chiết sử dụng kỹ thuật ASE sử dụng ít dung môi hơn; tiết kiệm năng lượng hơn, giảm thời gian chiết đồng thời mức độ tự động hóa cao hơn so với phương pháp chiết áp dụng kỹ thuật Soxhlet.

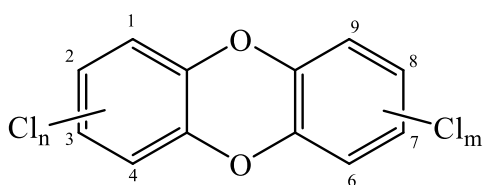
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1 Tổng quan về dioxin/furan

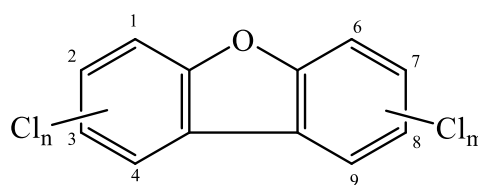
Dioxin và furan là hai nhóm hợp chất có đặc điểm, tính chất về cấu tạo và về mặt hóa học, các hằng số về vật lý tương tự nhau. Hai hợp chất lần lượt có tên hoá học đầy đủ là polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin (PCDD) và polychlorinated dibenzofuran (PCDF). Do có tính chất tương tự nhau, nên cả hai nhóm chất này được gọi chung là dioxin. Dioxin/furan lần đầu tiên được biết đến và được các nhà khoa học gọi tên trong khoảng 200 năm trước tại một nhà máy chuyên sản xuất một số loại hóa chất ở Đức [6]. Ô nhiễm dioxin/furan là một trong những đề tài nguy hiểm và đáng lo ngại về chất lượng môi trường, gây ra những sự đe dọa về sức khỏe bởi các hợp chất thuộc nhóm này có độc tính vô cùng cao, rất bền vững trong môi trường và có khả năng tích lũy và khuếch đại sinh học trong chuỗi thức ăn. Khi các cơ quan, bộ phận của con người bị phơi nhiễm, dioxin/furan có thể gây ra hàng loạt tác động tiêu cực lên cơ thể như rối loạn nội tiết, tổn thương gan, suy giảm miễn dịch, dị tật, biến dị bất thường và đặc biệt là nguy cơ gây bệnh ung thư. Do khả năng tồn tại lâu dài trong đất, trầm tích và cơ thể sinh vật, dioxin/furan gây ảnh hưởng xấu, tác động mạnh lên sự phát triển ổn định và tồn tại của hệ sinh thái [1, 3].

1.1.1. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin là tên gọi nhóm các đồng loại có chứa nhân dibenzo-*p*-dioxin. Mỗi phân tử độc chất dioxin có chứa hai nhân là cấu trúc vòng benzene liên kết với nhau thông qua một vòng có chứa 2 nguyên tử oxygen [7]. Công thức về hình thái cấu tạo chung của phân tử dioxin và furan được thể hiện chi tiết trong hình 1.1. Trong đó, nguyên tử hydrogen trên vòng benzene có thể bị nguyên tử chlorine thay thế tại các vị trí từ 1 đến 4 và 6 đến 9.



Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin



Polychlorinated dibenzofuran

Hình 1.1: Công thức cấu tạo của dioxin và furan

Trên phân tử dibenzo-*p*-dioxin, bị các nguyên tử chlorine thay thế từ một đến tám nguyên tử hydrogen để tạo ra các đồng loại khác nhau. Các tiền tố mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta hoặc octo chỉ số lượng nguyên tử chlorine trên phân tử và số từ 1-9 chỉ vị trí nguyên tử chlor thế vào vòng benzene [7]. Mặc dù có tổng cộng 75 đồng loại khác nhau của hợp chất PCDD (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin) được biết đến (xem

bảng 1.1), nhưng chỉ có 7 đồng loại trong số đó được đặc biệt quan tâm vì chúng thể hiện độc tính cao. Bảy đồng loại đó là những loại trong cấu trúc mà ít nhất 4 nguyên tử Hydrogen bị thay thế bởi các nguyên tử chlorine ở vị trí 2,3,7,8 trên vòng benzene 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 và OCDD [7]. Phần lớn các nghiên cứu về phương pháp phân tích và đánh giá ô nhiễm dioxin chỉ tập trung vào 07 đồng loại bị thay thế ít nhất 4 nguyên tử hydrogen bằng các nguyên tử chlorine ở các vị trí 2,3,7,8 trên vòng benzene là những đồng loại được Tổ chức Y tế Thế Giới (WHO) quy ước hệ số độc tương đương [8]. Hợp chất độc hại 2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxin là được biết đến là hóa chất độc hại nhất do con người tạo ra [9]. Các đồng loại 2,3,7,8-dioxin có tính ổn định hóa học cao, không bị phân hủy hoàn toàn trong điều kiện axit, bazơ mạnh; tan rất ít trong nước nhưng lại có thể có độ hòa tan cao trong môi trường hữu cơ như toluene, hexane [7].

1.1.2. Polychlorinated dibenzofuran

Polychlorinated dibenzofuran có cấu tạo phân tử, số lượng vòng benzene và tính chất hóa học, vật lý tương tự như polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin, chỉ khác duy nhất ở cầu nối giữa 2 vòng benzene trên phân tử chỉ có 1 nguyên tử oxygen thay vì 2 nguyên tử [7]. Cấu tạo PCDF trình bày trong hình 1.1. PCDF có 135 đồng loại khác nhau và trong đó có 10 đồng loại có chứa ít nhất 4 chlor tại vị trí thế 2,3,7,8 trên vòng benzene và được Tổ chức Y tế Thế Giới (World Health Organization - WHO) quy định hệ số độc tương đương. Số lượng các đồng phân của PCDFs thể hiện trên bảng 1.1.

Bảng 1.1. Số lượng các đồng phân của các nhóm PCDD và PCDF

Số lượng nguyên tử chlorine	PCDD	Số lượng đồng phân	PCDF	Số lượng đồng phân
1	Mono - CDD	2	Mono - CDF	4
2	Di - CDD	10	Di - CDF	16
3	Tri - CDD	14	Tri - CDF	28
4	Tetra - CDD	22	Tetra - CDF	38
5	Penta - CDD	14	Penta - CDF	28
6	Hexa - CDD	10	Hexa - CDF	16
7	Hepta - CDD	2	Hepta - CDF	4
8	Octa - CDD	1	Octa - CDF	1
Tổng		75	Tổng	135

Nguồn: WHO 2005 [8]

PCDF có tính chất hóa học và đặc tính về vật lý tương tự PCDD. Tính chất hóa lý và độ độc của của PCDF cũng phụ thuộc chủ yếu vào số lượng và vị trí của các nguyên

từ chlorine trên phân tử. PCDD và PCDF đều mang trên mình đặc điểm đáng chú ý nhất là tính ổn định cao về hóa học, vật lý và khả năng tích lũy cao trong môi trường [9].

1.1.3. Tính chất hóa lý

Các đặc tính về hóa học và vật lý của polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin và polychlorinated dibenzofuran (được biết đến với tên gọi là dioxin/furan) có vai trò rất then chốt và trực tiếp tác động tới sự phân bố và đặc điểm của hai nhóm chất này trong các trầm tích, đất, nước và không khí. Độ tan của hai nhóm độc chất này trong môi trường nước rất thấp. Độ tan trong nước của hợp chất 2,3,7,8-TCDD là 19,3 ng/L, của OCDD là 0,074 ng/L, của hợp chất 2,3,7,8-TCDF là 419 ng/L và hợp chất 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF là 1,35 ng/L [10], [11]. Có thể thấy rằng càng có nhiều chlorine trong phân tử thì độ tan càng giảm. Do độ tan rất thấp dẫn tới trong môi trường, dioxin/furan chủ yếu xuất hiện và liên kết với thành phần hữu cơ trong thành phần đất, trầm tích và liên kết vật lý trên bề mặt các hạt bụi lơ lửng trong môi trường không khí.

Bảng 1.2 thể hiện các thông số về đặc tính vật lý của một số hợp chất dioxin/furan. Áp suất bay hơi của các hợp chất dioxin/furan vô cùng thấp, do đó chúng hầu như rất ít khi tồn tại ở thể khí trong điều kiện vật lý môi trường bình thường. Tuy nhiên, chúng thường liên kết trên bề mặt các hạt bụi hoặc vật chất dạng hạt trong không khí, hoặc bám vào bề mặt hạt keo hữu cơ trong đất, trầm tích và các loại vật chất có thành phần hữu cơ khác trong môi trường. Chính vì vậy, dioxin/furan dễ dàng tích lũy trong đất, trong trầm tích và trên bề mặt các hạt vật chất nhỏ nhẹ, xuất hiện lơ lửng trong không khí. Hợp chất độc hại 2,3,7,8-TCDD hóa hơi ở áp suất $1,5 \times 10^{-9}$ mmHg tại 25°C. Áp suất bay hơi của nhóm PCDDs thấp hơn nhóm PCDFs, PCDDs có áp suất bay hơi từ $2,16 \times 10^{-12}$ mmHg đến $9,48 \times 10^{-10}$ mmHg ở trong khi của PCDF là từ $1,07 \times 10^{-10}$ mmHg đến $8,96 \times 10^{-9}$ mmHg ở 25°C [12].

Bảng 1.2: Hằng số vật lý của các nhóm đồng loại dioxin/furan

<i>Hợp chất</i>	<i>Áp suất hơi ở 25°C (mm Hg)</i>	<i>Log Kow</i>	<i>Độ tan ở 25°C (mg/L)</i>	<i>Chỉ số Henry</i>
TeCDD	$81,0 \times 10^{-6}$	6,40	35×10^{-3}	$13,5 \times 10^{-2}$
PenCDD	$73,1 \times 10^{-9}$	6,60	12×10^{-3}	$10,7 \times 10^{-4}$
HexCDD	$59,3 \times 10^{-10}$	7,30	44×10^{-5}	$18,3 \times 10^{-3}$
HepCDD	$32,2 \times 10^{-10}$	8,00	24×10^{-5}	$51,4 \times 10^{-3}$
OCDD	$83,4 \times 10^{-12}$	8,20	74×10^{-7}	$27,6 \times 10^{-3}$
TeCDF	$25,2 \times 10^{-7}$	6,20	42×10^{-3}	$60,6 \times 10^{-3}$
PenCDF	$27,3 \times 10^{-8}$	6,40	24×10^{-3}	$20,4 \times 10^{-3}$
HexCDF	$28,2 \times 10^{-9}$	7,00	13×10^{-4}	$58,7 \times 10^{-3}$
HepCDF	$99,0 \times 10^{-10}$	7,90	14×10^{-5}	$57,6 \times 10^{-3}$
OCDF	$38,4 \times 10^{-11}$	8,80	14×10^{-5}	$40,4 \times 10^{-4}$

Nguồn Aberg: [13]

Hệ số phân tán octanol/nước (K_{ow}): K_{ow} là một tham số quan trọng đặc trưng cho tính ưa mỡ (lipophilicity) của các hợp chất hữu cơ. Hằng số K_{ow} được xác định bằng tỷ số giữa nồng độ bão hòa của chất tan trong pha octanol và nồng độ bão hòa của chất tan trong pha nước. Giá trị K_{ow} càng cao chứng tỏ chất càng ưa mỡ, có xu hướng tích lũy trong mô sinh học; ngược lại, giá trị thấp cho thấy chất dễ tan trong nước hơn [14]. Hằng số log K_{ow} (hệ số phân bố octanol/nước) của dioxin/furan cho thấy được xu hướng xuất hiện và phân bố của nhóm hợp chất này trong thành phần môi trường và cho thấy chúng có ái lực cao với các pha hữu cơ. Cụ thể, các đồng loại PCDD và PCDF được thay thế nguyên tử hydrogen bằng ít nhất từ bốn đến tám nguyên tử chlorine trong cấu tạo phân tử có giá trị log K_{ow} lần lượt dao động từ 6,20 đến 8,2 và từ 5,6 đến 8,0. Điều này chứng tỏ dioxin có xu hướng liên kết chặt chẽ với các thành phần hữu cơ trong đất và trầm tích, gần như không hòa tan trong nước, dẫn đến sự tích tụ và tồn lưu lâu dài trong môi trường và làm tăng nguy cơ lan truyền trong chuỗi thực phẩm [12].

Hệ số phân bố carbon hữu cơ K_{oc} : thể hiện tồn lưu của dioxin/furan trong thành phần lơ lửng trong nước. Nghiên cứu của tác giả Lodge và Cook trong mẫu trầm tích tại hồ Ontario cho thấy Log K_{oc} của hợp chất độc hại nhất 2,3,7,8-TCDD trong khoảng 7,25 đến 7,59 [15]. Hằng số K_{oc} (hằng số hấp phụ vào chất hữu cơ trong đất) là một chỉ số cần thiết và dữ liệu có vị trí then chốt to lớn trong việc xem xét các chất độc có thành phần hữu cơ như dioxin/furan và các độc chất có tính chất tương tự khác liên kết thông qua cầu nối hóa lý với các vật chất có tính chất hữu cơ trong môi trường đất và trầm tích. Một giá trị K_{oc} cao cho thấy hợp chất có xu hướng gắn kết mạnh mẽ với các vật liệu hữu cơ, thay vì hòa tan vào nước hoặc di chuyển dễ dàng trong môi trường. Đối với

dioxin/furan, giá trị Koc cao thể hiện một đặc điểm là các hợp chất này tồn tại chủ yếu dưới dạng liên kết với các hạt có tính chất như chất hữu cơ trong đất và trầm tích, làm tăng khả năng tồn lưu lâu dài của chúng trong thành phần môi trường. Điều này có nghĩa là dioxin/furan sẽ rất ít di chuyển theo dòng nước và không khí. Dioxin/furan chủ yếu sẽ tích tụ trong các lớp đất, trầm tích.

Dioxin và furan là các độc chất có tính ổn định và bền vững về mặt hóa học rất cao. Độc chất này rất khó bị mất đi hoặc biến tính trong môi trường có mặt axit mạnh hay kiềm mạnh, đồng thời cũng không bị thủy phân trong nước ở trong điều kiện về nhiệt độ và áp suất thông thường. Các hợp chất này có điểm nhiệt độ nóng chảy và giá trị nhiệt độ sôi tương đối cao. Đặc biệt, hợp chất độc nhất do con người tạo ra 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) có nhiệt độ sôi lên đến khoảng 412°C. Dioxin và furan có thể được tạo ra và phát hiện thấy trong khoảng nhiệt độ từ 750 đến 900°C, thường xảy ra trong các quá trình oxy hóa không hoàn toàn các vật chất hữu cơ, trong trạng thái dư chlor, các vật liệu nguồn gốc chẳng hạn như đốt rác, chất thải rắn y tế, chất thải rắn công nghiệp hoặc các quá trình luyện kim từ phế liệu. Tuy nhiên, ngay cả ở nhiệt độ cao tới 1200°C, quá trình xử lý các đồng loại, đồng phân khác nhau của hợp chất này vẫn chưa hoàn toàn diễn ra triệt để và có thể xảy ra theo hai chiều thuận nghịch song song, tức là các sản phẩm phân hủy có khả năng tái kết hợp để hình thành lại dioxin/furan. Chỉ ở trạng thái các điều kiện phù hợp và nhiệt độ, khoảng từ 1200°C đến 1400°C hoặc cao hơn, quá trình phân hủy dioxin/furan mới đạt được mức độ gần như hoàn toàn, nhờ phá vỡ hoàn toàn các liên kết bền vững trong cấu trúc phân tử của chúng. Do đó, để xử lý triệt để dioxin/furan, cần áp dụng các công nghệ nhiệt độ rất cao như đốt ở lò thiêu hủy chuyên dụng có kiểm soát chặt chẽ điều kiện vận hành [7].

Chu kỳ bán phân rã hay phân hủy là một thông số đóng một vai trò vô cùng quan trọng để đánh giá mức độ tồn lưu của dioxin/furan trong các đối tượng môi trường khác nhau. Ở người, khoảng thời gian cần thiết để dioxin/furan giảm đi một nửa hàm lượng là khoảng 7 năm. Trong môi trường đất trên tầng bề mặt là 9 – 12 năm và các lớp sâu hơn lần lượt là thời gian chỉ còn 50% hàm lượng là từ 25 đến 100 năm và trong trầm tích, thì dioxin/furan có thể không bị phân hủy hoàn toàn trong vòng hàng trăm năm [9].

Các đặc điểm về độ tan trong nước, áp suất hóa hơi, hệ số phân bố giữa các pha khác nhau, phản ứng axit, kiềm, phân hủy nhiệt, chu kỳ bán phân rã là những thông số đóng vai trò quan trọng thể hiện đặc tính ô nhiễm và tồn tại của các chất độc này trong các thành phần môi trường. Các đặc tính về mặt vật lý, đặc trưng về cấu tạo phân tử và hóa học của dioxin/furan cho thấy, hợp chất độc hại một khi xuất hiện thì có khả năng tồn tại và gây ảnh hưởng lâu dài trong tự nhiên.

1.1.4. Độc tính của dioxin/furan

Giá trị tổng độ độc tương đương (TEQ) biểu thị cho tổng độ độc của 17 đồng loại thông qua hệ số độc tương đương (TEF) và nồng độ khối của chúng trong các hạt lơ lửng, trong pha hữu cơ tồn tại trong thành phần môi trường. Để tính toán tổng TEQ cho các mẫu môi trường, giá trị TEF của từng đồng loại sẽ được nhân với nồng độ của chúng trong mẫu môi trường. TEF là yếu tố quy đổi độ độc hại của các đồng loại dioxin/furan dựa trên mức độ độc hại tương đối của từng đồng loại so với đồng loại dioxin có độc tính cao nhất. Mỗi đồng loại dioxin/furan có một giá trị TEF riêng, được xác định qua nghiên cứu và thử nghiệm độc tính [8], [16]. TEQ (Toxic Equivalency Quotient) được tính bằng tổng các giá trị TEF (Toxic Equivalency Factor) của từng đồng phân độc, giúp xác định mức độ độc hại tổng thể của các hợp chất trong mẫu môi trường. Các giá trị TEF do Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) đề xuất và công bố, trong đó hai hợp chất 2,3,7,8-TCDD và 1,2,3,7,8-PCDD được xem là có độc tính cao nhất, với hệ số TEF được quy định là 1 [8].

Theo các nghiên cứu về sức khỏe do Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC) thực hiện, hợp chất 2,3,7,8-Tetra-CDD đã được xác định là một trong những chất gây ung thư cho cả người và động vật khi có sự phơi nhiễm vào trong cơ thể [1], [17]. Dioxin/furan từ các nguồn thải như khí thải, tro bay lắng đọng theo không khí, mưa xuống các lưu vực hoặc tầng đất bề mặt, tại đây các loài sinh vật nhỏ, các động vật phù du, kể cả loại thực vật hấp thu dioxin/furan vào cơ thể của chúng và thậm chí lan truyền tới cả con người. Các loài vật nuôi như trâu, bò, lợn và gà có thể bị nhiễm dioxin/furan thông qua việc ăn phải thức ăn hoặc nguồn nước bị ô nhiễm, hoặc tiêu thụ các loài sinh vật như côn trùng, giun đất, cá... đã tích tụ các hợp chất độc hại này. Khi đi vào cơ thể động vật, dioxin/furan không bị phân hủy mà tích lũy dần trong các mô mỡ và gan – là những nơi có xu hướng lưu giữ các hợp chất tan trong chất béo. Về lâu dài, quá trình tích tụ này dẫn đến việc tồn dư dioxin/furan trong các sản phẩm chăn nuôi như thịt, gan, trứng và sữa. Khi con người tiêu thụ thực phẩm có nguồn gốc từ động vật hoặc cây trồng tại các khu vực bị ô nhiễm, các chất độc này sẽ theo chuỗi thức ăn xâm nhập vào cơ thể. Con đường phơi nhiễm qua thực phẩm được xem là nguồn tiếp xúc chính với dioxin/furan trong cộng đồng sống gần các khu vực bị nhiễm độc [1], [18], [19], [20]. Ngoài con đường ăn uống, con người còn có thể phơi nhiễm với dioxin thông qua nhiều hình thức khác như hít phải không khí hoặc bụi chứa dioxin, tiếp xúc trực tiếp với đất, nước hoặc các bề mặt bị ô nhiễm. Các hoạt động sản xuất, xử lý chất thải hoặc sinh hoạt tại khu vực ô nhiễm cũng có thể làm tăng nguy cơ tiếp xúc. Khi xâm nhập vào cơ thể, dioxin không bị đào thải nhanh chóng mà có khả năng tích lũy lâu dài trong các mô mỡ. Đặc điểm này khiến dioxin trở thành một trong những chất độc khó phân hủy sinh học.

Theo các nghiên cứu, chu kỳ bán phân hủy trung bình của dioxin/furan trong cơ thể người là khoảng 7 năm – nghĩa là phải mất gần ấy thời gian để một nửa lượng dioxin tích tụ được phân giải, khiến nguy cơ ảnh hưởng sức khỏe kéo dài trong nhiều năm sau khi phơi nhiễm [20].

Bảng 1.3: Hệ số độc tương đương (TEF) của các đồng loại độc dioxin/furan

<i>Dioxin</i>	<i>TEF</i>	<i>Furan</i>	<i>TEF</i>
2,3,7,8-TeCDD	1	2,3,7,8-TeCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
1,2,3,4,7,8-HexCDD	0,1	2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
1,2,3,6,7,8-HexCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HexCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HexCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HexCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HepCDD	0,01	2,3,4,6,7,8-HexCDF	0,1
OCDD	0,0003	1,2,3,7,8,9-HexCDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8-HepCDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-HepCDF	0,01
		OCDF	0,0003

Nguồn: Aberg [13]

Phơi nhiễm dioxin và furan theo thời gian, tùy thuộc vào mức độ tiếp xúc, có thể là nguyên nhân quan trọng gây ra nhiều vấn đề về sức khỏe nghiêm trọng ở người. Ví dụ như bệnh ung thư các cơ quan bộ phận, bệnh lý về tim mạch, bệnh rối loạn chức năng chuyển hóa insulin, rối loạn chức năng gan, cùng các triệu chứng bất thường trên da và tóc [9]. Do đặc tính ưa chất béo, các hợp chất này khi phơi nhiễm và tồn lưu trên cơ quan bộ phận người hoặc động vật sẽ chủ yếu xuất hiện trong các thành phần cấu tạo về lipid. Trong cơ thể, các đồng loại độc của dioxin/furan có khả năng liên kết với thụ thể hydrocacbon thơm (Ah receptor – AhR) tạo ra sản phẩm không mong muốn. Sau khi liên kết với AhR, phức hợp này tiếp tục tương tác với một loại protein khác gọi là Arnt (Ah-receptor nuclear translocator) để được vận chuyển vào nhân tế bào. Tại đây, chúng gắn vào DNA, gây ra các biến di bất bình thường trong mã hóa kiểu gene, từ đó dẫn đến những biểu hiện, dấu hiệu hoặc cấu trúc cấu tạo dị dạng trên cơ thể [3], [8], [21]. Dioxin trong cơ thể người chủ yếu được tìm thấy trong mô mỡ, các cơ quan có cấu trúc lipid, và thậm chí là trong sữa mẹ [22]. Trong môi trường, các dioxin/furan có thể tồn lưu lâu dài trong thành phần đất và trầm tích, từ đó xâm nhập vào thực vật và các sinh vật sống trong đất thông qua hệ rễ, chuỗi thức ăn hoặc sự tiếp xúc trực tiếp. Theo cơ chế tích lũy sinh học, dioxin/furan lan truyền qua các bậc sinh vật tiêu thụ bậc cao và cuối cùng đích đến vào cơ quan, bộ phận trong cơ thể người thông qua việc tiêu thụ thực phẩm bị nhiễm

như rau xanh, thịt và cá [18], [23], [24]. Nghiên cứu tác động về mặt dịch tế học của dioxin/furan trên nhóm người từng bị phơi nhiễm dioxin đã chỉ ra rằng, theo thời gian, nguy cơ mắc các bệnh ung thư các cơ quan và rối loạn các chuyển hóa trong cơ thể của nhóm đối tượng này tăng cao một cách đáng kể [3], [9], [18], [22], [25].

Ở Việt Nam, theo Thông tư liên tịch số 20/2016/TTLT-BYT-BLĐTBXH ngày 30/6/2016 của Liên Bộ Y tế, Bộ Lao động - Thương binh và Xã hội quy định danh mục các loại bệnh li, dị tật, dị dạng có liên quan trực tiếp đến phơi nhiễm với hóa chất độc hại dioxin/furan, gồm 8 hội chứng rối loạn tâm sinh lý; 31 loại biến dị, biến dạng bẩm sinh gây ra triệu chứng bất thường sức khỏe và sinh lý [26].

Đối với vật nuôi, đồng loại độc 1,2,3,7,8,9-HxCDD đã được chứng minh là tác nhân gây bệnh và mang tới cái chết cho hàng triệu con gà tại Hoa Kỳ vào năm 1957, do gây rối loạn chức năng tim và khoang bụng [6]. Đối với chuột, khi bị nhiễm 2,3,7,8-TCDD thì khả năng sinh lí và tình trạng sức khỏe chuột con được sinh ra bởi chuột mẹ nhiễm 2,3,7,8-TCDD bị suy giảm [6]. Đối với cá, nhiễm 2,3,7,8-TCDD dẫn tới hoạt tử vảy, xuất huyết, giảm tăng trưởng thậm chí gây chết. Đối với chó, chồn nếu nhiễm dioxin/furan liều cao sẽ dẫn tới tác hại rất lớn lên sức khỏe, thậm chí gây ra cái chết [6]. Như vậy, nhiễm dioxin dẫn tới suy giảm sức khỏe của động vật, thậm chí là nguyên nhân gây chết.

Đối với hệ sinh thái, ô nhiễm dioxin/furan có thể làm suy giảm sự bền vững vốn có môi trường và cản trở sự phát triển thông thường và ổn định. Nhiều nghiên cứu về cân bằng sinh thái đã chứng minh rằng, mặc dù dioxin/furan chỉ xuất hiện với hàm lượng thấp trong đất, nước, trầm tích, nhưng chúng vẫn tiềm tàng nguy cơ cao gây suy thoái hệ sinh thái. Ví dụ, tại hồ chứa Rybnik (Ba Lan), nơi chứa đựng và bị tác động bởi nước thải sản xuất, thải ra từ các khu công nghiệp lân cận, dioxin/furan được xác định có khả năng ô nhiễm dioxin/furan trong các sản xuất sắt thép, luyện kim và hóa chất – những ngành có khả năng phát thải cao các hợp chất này [27]. Tại hồ Venice (Ý), sau một vụ nổ nhà máy hóa chất, dioxin/furan được phát hiện trong thành phần không khí, sau đó lắng đọng xuống trầm tích hồ thông qua hiện tượng giáng thủy và sự tích tụ trong các hạt lơ lửng [28]. Tương tự, tại Đài Loan, các ao chứa nước thải của nhà máy hóa chất cũng ghi nhận sự xuất hiện và tích lũy dioxin/furan trong trầm tích [29]. Ngoài ra, các nghiên cứu đánh giá chỉ số rủi ro sinh thái tiềm tàng từ dioxin/furan trong trầm tích đã xác nhận rằng: các đồng loại khác nhau của chất này là một trong yếu tố quan trọng có ảnh hưởng hết sức tiêu cực đến hệ các loài sinh vật tại những khu vực bị ô nhiễm.

1.2 Nguồn gốc và sự hình thành dioxin/furan

Dioxin và furan được tổng hợp và phát tán ra môi trường theo nhiều con đường và từ nhiều nguồn gốc khác nhau, bao gồm các giai đoạn, công đoạn khi tiến hành sản

xuất thuốc trừ sâu, tẩy trắng bột giấy, các lò đốt chất rắn phát sinh từ sinh hoạt hàng ngày của người dân, lò đốt chất thải, phế liệu, bùn thải và sản phẩm phụ không mong muốn trong sản xuất công nghiệp và các vật liệu nguy hại, lò luyện kim loại, cùng với các quá trình đốt cháy nhiên liệu khác và hiện tượng cháy tự nhiên [2], [7], [30]. Quá trình hình thành các đồng loại của dioxin/furan chịu ảnh hưởng bởi một số yếu tố quan trọng như: sự hiện diện của chlor trong buồng đốt, nhiệt độ, thời gian cháy và sự có mặt của kim loại xúc tác. Trong các phản ứng cháy, dioxin/furan có thể được tạo ra một cách không chủ động thông qua hai cơ chế chính: từ các tiền chất có sẵn và qua quá trình tổng hợp từ đầu theo cơ chế *de novo* [7]. Khi tạo thành, dioxin/furan có thể ở dạng khí trong khí thải hoặc tồn tại trên các bề mặt hạt tro bay, tro đáy.

Tại các cơ sở thu gom và tái chế kim loại như đồng, nhôm, sắt, quá trình tái chế phế liệu, vốn chứa các tạp chất hữu cơ như nhựa, dầu mỡ,... Tại đó, phế liệu được đưa vào lò nấu chảy ở điều kiện nhiệt độ rất cao, nóng chảy hoàn toàn các kim loại. Trong các lò nung chảy kim loại, các thông số vận hành hệ thống sản xuất vô tình tạo thành những yếu tố thuận lợi cho sự tổng hợp và phát thải dioxin/furan ra môi trường [2], [30]. Các hợp chất này có thể được tổng hợp trong nhiều quy trình luyện kim như tuyển quặng, thiêu kết quặng sắt, nấu chảy chì, sản xuất magie dioxide, titan dioxide, cũng như trong quá trình tái chế kim loại như đồng, nhôm, chì,... Sự hiện diện của các ion kim loại nhiều điện tích khác nhau đóng vai trò là chất xúc tác, thúc đẩy quá trình tạo ra dioxin/furan [2]. Tro thải tạo ra và phát tán từ các quá trình này bao gồm tro bay và tro đáy. Tro đáy rơi xuống đáy lò trong quá trình đốt, trong khi tro bay được giữ lại nhờ hệ thống xử lý khí thải và sau đó được thu gom tại các nhà máy luyện kim công nghiệp. Tuy nhiên, tại các làng nghề truyền thống chuyên về tái chế kim loại hoạt động với quy mô nhỏ và công nghệ lạc hậu, khí thải, tro bay và tro đáy thường không được thu gom, xử lý đúng cách mà bị xả trực tiếp ra môi trường, gây ra hậu họa cho môi trường, cho con người và sinh vật.

Hai cơ chế chính trên con đường hình thành và ô nhiễm các đồng loại độc của dioxin/furan tại các nguồn thải bao gồm: Thứ nhất, cơ chế tạo ra bắt đầu từ các tiền chất có sẵn như polychlorinated biphenyl (PCB), polychlorophenols, chlorobenzene và các hydrocarbon vòng đã bị chlor hóa. Các hợp chất này có thể trải qua quá trình ngưng tụ để tạo thành các phân tử dioxin và furan. Thứ hai, cơ chế tổng hợp *de novo* – xảy ra khi các vật liệu giàu carbon có mặt trong buồng đốt kết hợp với oxygen, chlor và các ion kim loại nhiều hóa trị. Trong điều kiện nhiệt độ cao phù hợp, các yếu tố này kích hoạt các phản ứng chuỗi dẫn đến quá trình tổng hợp dioxin/furan từ các chất đốt không chứa clo ban đầu [7], [31], [32], [33], [34].

Trước hết, dioxin/furan có thể được tạo ra từ các chất có cấu trúc tương tự. Các hợp chất này thường là những hợp chất có cấu trúc vòng và chứa nguyên tử chlorine, điển hình như chlorobenzene, chlorophenol và polychlorinated biphenyls (PCB). Khi các hợp chất này xuất hiện trong điều kiện nhiệt độ cao thích hợp—thường gặp trong các buồng đốt hoặc các lò sản xuất công nghiệp—chúng có thể tham gia vào các phản ứng hóa học ngưng tụ hoặc tái kết hợp và biến đổi cấu tạo phân tử, dẫn đến sự tổng hợp các đồng loại của dioxin và furan [35]. Một số tiền chất dioxin/furan tiêu biểu có thể kể đến như 2-chlorophenol; 2,4-dichlorophenol, 2,4,5-trichlorophenol; 2,4,6-trichlorophenol; 2,3,4,6-tetrachlorophenol và pentachlorophenol, các chất chlorobenzen, chloro polyaromatic hydrocarbon [35]. Ví dụ như từ các phân tử tiền chất là hợp chất 3,4- dichlorophenol bị mất đi 2 nguyên tử hydrogen sẽ kết hợp với phân tử 2,4,5-trichlorophenol bị mất đi 2 nguyên tử hydrogen, sau đó lại mất đi 1 nguyên tử chlor sẽ tạo thành nguyên tử tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxin các đồng loại thế vị trí 1,2,7,9; 1,3,7,8; 1,2,6,8 của nhóm đồng loại TCDD [35]. Từ một phân tử 2,4-trichlorophenol trùng hợp với 1 phân tử 2,4,5-trichlorophenol để tạo thành 1,2,7,8-tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxin. Sự hình thành các đồng loại dioxin/furan theo cơ chế tổng hợp từ tiền chất diễn ra nhanh hơn, ở nhiệt độ cao hơn và polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin chiếm ưu thế cao hơn so với nhóm polychlorinated dibenzofuran trong tổng nồng độ PCDD/F. Cơ chế này thường diễn ra mạnh mẽ trong pha khí tại vùng nhiệt độ cao của lò đốt, có nhiệt độ cao trên 300°C [31], [36], [37], [38].

Thứ hai, dioxin/furan được tạo ra từ vật liệu hữu cơ ban đầu theo cơ chế tổng hợp *de novo*. Trong cơ chế này, các hợp chất PCDD/F được tổng hợp từ các sản phẩm hữu cơ bị oxy hóa chưa hoàn toàn, một loạt dây chuyền các phản ứng của các chất có chứa chlor, thành phần hữu cơ có trong nhiên liệu hoặc nguyên liệu đốt. Quá trình này chủ yếu xảy ra trên pha rắn (bụi) trong các lò đốt, với mức nhiệt độ thấp hơn so với cơ chế hình thành từ tiền chất. Đáng chú ý, trong cơ chế *de novo*, các đồng loại furan thường chiếm ưu thế so với dioxin [37], [38]. Nghiên cứu của tác giả Anderson và cộng sự cho thấy tỷ lệ nồng độ giữa PCDD và PCDF là một thông số đóng vai trò then chốt việc xác định nguồn gốc phát thải dioxin/furan. Thành phần các đồng loại của dioxin/furan không chỉ phản ánh đặc trưng của từng nguồn phát sinh mà còn giúp phân biệt các loại hình phát thải khác nhau [39]. Chẳng hạn, trong các lò luyện đồng, thành phần các đồng loại dioxin/furan tương đối giống với thành phần được tạo ra từ trong buồng đốt của quá trình xử lý chất thải rắn công nghiệp và chất thải sinh hoạt. Trong khi đó, ở lò luyện nhôm, đồng loại 2,3,7,8-TCDF lại cho nồng độ cao hơn hẳn, cho thấy sự phân biệt rõ ràng về nguồn phát sinh so với các hệ thống khác như lò luyện đồng hay lò đốt chất thải rắn [40], [41]. Từ các chất hữu cơ trong nhiên liệu, nguyên liệu thông qua quá trình

cháy, sẽ tổng hợp nên các chất có cấu trúc mạch vòng, sau đó các chất này kết hợp thành các chất có cấu trúc tương tự dioxin và furan rồi bị chlor hóa thành các chất polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin và polychlorinated dibenzofuran [31], [37], [42].

Trong sự hình thành dioxin/furan tại các lò đốt, các yếu tố chính ảnh hưởng sự tạo thành và phát thải dioxin/furan thể hiện dưới bảng 1.4 dưới đây.

Bảng 1.4: Các yếu tố chính ảnh hưởng sự tạo thành dioxin/furan

<i>TT</i>	<i>Yếu tố</i>	<i>Ảnh hưởng</i>
1	Công nghệ	Sự hình thành dioxin/furan thường diễn ra một cách bị động khi quá trình đốt cháy một phần các chất hữu cơ diễn ra, hoặc khi hệ thống điều chỉnh nhiệt độ, nguyên nhiên liệu và thiết bị kiểm soát, kiểm tra ô nhiễm không được lắp đặt hoặc vận hành hiệu quả
2	Nhiệt độ	Nhiệt độ là thông tin vô cùng quan trọng và ảnh hưởng đến quá trình này, với vùng nhiệt độ hình thành dioxin/furan dao động từ 200°C đến 650°C, trong đó khoảng 200°C – 450°C, đặc biệt là khoảng 300°C, được xem là điều kiện tối ưu nhất cho sự tổng hợp các hợp chất độc hại này.
3	Kim loại	Một số kim loại như đồng (Cu), sắt (Fe), nhôm (Al) có mặt trong phản ứng và thúc đẩy nhanh quá trình diễn ra các phản ứng tạo ra dioxin/furan. Ngược lại, các hợp chất có thành phần lưu huỳnh (S) và nitơ (N) có thể ức chế quá trình hình thành dioxin/furan.
4	Sulfur và Nitrogen	Những thành phần vật chất có thành phần Nitrogen và Sulfur gây ra sự cản trở quá trình tạo ra và phân tán hợp chất hữu cơ độc hại này
5	Chlor	Chlor ở trạng thái liên kết trong các phân tử hữu cơ, dạng hợp chất vô cơ. Sự có mặt của chlor trong thành phần cấu trúc hạt có vị trí then chốt và nguyên nhân tăng cường sự tổng hợp dioxin/furan.

Nguồn: Bawden 2004 [7]

Dioxin/furan là các kết quả không mong muốn, tạo ra trong một số công đoạn sản xuất 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D); 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) hai thành phần thuốc trừ sâu nguy hiểm. Trong các công đoạn tổng hợp nên hợp chất 2,4,5-T, nếu nhiệt độ ở giai đoạn phản ứng thứ hai vượt quá 160°C, một phản ứng phụ có thể xảy ra, dẫn đến sự tạo thành hợp chất hữu cơ POPs độc nhất mà con người tạo ra (TCDD) [43]. Trong thời kì diễn ra cuộc chiến tranh ở Việt Nam, chất độc da cam, chứa chủ yếu 2,4-D và 2,4,5-T, được quân đội Mỹ sử dụng rộng rãi để rải xuống nhiều khu vực ở nước ta. Các công đoạn trong nhà máy chế tạo ra các hợp chất này đã vô tình tổng hợp ra PCDD/F, chất gây ô nhiễm nguy hiểm. Tại các khu vực nước

ta bị quân đội Mỹ phun rải chất độc da cam/dioxin, đặc biệt là các vùng đất trong phạm vi sân bay dùng để lưu trữ và xử lý hóa chất, đã dẫn tới hậu quả là các điểm nóng ô nhiễm dioxin, dẫn đến tác động lâu dài và tình trạng phơi nhiễm và ảnh hưởng rất nặng nề đối với môi trường và sức khỏe cộng đồng trong nhiều thập kỷ sau. Các khu vực sân bay, nơi chất da cam được lưu trữ và xử lý, đã trở thành các điểm nóng ô nhiễm chất da cam có chứa thành phần dioxin/furan, tác động xấu đến môi trường sống và sức khỏe cư dân [4].

Một trong số những ngành tạo ra và gây ô nhiễm dioxin/furan là ngành giấy và bột giấy, quá trình tẩy trắng bằng các hợp chất chứa chlor có thể dẫn đến sự hình thành các đồng loại độc của dioxin, điển hình là 2,3,7,8-TCDD. Các đồng loại độc và không độc qua nước thải và bùn thải từ cơ sở sản xuất, nếu không được xử lý sẽ gây ô nhiễm dioxin/furan ra môi trường. Nghiên cứu tại các khu vực lúi về phía dưới dòng chảy của sông tiếp nhận nước thải từ nhà máy giấy cho thấy sự hiện diện của 2,3,7,8-TCDD trong mô của các loài thủy sinh như tôm và cá, cho thấy quá trình sản xuất giấy là nguồn phát thải dioxin và góp phần vào sự phát tán ra tận sinh vật của các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) trong môi trường thủy sinh [44].

Một số hoạt động dân sinh và sản xuất công nghiệp như đốt rác, chất thải, tái chế và nấu chảy các kim loại, cũng như sản xuất hóa chất, là các công đoạn có thể dẫn đến sự tổng hợp và phát tán không chủ định các hợp chất dioxin/furan. Các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững, rất khó phân hủy này được phát thải ra môi trường thông qua các đường phát tán chính bao gồm khí thải, nước thải, tro bay và tro đáy. Theo nghiên cứu của Phạm Thị Ngọc Mai, hệ số phát thải dioxin/furan từ một số loại hình sản xuất và gia công kim loại biến thiên trong khoảng từ 0,007 đến 702 $\mu\text{g TEQ}$ dioxin trên mỗi tấn sản phẩm, cho thấy mức độ tổng hợp và phát tán dioxin/furan có thể rất khác nhau trong cùng một loại hình sản xuất và giữa các loại hình tùy thuộc vào loại kim loại, công nghệ sản xuất và điều kiện vận hành của từng cơ sở [41]. Như vậy, với sản lượng sản xuất kim loại hàng trăm hoặc hàng nghìn tấn trong một năm, sự phát thải dioxin trong các ngành này là tương đối đáng kể. Như vậy, các biện pháp ngăn ngừa, hạn chế tạo thành và phát thải dioxin/furan trong ngành luyện kim, sản xuất kim loại rất cần được đề xuất và thực hiện.

1.3 Nghiên cứu về dioxin/furan ở Việt Nam

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

Độ tan trong nước rất thấp và khả năng bay hơi kém là nguyên nhân giải thích cho hiện diện và tồn tại chủ yếu của PCDD/F trong pha hữu cơ của đất, trầm tích hơn là lơ lửng nước và phân tán trong không khí [10], [11], [45]. Trong thành phần hữu cơ của đất và trầm tích, trên bề mặt hạt bụi lơ lửng, dioxin/furan tồn tại rất lâu dài, chu kỳ bán

đã, bán phân hủy của hóa chất độc hại dioxin/furan trong khoảng từ 2,7 đến 274 năm [46].

Ở Việt Nam chúng ta, ngày nay có hai nguồn ô nhiễm dioxin/furan đáng quan tâm bao gồm: Một là ô nhiễm trong môi trường là hậu quả của chiến tranh khi quân đội Mỹ phun rải, độc da cam/dioxin đặc biệt là các điểm nóng như sân bay quân sự ở thành phố Biên Hòa (Đồng Nai), sân bay thành phố Đà Nẵng, sân bay quân sự ở Phù Cát (Bình Định). Trong giai đoạn từ năm 1961 đến 1972, ước tính có một lượng khoảng 360 kg chất độc dioxin/furan đã bị quân đội Mỹ phun rải vào môi trường nước ta. Tại các khu vực này, đặc điểm ô nhiễm đáng lưu ý của nguồn dioxin/furan là là sự chiếm ưu thế về tổng TEQ của hợp chất 2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxin — đồng loại có độc tính cao nhất trong 17 đồng loại độc của dioxin/furan [47]. Trong một báo cáo về ô nhiễm chất da cam của Văn phòng ban chỉ đạo 33, Bộ Tài nguyên và môi trường, một số mẫu trầm tích thu thập trong phạm vi Sân bay Biên Hòa có hàm lượng dioxin/furan vô cùng cao, lên tới hàng nghìn pg TEQ/kg d.w [4]. Tại khu vực môi trường tại sân bay thuộc thành phố Đà Nẵng — một trong những điểm nóng ô nhiễm chất da cam/dioxin nghiêm trọng ở Việt Nam — các mẫu đất lấy trên bề mặt (độ sâu từ 0 đến 20 cm) tại khu vực nhiễm độc trong sân bay vào năm 1998 cho thấy trung bình hàm lượng của đồng loại 2,3,7,8-TCDD lên đến 46.212 ng TEQ/kg chất khô (d.w), vượt xa ngưỡng an toàn môi trường. Hiện tại, khoảng 50.000 m³ đất và bùn ô nhiễm dioxin tại khu vực này đã được cô lập và lưu giữ trong khu vực riêng biệt nhằm ngăn chặn phát tán ra môi trường [4]. Như vậy, có thể thấy trải qua hơn khoảng thời gian 50 năm kể từ khi quân đội Mỹ đưa vào sử dụng và làm rò rỉ chất độc hóa học có chứa dioxin trong chiến tranh Việt Nam, dioxin/furan vẫn tồn tại trong đất và là rủi ro từ môi trường gây đe dọa cho sức khỏe người dân và sự phát triển của hệ sinh thái một cách an toàn tại khu vực.

Nguồn thứ hai đến từ các loại hình sản xuất mà trong đó có quá trình đốt nguyên-nhiên liệu như đốt chất rác thải rắn sinh hoạt, rác trong sản xuất công nghiệp và rác thải có chứa thành phần nguy hại, luyện kim, tái chế kim loại, giấy và sản xuất liên quan một số hóa chất. PCDD/F được tạo ra không chủ đích từ quá trình đốt cháy và phơi nhiễm lên các sinh vật trong hệ sinh thái, vào cơ thể sinh vật thông qua khí thải từ lò đốt, nước thải sản xuất và một phần từ tro thải. Chúng có thể lan truyền thông qua quá trình tích tụ, lắng đọng từ không khí, tiếp nhận từ nguồn nước ô nhiễm hoặc bị rửa trôi từ các khu vực đã bị ô nhiễm từ trước. Như phần trên đã đề cập ở các mục trên, đất và trầm tích là các pha có khả năng tiếp nhận, tích lũy dioxin/furan rất cao do tính chất khó phân hủy và ái lực mạnh của các đồng loại của dioxin/furan với pha hữu cơ. Một đề tài của nhóm nghiên cứu Shiozaki và cộng sự vào năm 2010, mẫu trầm tích sông Sài Gòn có hàm lượng dioxin trong khoảng 890 - 2400 ng/kg d.w, sông Mê Kông là 220 - 510 ng/kg d.w

[48]. Trong khi đó trầm tích lấy tại biển Cần Giờ có hàm lượng dioxin trong khoảng 98 - 540 ng/kg d.w theo công bố của Kishida và cộng sự vào năm 2010 [49]. Tại Hà Nội, trong trầm tích thu thập tại đáy hồ Hồ Tây và hồ Trúc Bạch vào năm 2002 có hàm lượng dioxin trong khoảng 450 - 615 ng/kg d.w [49]. Kết quả khảo sát mẫu đất bề mặt vào năm 2003 của nhóm tác giả Nguyễn Hùng Minh và cộng sự tại khu vực bãi rác ở thành phố Hà Nội và Tp. HCM đưa ra hàm lượng dioxin trung bình tại các khu vực lần lượt là 6100 ng/kg d.w và 370 ng/kg d.w [50]. Mặt khác 02 mẫu đất tại Nga Bạch, huyện Nga Sơn, tỉnh Thanh Hóa được khảo sát năm 2013 của Văn phòng ban chỉ đạo 33, nơi mà không có các hoạt động sản xuất có nguy cơ phát thải dioxin, hàm lượng dioxin lần lượt là 0,790 và 3,42 ng TEQ/kg d.w [4]. Tại tỉnh Thái Nguyên – thủ phủ của ngành công nghiệp luyện kim lớn của cả nước – hoạt động của các nhà máy sản xuất, gia công, tôi luyện kim màu và sản xuất sắt thép được xác định là nguồn tạo ra và phát tán dioxin/furan đáng kể ra môi trường. Việc phát thải này là một trong những lí do của sự mất ổn định và phát triển của hệ sinh thái trong đất, suy giảm chất lượng không khí và ô nhiễm môi trường nước vùng lân cận các cơ sở này. Kết quả nghiên cứu 5 mẫu trầm tích năm 2013 gần phạm vi các công xưởng tôi luyện, sản xuất sắt thép, sản xuất kẽm kim loại và sản xuất gạch cho hàm lượng trung bình dioxin trong khoảng 0,840 - 2,80 ng TEQ/kg d.w [4]. Đất và trầm tích tại làng tái chế rác điện tử Bùi Dâu, tỉnh Hưng Yên trong một khảo sát vào năm 2015 cũng phát hiện thấy ô nhiễm dioxin/furan với hàm lượng trong đất và trầm tích lần lượt là 2,9 pg TEQ/g d.w và 4,4 pg TEQ/g d.w [51]. Qua đây cho thấy, trong môi trường đất và môi trường trầm tích tại trong phạm vi ảnh hưởng của nhà máy luyện kim, bãi chôn lấp rác thải, khu vực làng nghề tái chế các loại rác thải từ sản phẩm điện tử, các lưu vực gần các điểm nóng chất da cam/dioxin đều cho thấy sự tồn lưu dioxin/furan trong đất và trầm tích.

Trong khi đó, tại một số loại hình làng nghề truyền thống chuyên tái chế, gia công, đúc tạo kim loại, các lò tái chế – thường hoạt động với công nghệ lạc hậu, kiểm soát nhiệt độ và khí thải kém. Nơi đây chứa đựng một số hoạt động thuộc vào một trong những loại hình có thể phát thải dioxin/furan đáng lưu ý. Quá trình nấu chảy phế liệu chứa tạp chất hữu cơ như nhựa, cao su, dầu mỡ... ở nhiệt độ không ổn định là điều kiện phù hợp cho sự tạo ra và lan truyền dioxin/furan ra các khu vực, lưu vực đất, hồ, ao hồ, sông suối, gây tác động lên hệ sinh vật và người dân sinh sống trong các làng trên. Bên cạnh việc các loại phế liệu không tái chế được, các loại rác, chất thải, sản phẩm có tính nguy hại phát sinh trong quá trình tuyển chọn phế liệu và tro bay và tro đáy thải sau quá trình tái chế không được tổ chức quản lí và tiến hành xử lí đúng cách mà đổ thẳng ra môi trường, dẫn tới làm lan truyền dioxin ra đất và trầm tích trong các lưu vực của làng, song song với sự lắng đọng từ khí thải của các lò tái chế xuống đất và trầm tích bề mặt.

Do đó, việc khảo sát và tiến hành đánh giá sự thực trạng ô nhiễm dioxin/furan tại các làng nghề truyền thống ở nước ta chuyên hành nghề tái chế kim loại là hết sức cần thiết. Đây là loại hình sản xuất có khả năng phát sinh dioxin/furan, trong khi các nguồn phát thải lại được lấp đặt và quá trình sơ chế, tôi luyện, đúc khuôn diễn ra trong các hộ gia đình nằm trong khu dân cư.

1.3.2. Sự phát thải dioxin/furan ra môi trường

Một số loại hình công nghiệp có hoạt động sản xuất có khả năng phát sinh và lan truyền dioxin/furan ra môi trường bao gồm: ngành luyện kim (đặc biệt là tái chế kim loại), sản xuất xi măng, sản xuất bột giấy (đặc biệt trong công đoạn tẩy trắng), và hoạt động đốt rác thải, chất thải rắn [2]. Ngành luyện kim bao gồm luyện và gia công sắt thép và các kim loại khác như Cu, Al, Pb, ... đều có khả năng làm hình thành và thải ra dioxin/furan trong công đoạn thiêu kết nguyên liệu là quặng kim loại hoặc phế liệu chứa kim loại để sản xuất ra phôi kim loại. Kết quả khảo sát trong giai đoạn 2012-2013 của Bộ Tài nguyên và Môi trường tại tỉnh Thái Nguyên cho thấy, hàm lượng các đồng loại độc của dioxin/furan trong khí thải tại cơ sở sản xuất sắt thép Thái Nguyên ứng dụng công nghệ lò điện hồ quang là 13,7 - 46 pg TEQ/Nm³, nhà máy luyện thép là 8,06 - 9,85 pg TEQ/Nm³, nhà máy luyện kẽm là 3310 pg TEQ/Nm³ [4]. Trong tro bay từ cơ sở sản xuất này, hàm lượng tổng các đồng loại độc dioxin/furan trong mẫu tro bay dao động trong khoảng 0,19 - 1030 pg TEQ/g, trong mẫu tro đáy tại nhà máy luyện thép là 5,51 pg TEQ/g và trong mẫu tro bay tại cơ sở luyện kẽm nằm trong khoảng 8,94 - 3800 pg TEQ/g. Mặt khác, mẫu tro đáy tại một nhà máy tái chế nhôm và nhà máy thép ở Việt Nam có hàm lượng dioxin/furan trung bình lần lượt là 279,8 pg TEQ/g và 4,96 pg TEQ/g, mẫu tro bay cũng tại nhà máy tái chế nhôm trên có hàm lượng dioxin/furan là 2410 pg TEQ/g trong một cuộc khảo sát năm 2019 [40]. Đối với nước thải, kết quả quan trắc, phân tích tại một số cơ sở, xưởng luyện thép và luyện kim màu cho thấy nồng độ dioxin/furan ở mức rất thấp, dao động trong khoảng từ 0,51 đến 2,55 pg TEQ/L. Điều này cũng cho thấy rằng mặc dù nước thải không phải là con đường phát thải chính, nhưng vẫn tiềm ẩn nguy cơ làm phát tán dioxin/furan và cần được kiểm soát chặt chẽ [4]. Như vậy, trong ngành luyện kim, khí thải và tro bay là hai loại vật chất có khả năng mang dioxin/furan từ nguồn ra môi trường. Dioxin/furan bám dính trên bề mặt hạt lơ lửng, trên hạt tro bay sau khi phát tán thông qua hệ thống ống khói vào không khí có thể theo các cơ lắng đọng hoặc bị cuốn theo nước mưa, sương dẫn đến tích lũy trong các thành phần đất và tích tụ xuống trầm tích. Trong khi đó, tro bay thu gom, bảo quản, vận chuyển và xử lý bằng phương thức phù hợp hoàn toàn có thể trở thành nguồn ô nhiễm thứ cấp, làm lan truyền dioxin/furan vào môi trường xung quanh.

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

Trước những mối nguy hại nghiêm trọng mà dioxin/furan gây ra trên cơ thể con người bị phơi nhiễm và các loại sinh vật, Việt Nam đã xây dựng và ban bố các Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia quy định ngưỡng giới hạn cho phép của dioxin trong các thành phần môi trường như môi trường nước, đất nông nghiệp và đất dân dụng, trầm tích nước ngọt và không khí xung quanh. Hiện nay, Việt Nam đã xây dựng các loại tiêu chuẩn, quy định, quy chuẩn để kiểm soát việc phát thải dioxin/furan đối với các loại hình sản xuất có phát thải dioxin, có thể kể đến như:

- QCVN 45:2012/BTNMT về ngưỡng giới hạn cho phép của dioxin trong một số loại đất, trong đó thấp nhất là đất sử dụng trồng cây hàng năm 40 ng/kg TEQ theo khối lượng khô, cao nhất là đất thương mại và đất nông nghiệp 120 ng/kg TEQ theo khối lượng khô;
- QCVN 43:2017/BTNMT quy định về chất lượng trầm tích đưa ra giới hạn cho phép của dioxin trầm tích nước ngọt và nước lợ đều là 21,5 ng/kg TEQ theo khối lượng khô.

Các quy chuẩn về chất lượng khí thải, nước thải như:

- QCVN 30:2012/BTNMT về chất lượng khí thải của lò đốt chất thải công nghiệp;
- QCVN 51:2013/BTNMT về chất lượng khí thải của khí thải công nghiệp sản xuất thép;
- QCVN 41:2011/BTNMT về chất lượng khí thải của đồng xử lý chất thải nguy hại đối với lò nung xi măng;
- QCVN 61-MT:2016/BTNMT về chất lượng khí thải của lò đốt chất thải rắn sinh hoạt;
- QCVN 02:2012/BTNMT về chất lượng khí thải của lò đốt chất thải y tế hay QCVN 12-MT:2015/BTNMT quy định về chất lượng nước thải công nghiệp giấy và bột giấy.

Đặc điểm chung của các QCVN là các thông số, các ngưỡng nồng độ cho phép đối với các hợp chất dioxin trong môi trường ở mức rất thấp, thường được đo bằng đơn vị ppt (phần triệu tỷ). Mức ngưỡng này phản ánh tính chất cực kỳ độc hại và sự tồn lưu trong khoảng thời gian lâu dài của dioxin/furan trong môi trường, đồng thời cũng cho thấy mối quan ngại sâu sắc của chính phủ Việt Nam đối với vấn đề về ô nhiễm dioxin/furan trong các nguồn thải và môi trường.

1.4 Phân tích dioxin/furan

Dioxin/furan là hóa chất độc hại, có tác động nghiêm trọng lên cho con người và hệ các loài sinh vật, do vậy việc phát hiện sự tồn lưu và lan truyền của chất này trong các thành phần môi trường là việc làm thực sự rất cần thiết để xây dựng các giải pháp,

phương án phòng ngừa và xử lý hậu quả. Hàm lượng dioxin/furan có mặt trong các thành phần môi trường đều ở mức siêu vết, vô cùng khó phát hiện, do vậy phương pháp phân tích dioxin/furan đều đòi hỏi độ chính xác, độ nhạy và độ chọn lọc rất cao. Một số phương pháp phân tích dioxin/furan hiện đang được các cơ quan quản lý bảo vệ về môi trường của một số nước phát triển trên thế giới ban hành được trình bày trong bảng 1.5 dưới đây.

Bảng 1.5: Một số phương pháp phân tích dioxin/furan trong môi trường

<i>Stt</i>	<i>Tên phương pháp</i>	<i>Mã số và cơ quan ban hành</i>	<i>Năm</i>
1	Phân tích tetra đến octa- chlorinated dibenzo- <i>p</i> -Dioxins và furan bằng phương pháp pha loãng đồng vị HRGC/HRMS	US EPA 1613B	1994
2	Phân tích Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxin, Polychlorinated Dibenzofuran, Polychlorinated Biphenyls và Polycyclic Aromatic Hydrocarbon từ nguồn cố định	US EPA 23	1991
3	Phương pháp thu thập mẫu và phân tích polychlorinated, polybrominated và brominated/chlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins và dibenzofurans trong không khí xung quanh	US EPA TO-9A	1999
4	Chất lượng nước: Phân tích tetra đến octa chlorinated dioxin và furan sử dụng phương pháp pha loãng đồng vị HRGC/HRMS	ISO 18073:2004	2004
5	Chất lượng đất: Phân tích dioxin, furan và dioxin-like Polychlorinated biphenyls bằng thiết bị sắc ký khí ghép nối đầu dò khối phổ phân giải cao	ISO 13914:2013	2015
6	Phân tích nồng độ khối của PCDDs/PCDFs và dioxin-like PCBs tại nguồn phát thải cố định	CEN/TS 1948-4	2017

Các phương pháp phân tích hóa học sử dụng để phát hiện và định lượng dioxin/furan trong các loại mẫu rắn khác nhau, như mẫu đất, mẫu trầm tích, mẫu sinh học và vật liệu hấp phụ khí thải đều có đặc điểm chung là trải qua các bước bao gồm: chiết mẫu bằng kỹ thuật Soxhlet để tách chiết, làm sạch mẫu qua cột sắc ký đa lớp, làm giàu và sau đó phân tích bằng sắc ký khí có độ phân giải cao kết nối đầu dò khối phổ phân giải cao (HRGC-HRMS).

1.4.1. Phương pháp chiết, làm sạch và làm giàu

a. Chiết mẫu

Chiết mẫu là một trong những thao tác đầu tiên và có ý nghĩa quan trọng trong việc xác định chính xác hàm lượng chất phân tích trong môi trường. Thông qua việc chiết mẫu, chất phân tích được chuyển từ trong mẫu sang dung dịch chiết, rồi mang đi làm sạch, làm giàu trước khi phân tích trên thiết bị [52], [53]. Trong tất cả các phương pháp tiêu chuẩn phân tích dioxin hiện nay như US EPA 1613B, US EPA 23, US EPA 8290A ngoại trừ mẫu nước sử dụng phương pháp chiết lỏng-lỏng, tất cả các mẫu pha rắn như mẫu sinh học, mẫu đất, mẫu trầm tích, các loại chất thải hay mẫu vật liệu hấp phụ khí thải và khí xung quanh đều sử dụng kỹ thuật chiết Soxhlet. Phương pháp chiết sử dụng kỹ thuật chiết Soxhlet là giải pháp phổ biến trong hóa phân tích trong hơn một thế kỷ qua, phương pháp sử dụng dung môi di chuyển tuần hoàn từ bình chứa dung môi qua ống chiết chứa mẫu phân tích rồi đến bình ngưng cuối cùng quay về bình chứa và lặp lại chu trình, trong quá trình di chuyển dung môi kéo theo chất phân tích ra khỏi mẫu [54]. Cấu tạo của hệ chiết Soxhlet bao gồm ống chiết, bình chiết, ống sinh hàn, tất cả được ghép với nhau đặt trên bếp chiết và hệ thống làm mát. Khi chiết, dung môi được đun sôi trong bình chiết, bay hơi đến sinh hàn sẽ ngưng tụ xuống ống chiết, khi dung môi tại ống chiết đầy sẽ chảy xuống bình chiết và tiếp tục tuần hoàn cho đến khi kết thúc [55].

Phương pháp chiết Soxhlet được xem là giải pháp phổ biến trong lĩnh vực hóa phân tích nhờ hiệu năng chiết xuất hiệu quả các hợp chất từ mẫu. Tuy nhiên, giải pháp tách chiết này vẫn tồn tại một số nhược điểm bao gồm: thời gian tách chiết kéo dài, tiêu tốn lượng lớn dung môi, phát sinh chất thải và yêu cầu thiết bị có cấu tạo phức tạp. Hiện nay, các phương pháp sử dụng cho mục đích phân tích dioxin/furan do các tổ chức như EPA và ISO ban hành vẫn sử dụng chiết Soxhlet để xử lý mẫu từ nhiều nền khác nhau như đất, trầm tích, chất thải, mẫu sinh học và khí thải.

Để cải thiện những hạn chế của kỹ thuật chiết tách Soxhlet truyền thống, một số phương pháp tiên tiến đã được nghiên cứu và triển khai vào trong nghiên cứu chiết tách. Các phương pháp này bao gồm chiết tách ứng dụng vai trò của sóng siêu âm, của sóng ngắn, chiết sử dụng chất lỏng siêu tới hạn và kỹ thuật gia tốc dung môi [55]. Những phương pháp này giúp giảm thời gian chiết, tiết kiệm dung môi, giảm thiểu chất thải và cải thiện hiệu quả chiết xuất so với phương pháp chiết Soxhlet.

Phương pháp chiết gia tốc dung môi là một kỹ thuật chiết hiện đại có nhiều ưu điểm nhờ vào việc duy trì đồng thời mẫu và dung môi chiết trong trạng thái nhiệt độ nằm trên nhiệt độ sôi của dung môi, áp suất cao đó để chiết xuất chất phân tích ra khỏi mẫu. Kỹ thuật này giúp tách chất phân tích ra khỏi mẫu một cách hiệu quả cao trong khi

giảm lượng dung môi, thời gian chiết xuất. Quá trình chiết gia tốc dung môi bao gồm ba bước chính: (1) tách chất phân tích khỏi mẫu, (2) hòa tan các chất cần phân tích vào hệ dung môi chiết, và (3) tách dung môi khỏi mẫu. Dưới trạng thái chiết gia tốc dung môi, chất cần phân tích có tốc độ khuếch tán vào mẫu cao, trong khi độ nhớt và lực van der Waals giảm, giúp cải thiện quá trình tách chất phân tích một cách hiệu quả và nhanh chóng [55]. Phương pháp chiết ASE là một kỹ thuật chiết tách hiện đại cho hiệu quả tách chiết tốt, đồng thời giảm thời gian chiết và lượng hóa chất sử dụng.

Phương pháp chiết ASE đặt mẫu và dung môi trong điều kiện áp suất lớn và nhiệt độ chiết trên nhiệt độ sôi của dung môi để chiết chất phân tích ra khỏi mẫu chất rắn. Mẫu được nhồi vào trong ống chiết và chiết với dung môi trong khoảng nhiệt độ từ 50°C đến 200°C và áp suất từ 500 – 3000 psi trong khoảng từ 5-10 phút [52]. Phương pháp chiết tách hiện đại sử dụng kỹ thuật chiết gia tốc dung môi có nhiều đặc điểm vượt trội như mức độ tự động hóa cao, rút ngắn thời gian chiết, giảm đáng kể thể tích dung môi sử dụng và ngăn ngừa sự phát tán dung môi chiết vào môi trường. Hiệu quả chiết tách chịu sự chi phối của các thông số về nhiệt độ, dung môi chiết, áp suất, đặc tính hóa lý của chất phân tích, loại mẫu và thời gian chiết.

Điều kiện nhiệt độ khi chiết mẫu: Trong quá trình chiết trên thiết bị ASE, mẫu chiết được duy trì ở trạng thái nhiệt độ cao, trạng thái cân bằng hấp phụ trên bề mặt vật chất bị phá vỡ, làm suy yếu liên kết giữa chất cần phân tích và nền mẫu. Đồng thời, độ hòa tan của chất cần phân tích trong dung môi chiết tăng lên, giúp quá trình tách chiết diễn ra hiệu quả hơn [52]. Sự cân bằng bề mặt vật chất bị phá vỡ, liên kết giữa chất phân tích và mẫu giảm, khả năng đồng hóa của dung môi đối với chất cần phân tích tăng lên làm cho hiệu quả chiết của phương pháp tăng lên.

- Hệ thống chiết mẫu ASE được thiết kế là hệ thống kín, do vậy mẫu trong quá trình chiết được đặt trong trạng thái áp suất lớn, nhiệt độ cũng cao dẫn đến dung môi chiết vẫn duy trì trạng thái lỏng, áp suất cao làm cho dung môi có thể xâm nhập sâu vào trong các hạt mẫu, áp suất cao dẫn tới khả năng chiết tách chất hấp phụ trên bề mặt hạt tăng lên [53]. Do vậy, áp suất cao làm tăng khả năng chiết các chất ra khỏi mẫu.

Phương pháp chiết này, mẫu chiết được đặt trong trạng thái nhiệt độ, áp suất cao do vậy phù hợp để chiết các chất không bị biến tính, do nhiệt độ cao, áp suất cao như dioxin, trong khi các chất acid hoặc base mạnh thì không nên chiết, do có thể dẫn mất an toàn cho người dùng và hư hỏng thiết bị.

Dung môi chiết có thể sử dụng một loại như toluene, methanol, acetone hoặc hỗn hợp các loại dung môi, tùy thuộc đối tượng chất cần chiết mà lựa chọn dung môi phù hợp

Thiết bị chiết ASE đã được thiết kế sẵn bởi nhà sản xuất thiết bị, do vậy kích thước và thành phần cấu tạo mẫu sẽ ảnh hưởng nhiều lên việc chiết, mẫu có kích thước hạt quá lớn hoặc chứa nhiều thành phần các chất bay hơi thì không thể chiết bằng thiết bị ASE. Lượng mẫu chiết thường trong khoảng 0,5-10g do tùy thuộc cấu tạo của ống chiết. Với những phương pháp đòi hỏi lượng mẫu lớn thì không thể áp dụng

Thời gian chiết một mẫu sử dụng kỹ thuật chiết ASE nhanh ít hơn so sánh với phương pháp Soxhlet. Ví dụ: đối với chỉ tiêu phân tích là các chất có cấu tạo vòng thơm như PAH, PCB thì thời gian chiết trong khoảng 15 – 30 phút phụ thuộc loại mẫu [56], [57], [58]. Một số nghiên cứu về kỹ thuật chiết tách đã sử dụng phương pháp chiết ASE để phân tích dioxin/furan như nghiên cứu của Richter và cộng sự [59]; Saito và cộng sự trong mẫu bụi [60]. Như vậy so với chiết Soxhlet, phương pháp chiết ASE đã khắc phục một số nhược điểm về thời gian tiêu tốn, tiêu hóa chất, khả năng tự động hóa và mức độ tiêu tốn năng lượng. Trong phạm vi đề tài này phương pháp chiết được lựa chọn để chiết tách dioxin/furan trong thành phần mẫu đất, mẫu trầm tích, mẫu tro bay và tro đáy lấy tại làng nghề tái chế kim loại tại tỉnh Bắc Ninh là phương pháp chiết ASE.

b. Làm sạch

Mẫu sau khi chiết không chỉ chứa dioxin/furan và còn chứa nhiều tạp chất khác cũng được tách ra trong quá trình chiết. Do vậy, mẫu cần được làm sạch để loại trừ các ảnh hưởng của các chất gây nhiễu nền, làm sai lệch độ chính xác của kết quả phân tích. Dịch chiết sau khi đó phải được đi qua cột sắc ký đa lớp và cột than hoạt tính đặc thù để làm sạch, loại bỏ các chất gây nhiễu nền gây khó khăn cho việc nhận dạng tín hiệu. Các loại vật liệu có tính chất hóa học khác nhau và có vai trò loại bỏ chất nhiễu, làm sạch mẫu được sử dụng trong cột làm sạch mẫu sau chiết bao gồm axit; bazơ; nhôm; florasil và carbon hoạt tính [61]. Cột sắc ký đa lớp và cột chứa than hoạt tính được hoạt hóa bằng một số loại dung môi phù hợp. Sau đó, mẫu được đưa lên cột và tiến hành rửa giải nhằm loại bỏ các tạp chất gây nhiễu nền, gây nhiễu lẫn khi định tính. Phần mẫu đã được làm sạch tiếp tục vào công đoạn làm giàu.

c. Làm giàu

Mẫu qua quá trình làm sạch có thể tích lớn trong khi nồng độ dioxin/furan trong mẫu thấp, rất khó để nhận biết và định lượng các đồng loại độc dioxin/furan. Do vậy, mẫu cần được làm giàu để tăng khả năng nhận biết các chất cần phân tích. Quá trình này, sử dụng thiết bị làm giảm thể tích mẫu bằng công nghệ cô quay chân không và thiết bị thổi khí nitrogen để đuổi bớt dung môi, làm giảm thể tích mẫu và tăng nồng độ các đồng loại độc dioxin/furan trong dung dịch mẫu.

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

Thiết bị sắc ký khí khối phổ phân giải cao (HRGC/HRMS) là thiết bị phân tích bao gồm bộ phận sắc ký khí có độ phân giải cao ghép nối với bộ phận khối phổ cũng có độ phân giải cao. Bộ phận sắc ký khí có vai trò tách các chất phân tích như PCDD/F khác nhau và chuyển đến bộ phận khối phổ có độ phân giải phổ khối cao. Bộ phận khối phổ có vai trò ghi nhận tín hiệu của các chất do bộ phận sắc ký khí chuyển đến và chuyển hóa thành tín hiệu để nhận dạng và tính toán nồng độ [62], [63], [64].

Phương pháp phân tích sử dụng kỹ thuật sắc ký khí là phương pháp tách các chất trong hỗn hợp mẫu bằng cách cho mẫu di chuyển pha tĩnh là cột sắc ký khí và pha động chính là khí mang như helium, argon. Sự tương tác qua lại không đồng nhất giữa các chất phân tích và pha tĩnh làm cho chất phân tích đi từ đầu đến cuối cột sắc ký với thời gian không giống nhau [65]. Đối với việc phân tích dioxin/furan, việc tách các đồng loại khác nhau đóng vai trò cực kì quan trọng ảnh hưởng tới độ nhạy tính chính xác của phương pháp phân tích. Dioxin/furan có tổng cộng 210 đồng loại, nếu không thể tách được các đồng loại thì việc định lượng nồng độ của các chất sẽ bị sai số do tín hiệu của các chất khác nhau bị trùng nhau. Hiện nay, có nhiều loại cột sắc ký được sản xuất và ứng dụng để phân tích dioxin như Restex-Dioxin2; Agilent DB 5MS; Supelco Equity 5; Sigma-Aldrich SP®-2331; Agilent VF 5 MS; Zebron ZB-5 ms; Thermo TG-Dioxin. Đặc điểm chung của các cột sắc ký sử dụng trong phân tích dioxin/furan là tính không phân cực hoặc ít phân cực, nhằm tối ưu hóa quá trình tách các đồng phân dioxin/furan. Các cột thường có chiều dài 60 m, giúp tăng độ phân giải trong quá trình phân tích các hợp chất có cấu trúc tương tự nhau [66], [67].

Khối phổ là kỹ thuật dựa vào tín hiệu phổ khối để nhận dạng và định lượng các chất dựa trên tỷ lệ giữa khối lượng phân tử của chất phân tích và điện tích của các chất phân tích [64]. Đối với phân tích các đồng loại độc dioxin/furan, bộ phận sắc ký và đầu dò phổ khối đều phải sử dụng thiết bị có độ phân giải cao để có thể phát hiện ra được và định lượng chính xác các đồng loại khác nhau của hai nhóm chất này [68]. Việc sử dụng thiết bị đầu đo kỹ thuật phổ khối có độ phân giải cao (HRMS) là yêu cầu khắt khe và bắt buộc để cho ra giá trị hàm lượng phân tích đảm bảo tính tin cậy trong quá trình nhận diện và định lượng các đồng loại có độc tính của dioxin/furan, do các hợp chất này có nồng độ vô cùng thấp và có rất nhiều nhiều đồng loại khác nhau.

Bên cạnh sử dụng hệ thống thiết bị phân tích có yêu cầu kỹ thuật khắt khe, phương pháp phân tích dioxin/furan còn thêm vào trong các bước phân tích một lượng các chất chuẩn đồng hành, chất nội chuẩn là những đồng vị ^{13}C và ^{37}Cl được thêm vào mẫu để tính toán hiệu quả chiết tách, làm sạch của các bước chuẩn bị mẫu, làm sạch mẫu cũng như tránh việc nhầm lẫn và tính toán chính xác hàm lượng các chất cần phân tích. Do

các yêu cầu nghiêm ngặt về tình trạng kỹ thuật của thiết bị, độ tinh khiết của hóa chất, chất chuẩn và thao tác khi phân tích, các phương pháp sử dụng phân tích dioxin/furan hiện nay có thể phát hiện ra chính xác và định lượng đúng dioxin/furan ở mức nồng độ rất thấp. Ví dụ, phương pháp US EPA 1613B, có khả năng phân tích và định lượng hợp chất 2,3,7,8-TCDD ở nồng độ 10 pg/L đối với mẫu nước và 1 ng/kg đối với các mẫu rắn như đất, trầm tích hoặc chất thải [61].

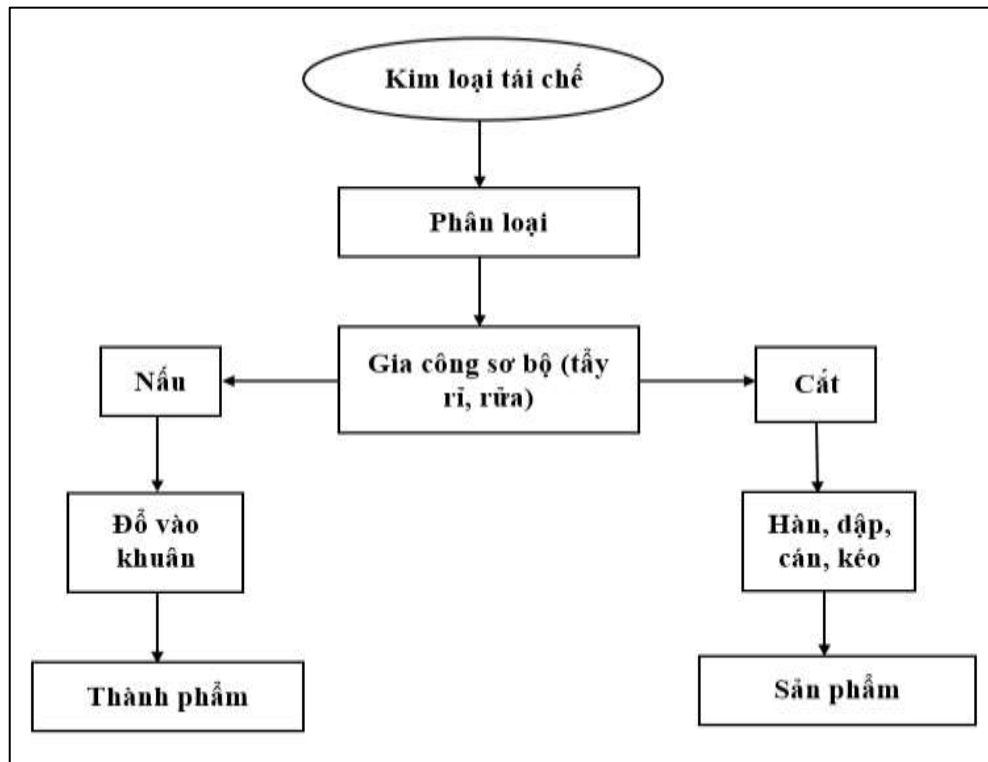
Như vậy, thao tác phân tích dioxin/furan trong các mẫu môi trường trải qua các công đoạn chính: chiết mẫu, làm sạch, làm giàu và định tính/định lượng bằng kỹ thuật sắc ký khí ghép nối đầu dò khối phổ phân giải cao (HRGC/HRMS). Đối với các mẫu rắn như đất, trầm tích, chất thải, phương pháp chiết sử dụng kỹ thuật Soxhlet thường được áp dụng nhờ hiệu quả chiết xuất cao. Tuy nhiên, phương pháp chiết này vẫn tồn tại một số yếu điểm cần khắc phục như thời gian cần thiết để chiết mẫu kéo dài, tiêu tốn một lượng lớn dung môi và năng lượng. Việc sử dụng hệ thống sắc ký khí ghép nối đầu dò khối phổ phân giải cao trong phân tích là nguyên nhân phương pháp đạt được độ nhạy và độ chính xác cao, đủ khả năng nhận dạng các đồng loại có độc tính của dioxin/furan ở nồng độ cực thấp trong môi trường.

1.5 Làng nghề tái chế kim loại

Kim loại là vật liệu vô cùng quan trọng và là thành phần trong rất nhiều các thiết bị, dụng cụ, phương tiện, trong mọi mặt của đời sống. Từ công nghiệp xây dựng, lĩnh vực giao thông vận tải, công nghiệp chế tạo máy móc, cấu tạo của phương tiện giao thông đến thành phần các thiết bị gia dụng phục vụ các sinh hoạt hàng ngày, kim loại đều là vật liệu không thể thiếu nhờ đặc tính cơ học tốt, khả năng dẫn điện, dẫn nhiệt và độ bền cao. Tái chế kim loại là quá trình thu hồi và tái sử dụng kim loại từ các loại vật liệu, thiết bị hỏng hóc, vật liệu mà trong thành phần chứa kim loại cần thu hồi và chế tác để sử dụng vào mục đích tiếp theo. Kim loại từ phế liệu được thu hồi thông qua quá trình sơ chế loại bỏ bột tạp chất, cắt nhỏ, nấu chảy và tinh chế để phù hợp với từng mục đích sản xuất [69].

Quy trình tái chế kim loại được thể hiện dưới sơ đồ hình 1.2. Tái chế mang lại nhiều ích lợi về mặt sử dụng tiết kiệm tài nguyên thiên nhiên và mang lại kinh tế cao, bảo tồn, bảo vệ các hệ sinh thái, giảm sự phát thải các loại khí gây ra hiệu ứng nhà kính và xử lý chất thải rắn. Tuy nhiên ngành tái chế các kim loại phải đối mặt nhiều thách thức do trong phế liệu và các sản phẩm chứa nhiều thành phần phức tạp so với sản xuất từ quặng, trong phế liệu thường không chỉ chứa nhiều loại kim loại còn chứa các loại vật liệu hữu cơ bao phủ như nhựa, polymer, thủy tinh. Mặt khác, quá trình tái chế các kim loại, đặc biệt tại các làng nghề thu gom và tái chế kim loại ở Việt Nam, do tiêu tốn rất nhiều năng lượng và làm phát sinh các chất độc hại. Nước thải và phế liệu, rác thải

trong quá trình tái chế tạo ra là những vấn đề ô nhiễm môi trường, cần phải được xử lý an toàn, tránh để lại hậu quả lên môi trường sống và cuộc sống cư dân trong địa phương sinh sống [70], [71], [72].



Nguồn: Atherton 2007 [73]

Hình 1.2: Sơ đồ quy trình tái chế kim loại

Mô hình làng nghề truyền thống ở nước ta được hiểu là một cộng đồng các dân cư cùng sinh sống trong một lãnh thổ địa lý và cùng làm một nghề để sinh sống. Hoạt động của làng nghề đóng góp khá lớn vào phát triển kinh tế xã hội của đất nước. Tính đến nay, Việt Nam đã công nhận gần 2000 làng nghề truyền thống. Những làng nghề nổi tiếng như tái chế kim loại đồng, nhôm, sắt, chì, đặc biệt là làng nghề chuyên tái chế nhôm Mẫn Xá, làng nghề kim khí Đa Hội và làng nghề truyền thống đúc sản phẩm đồng mỹ nghệ bằng đồng Đại Bái ở tỉnh Bắc Ninh, là các ví dụ điển hình.

Đặc điểm chung của vấn đề ô nhiễm môi trường tại các làng nghề thủ công truyền thống là các làng nghề tồn tại riêng rẽ, các chất ô nhiễm phát sinh tùy thuộc công nghệ sản xuất và loại sản phẩm. Các nguyên nhân phát sinh khí độc gây suy giảm chất lượng không khí có nguồn gốc các làng nghề đến từ việc sử dụng than đá có lẫn nhiều loại tạp chất làm nhiên liệu đốt trong sản xuất, sử dụng hóa chất và phụ gia không đảm bảo chất lượng trong sản xuất. Nhóm làng nghề chuyên về tái chế (kim loại, nhựa) ghi nhận lượng phát thải ô nhiễm cao nhất, chủ yếu từ các hoạt động như nung, sơn, sấy, rửa nguyên liệu, tẩy trắng và khí thải từ lò tôi luyện. Các quá trình này tạo ra nhiều tro bay, hạt mịn và các chất khí độc hại bao gồm SO_2 , NO_2 , hơi axit và kiềm [70], [71], [72], [74], [75].

Trong thời gian gần đây, công tác bảo vệ môi trường tại các làng nghề đã có những nhiều giải pháp và mang lại kết quả khả quan. Các làng nghề được quy hoạch vào các cụm công nghiệp và áp dụng công nghệ sản xuất cải tiến, nhờ đó chất lượng môi trường sống phần nào đã tốt lên.

Một trong những loại hình làng nghề truyền thống gây tác động lớn đến môi trường là các làng nghề chuyên thu gom phế liệu để sản xuất phôi một số kim loại như sắt, đồng, nhôm, chì. Tại các làng nghề này, phế liệu được thu gom, phân loại, sau đó đưa vào lò nung chảy để thu hồi kim loại trong các lò tái chế công suất từ nhỏ đến vừa. Tuy nhiên, do số lượng hộ sản xuất lớn và điều kiện sản xuất còn lạc hậu nên tổng lượng chất thải phát sinh và số lượng các loại chất độc phát sinh là rất đáng kể. Hiện nay, nước ta vẫn chưa có luật hoặc các văn bản dưới luật để quy định các hành vi, ngưỡng giới hạn phát thải trong sản xuất tại đây, để bảo vệ môi trường. Điều này dẫn đến tình trạng thiếu kiểm soát và tiềm ẩn nhiều nguy cơ ô nhiễm nghiêm trọng, đặc biệt là nguy cơ phát thải dioxin/furan độc hại từ quá trình tái chế. Một số làng nghề tái chế kim loại tiêu biểu có nguy cơ gây ô nhiễm cao bao gồm:

Làng nghề Mẫn Xá (huyện Yên Phong), làng nghề Đại Bái (huyện Gia Bình) và làng nghề Đa Hội (TP Từ Sơn) – tỉnh Bắc Ninh

Làng nghề tái chế chì Đông Mai – tỉnh Hưng Yên

Làng nghề tái chế nhôm tại Nam Trực – tỉnh Nam Định

1.5.1. Làng tái chế nhôm

Nhôm là kim loại nhẹ có nhiều ứng dụng và được sử dụng trong thành phần cấu trúc rất nhiều mặt hàng, nhiều sản phẩm của cuộc sống từ các công cụ sản xuất công nghiệp tới sản phẩm hàng ngày. Nhôm được con người khai thác từ 02 nguồn bao gồm từ các quặng nhôm và tái chế từ các phế liệu. Trong đó nhôm từ quặng hoặc phế liệu được nấu chảy để sản xuất các phôi nhôm. Quá trình sản xuất phôi nhôm từ phế liệu, phế liệu chứa nhôm được nấu chảy và đổ vào các khuôn đúc thành các phôi nhôm thành phẩm. Phôi nhôm sau đó được nhập vào các nhà máy sản xuất quy mô công nghiệp.

Làng nghề tái chế nhôm trong nghiên cứu này là một làng nghề lâu đời đã có truyền thống lâu đời tại tỉnh Bắc Ninh. Tại đây, nhôm phế liệu được tái chế theo công nghệ thô sơ, lạc hậu để tôi luyện đúc tạo ra phôi nhôm cung cấp cho nhà máy công-nông nghiệp. Phần lớn các lò tái chế nhôm đang được đặt trong khu vực nhà cửa của người dân. Hiện nay, làng nghề này có hàng trăm hộ gia đình hành nghề thu gom, tái chế nhôm từ phế liệu như vỏ chai, vỏ lon, dây điện, thiết bị điện tử, dụng cụ sản xuất cũ. Phế liệu sau khi tập kết tại các cơ sở được sàng lọc, loại bỏ một phần tạp chất và cho vào các lò luyện nhôm để tiến hành nấu chảy và thu hồi nhôm nguyên liệu. Mỗi lò tái chế nhôm ở đây có công suất từ 200-400 kg/mẻ. Nhiên liệu thường xuyên được sử dụng để đốt lò là

than đá kém chất lượng hoặc dầu diesel. Mỗi lò luyện có lắp đặt ống khói bằng gạch, cao 7 - 10 m, khí thải của quá trình sản xuất bị thổi thẳng ra ngoài không khí, không trải qua các biện pháp xử lý. Mỗi ngày khoảng 30 - 40 tấn tro xỉ, chất thải có chứa nhiều chất độc và thành phần nguy hại được tập kết bãi thải bên ngoài làng. Hiện nay, bãi chất thải của làng có khoảng 300 nghìn tấn chất thải cần phải có biện pháp quản lý, di dời và phương án xử lý. Nước thải được đổ vào vào các rãnh, các kênh mương chằng chịt trong làng rồi chảy ra ao cuối làng [71], [72], [75]. Bên cạnh đó, các chất độc hại, các hơi độc, bụi lơ lửng hình thành và phát tán trong thành phần khí thải và tro bay của quá trình nấu chảy nhôm tại làng làm ô nhiễm môi trường [5]. Các hợp chất dioxin/furan phát sinh từ các lò tái chế nhôm bị cuốn theo các như mưa, gió và lũ lụt, dẫn đến sự lắng đọng vào đất và trầm tích, bùn thải tại khu vực xung quanh làng nghề.

1.5.2. Làng đúc đồng

Làng nghề đúc đồng thủ công trong nghiên cứu này chuyên đúc các sản phẩm đồng mỹ nghệ. Làng nghề đã có lịch sử lâu đời ở tỉnh Bắc Ninh, Việt Nam. Qua nhiều thế kỷ phát triển, làng nghề truyền thống này tạo ra những sản phẩm đồng mỹ nghệ đẹp mắt và có giá trị kinh tế cao. Làng hiện có hơn 1.700 hộ gia đình tham gia nghề đúc đồng, trong đó khoảng 600 hộ tập trung sản xuất đồ gia dụng. Các hộ còn lại chuyên về sản xuất các sản phẩm như tranh mỹ nghệ, các đồ thờ cúng, đúc tạo phôi nguyên liệu đồng, làm sạch phế liệu, hoặc tạo hình các sản phẩm như xoong, nồi. Làng nghề sở hữu hơn 200 lò đúc, chủ yếu sử dụng than đá làm nhiên liệu để nung chảy đồng phế liệu để tạo ra nguyên liệu sản xuất bằng đồng. Các chất thải rắn như xỉ than, bã nhôm và đồng từ quá trình đúc và cán không được thu gom và xử lý. Hiện nay, các cơ sở luyện đồng phân bố rải rác khắp làng. Nước thải phát sinh trong quá trình tái chế đồng phế liệu và trong sinh hoạt của các hộ dân được dẫn qua hệ thống kênh dọc theo làng, cuối cùng đổ vào các ao chứa ở khu vực giữa và cuối làng. Trong quá trình nấu chảy đồng phế liệu, các lò luyện tạo ra các độc chất nguy hại như dioxin/furan, PCB, khí độc và bụi mịn và phát tán vào môi trường làng nghề [5]. Dioxin/furan được tạo ra trong công đoạn nấu chảy đồng theo khí thải, chất thải, nước thải sẽ tích tụ xuống trầm tích và đất rồi tồn lưu lâu dài trong môi trường đó.

1.5.3. Làng nghề kim khí

Làng nghề kim khí truyền thống có lịch sử ra đời và phát triển hàng trăm năm ở nước ta. Người dân ở đây chuyên thu mua phế liệu khắp cả nước và tái chế chúng để sử dụng vào nhiều mục đích khác nhau. Trước kia, hoạt động thu gom, tái chế và sản xuất thủ công, đa số chế tạo các công cụ lao động và đồ gia dụng phục vụ đời sống hằng ngày như dao, cày, nồi, chảo... từ các kim loại thu gom được.

Hiện nay, làng nghề đã được tái phân bố vào các cụm công nghiệp gần đó. Bên cạnh hoạt động tái chế sắt thép truyền thống, nhiều cơ sở đã mở rộng tái chế cả dây kẽm, đúc đồng và gia công inox. Làng có khoảng 1.000 hộ tham gia thu gom và tái chế, trong số đó 160 gia đình sử dụng lò hồ quang điện công suất lớn để sản xuất phôi thép và các công cụ từ thép, nhôm. Nước thải từ các xưởng cơ sở thu mua và tái chế được xả trực tiếp vào hệ thống kênh mương trong làng. Chất thải rắn như tro xỉ, túi nilon không được xử lý mà thải bỏ tại các bãi rác. Mặc dù một số xưởng tái chế thép đã được chuyển vào cụm công nghiệp, một phần vẫn hoạt động trong khu vực làng. Một trong những hợp chất hữu cơ bền vững và vô cùng độc hại có khả năng hình thành trong quá trình sản xuất tái chế kim loại tại làng nghề kim khí là dioxin/furan. Chất độc này theo khí thải và nước thải đã làm ô nhiễm đất đai nông nghiệp và đất ở, trong trầm tích tại các khu vực như cánh đồng, ao hồ và sông trong khu vực làng.

Tổng quan cho thấy, các làng nghề tái chế kim loại tại Việt Nam đóng vai trò quan trọng trong việc khai thác và tái sử dụng nguồn kim loại từ phế liệu và tạo sinh kế cho cư dân tại địa phương. Tuy nhiên, quá trình sản xuất tái chế kim loại, đặc biệt là trong điều kiện sử dụng các công nghệ cũ kỹ, lạc hậu và thiếu phương pháp kiểm soát môi trường, đã dẫn đến nhiều hậu quả nghiêm trọng về mặt sinh thái và sức khỏe. Nhiều đề tài nghiên cứu trong và ngoài nước đã chỉ ra rằng các hoạt động tái chế tại các làng nghề này đã dẫn đến tạo ra chất ô nhiễm, trong đó có dioxin/furan [70], [71], [74], [75], [76], [77], [78]. Tuy nhiên có rất ít nghiên cứu về sự phát thải dioxin/furan, một hợp chất hữu cơ vô cùng độc hại, gây ảnh hưởng nghiêm trọng sức khỏe của người dân sinh sống trong phạm vi làng nghề và hệ sinh thái tại các làng nghề.

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

Đánh giá rủi ro sinh thái là một quá trình khoa học nhằm phân tích và dự đoán mức độ tác động tiềm tàng của các yếu tố gây hại – bao gồm hóa chất độc hại, sinh vật ngoại lai xâm lấn, các thành phần bức xạ, tiếng ồn, nhiệt độ cực đoan, cũng như các hoạt động do con người tác động lên sự ổn định và phát triển cấu trúc, chức năng của các sinh vật trong toàn bộ hệ sinh thái. Quá trình này thường bao gồm các bước chính như: nhận diện mối nguy, phân tích phơi nhiễm, đánh giá hậu quả sinh thái và mô tả rủi ro tổng thể. Thông qua việc định lượng và định tính các mối tương quan giữa thành phần ô nhiễm và tác động sinh thái, đánh giá rủi ro sinh thái không chỉ giúp nhận diện các thay đổi tiềm ẩn về đa dạng sinh học, chất lượng môi trường hay dịch vụ hệ sinh thái, mà còn đóng vai trò làm cơ sở thực tiễn và khoa học cho việc xây dựng và hoàn thiện các biện pháp, quy định, luật pháp về bảo vệ môi trường. Bên cạnh đó, kết quả của quá trình đánh giá này còn là căn cứ quan trọng để xây dựng các chiến lược quản lý hóa chất độc hại,

chất thải nguy hại và xây dựng các chương trình, đề án bảo vệ cấu trúc bền vững của hệ sinh thái. Điều này đặc biệt cần thiết trong bối cảnh gia tăng các áp lực môi trường từ hoạt động sống của con người trên trái đất [79]. Để đánh giá tác động lên hệ sinh thái như hồ, lưu vực, Hakanson đã xây dựng công cụ bao gồm các chỉ số sinh thái của các chất ô nhiễm và chỉ số rủi ro sinh thái gây ra bởi độc chất như các kim loại nặng độc hại, PCB trong trầm tích [80]. Phương pháp này đã được áp dụng để đánh giá những rủi ro sinh thái gây ra bởi dioxin/furan trong trầm tích tại Đài Loan trong nghiên cứu của Huang và cộng sự. 2023 [29]. Phương pháp là công cụ hiệu quả để đánh giá tác động của con người lên môi trường hệ sinh thái khu vực ao, hồ và lưu vực nước ngọt. Dioxin/furan có đặc tính bền vững cao, khả năng di chuyển xa trong môi trường và đặc biệt dễ tích lũy sinh học trong chuỗi thức ăn – bắt đầu từ các sinh vật phù du, rồi lan truyền lên các mắt xích thức ăn cao hơn như cá, chim, động vật có vú và cuối cùng là con người. Trong môi trường tự nhiên, sự tồn lưu lâu dài của dioxin/furan có thể làm mất cân bằng sinh thái và làm suy yếu chức năng tự bảo vệ và sửa chữa của các quần thể sinh vật. Chính vì vậy, dioxin/furan được xem là mối đe dọa nghiêm trọng mang tính toàn cầu, đòi hỏi các chiến lược kiểm soát chặt chẽ từ khâu phát thải đến xử lý, nhằm bảo vệ người dân và các loại sinh vật nhiên [9]. Nghiên cứu chuyên sâu đã cho thấy, các chỉ số về rủi ro sinh thái do ô nhiễm dioxin/furan trong hồ chứa nước thải từ nhà máy sản xuất pentachlorophenol ở Đài Loan đều rất cao, gây tác động xấu lên hệ sinh thái [29]. Dioxin/furan từ các nhà máy luyện kim, hóa chất, nhiệt điện là nguyên nhân gây rủi ro suy thoái cho hệ sinh thái tại hồ Rybnik, Ba Lan [27]. Nghiên cứu trầm tích tại vịnh Izmir, Thổ Nhĩ Kỳ cho thấy dioxin/furan, PCB, PAH và một số kim loại nặng khác từ khu công nghiệp gần đó là tác nhân của việc các chỉ số rủi ro sinh thái cao cho hệ sinh thái tại vịnh này [81]. Theo hướng dẫn của bộ Môi trường Canada thì tổng độ độc TEQ của PCDD/F trong trầm tích lớn hơn 21,5 ng TEQ/kg d.w sẽ có tác động đáng kể lên sự sinh trưởng và phát triển của các sinh vật trong quần thể [82].

Từ những kết quả nhận định nêu trên, có thể nhận định rằng sự hiện diện của dioxin và furan trong trầm tích là một trong những mối rủi ro nghiêm trọng đối với quần xã sinh vật dưới nước, đặc biệt là trong các khu vực chịu ảnh hưởng bởi hoạt động có thể làm phát sinh ra dioxin/furan. Việc tiến hành đánh giá rủi ro sinh thái gây ra bởi dioxin/furan trong quần xã sinh vật là yêu cầu cấp thiết, nhằm xác định mức độ đe dọa cụ thể và từ đó xây dựng các giải pháp bảo tồn quần xã sinh vật. Trong số các phương pháp và mô hình đánh giá rủi ro sinh thái hiện nay, mô hình chỉ số rủi ro sinh thái của Hakanson là một công cụ hữu dụng nhờ khả năng tích hợp dữ liệu về hàm lượng chất ô nhiễm, độc tính sinh học và mức độ nhạy cảm sinh thái của từng khu vực. Ban đầu, mô hình này ban đầu được xây dựng để đánh giá mức độ rủi ro gây ra bởi các kim loại nặng

và tổng hàm lượng PCB. Do PCB có nhiều đặc tính hóa lý và sinh thái tương đồng với dioxin/furan nên các nghiên cứu gần đây đã mở rộng áp dụng mô hình này cho nhóm dioxin/furan. Điển hình là tại Đài Loan, mô hình Hakanson đã được hiệu chỉnh và áp dụng để đánh giá mức độ rủi ro sinh thái do dioxin/furan gây ra trong các khu vực ô nhiễm, đưa ra tín hiệu rủi ro sinh thái quan trọng [29]. Do vậy, trong nghiên cứu này mô hình Hakanson xây dựng cũng được sử dụng để đánh giá rủi ro sinh thái gây ra bởi dioxin tại các làng nghề.

1.7 Hóa phân tích xanh trong phân tích dioxin

Hóa học xanh (Green Chemistry) là một nhánh của khoa học hóa học hiện đại, định hướng vào việc tìm tòi, nghiên cứu và đưa vào ứng dụng các quy trình công nghệ mới, các hóa chất thân thiện với môi trường. Khác với các phương pháp kiểm soát ô nhiễm truyền thống – vốn tập trung xử lý chất thải sau khi đã phát sinh – hóa học xanh hướng đến phòng ngừa ngăn chặn mọi nguy hại ngay đầu tiên của việc thiết kế phản ứng và lựa chọn nguyên liệu, nhằm loại bỏ các hóa chất độc hại. Cốt lõi của lĩnh vực này là 12 nguyên tắc cơ bản do Anastas và Warner đề xuất, trong đó tập trung vào các đến các yếu tố như: thay thế nguyên liệu hóa thạch nguy hiểm bằng nguyên liệu có thể tái sử dụng, tăng hiệu suất nguyên tử (atom economy), thiết kế sản phẩm có thể phân hủy sinh học, giảm tối đa tiêu thụ năng lượng bằng cách tiến hành phản ứng ở trạng thái nhiệt độ và áp suất khí quyển, sử dụng các hóa chất, dung môi xanh (như nước, ethanol, CO₂ siêu tới hạn). Đồng thời, các quy trình hóa học xanh cũng cần được thiết kế có tính an toàn cao trong suốt vòng đời sản phẩm – từ giai đoạn tổng hợp, sử dụng đến xử lý sau cùng [83].

Hóa phân tích xanh (Green Analytical Chemistry – GAC) là một mảng nghiên cứu chuyên biệt của hóa học xanh, trọng tâm vào việc phát triển hoặc tinh chỉnh các phương pháp phân tích nhằm hướng tới mục tiêu “xanh”. Hóa phân tích xanh đặc biệt chú trọng đến các giai đoạn trong chuỗi phân tích – bao gồm phân tích nhanh tại hiện trường, thu thập mẫu, xử lý mẫu, đo lường và phân tích dữ liệu. Các nguyên lý cốt lõi của hóa phân tích xanh được nghiên cứu và phát triển dựa trên các nguyên tắc của hóa học xanh, nhưng được đặt trong vai trò của chuyên ngành hóa phân tích. Trong đó, nổi bật là các chiến lược như: giảm quy mô mẫu và thuốc thử (microextraction, miniaturization), sử dụng dung môi hóa chất “xanh”, tối ưu hóa tiêu thụ năng lượng, và sử dụng phương pháp phân tích không cần phá hủy mẫu. Ngoài ra, sự phát triển của các công nghệ thân thiện môi trường như sắc ký xanh (green chromatography), cảm biến hóa học, phân tích tại chỗ (in situ) và xử lý dữ liệu thông minh cũng đang góp phần nâng cao tính “xanh” của các hệ thống phân tích hiện đại [84], [85], [86], [87]. Một số mô hình đánh giá tính xanh của phương pháp phân tích đã được ra đời nhằm đo lường mức

“xanh” với môi trường của các phương pháp phân tích, bao gồm: National Environmental Methods Index (NEMI), Analytical Eco-Scale (AES), và AGREE Prep.

- Chỉ số Quốc gia về Phương pháp Môi trường (National Environmental Methods Index - NEMI):

Đây là một mô hình đánh giá tính “xanh” ra đời đầu tiên và có mức độ phổ biến cao. NEMI cung cấp một nguồn thông tin đầy đủ dữ liệu về các phương pháp phân tích môi trường, giúp phân tích các tiêu chí về mức độ “xanh” của các phương pháp này. Mô hình này phân tích đánh giá dựa trên các tiêu chí dùng để đánh giá mức độ tác động của phương pháp phân tích đến môi trường, như lượng hóa chất sử dụng, mức độ an toàn và khả năng gây ra các tình trạng ô nhiễm thứ cấp.

Ưu điểm của NEMI là dễ dàng áp dụng và giúp nhà khoa học trực tiếp để tìm kiếm các phương pháp phân tích “xanh” hơn đã được chứng nhận. Tuy nhiên, điểm bất lợi lớn của mô hình NEMI là việc đánh giá khá đơn giản và thiếu tính định lượng chi tiết, không đưa ra các thông số rõ ràng và cụ thể hoặc các tác động môi trường, đồng thời thiếu sự giải thích rõ ràng về cách đánh giá.

- Thang điểm sinh thái cho phương pháp phân tích (Analytical Eco-Scale - AES):

Mô hình này được phát triển để mang lại một phương pháp định lượng và chi tiết hơn trong việc đánh giá tính “xanh” của các phương pháp phân tích hóa học. AES căn cứ vào một loạt các thông số để ghi nhận và xem xét các yếu tố như lượng dung môi, hóa chất, năng lượng cùng các yếu tố khác liên quan đến tính “xanh”. AES là giải pháp cho các chuyên gia hóa phân tích đưa ra giải pháp và chọn lựa phương pháp phân tích ít ảnh hưởng xấu môi trường, và ưu tiên lựa chọn ứng dụng các giải pháp ít tiêu tốn hóa chất và năng lượng.

- AGREE Prep:

Mô hình AGREE Prep là một phần mềm chuyên dụng để định lượng điểm “xanh” với môi trường (greenness) của các bước thực hiện, các thao tác, hóa chất dung môi khi chuẩn bị mẫu để phân tích các chất trong phân tích hóa học. Công cụ này được xây dựng và phát triển như một phần mở rộng của chỉ số AGREE (Analytical GREENness Metric), nhằm cung cấp một cái nhìn toàn diện hơn và trực quan để đánh giá các bước chuẩn bị mẫu – vốn là giai đoạn đóng vai trò quan trọng nhưng thường không được quan tâm đúng mức trong chuỗi quy trình phân tích.

AGREE Prep áp dụng nguyên tắc của Hóa phân tích xanh (Green Analytical Chemistry) và được biểu diễn dưới dạng biểu đồ hình tròn có màu sắc thay đổi theo tính “xanh”, trong đó mỗi thông tin sử dụng để đánh giá tính “xanh” được tính điểm từ 0 đến 1. Cụ thể, nguyên tắc thứ nhất khuyến khích loại bỏ hoặc tối giản bước xử lý mẫu

để hạn chế tiêu hao hóa chất và phát sinh chất thải. Nguyên tắc thứ hai tập trung vào việc giảm lượng mẫu, dung môi và thuốc thử sử dụng, trong khi nguyên tắc thứ ba đề xuất tích hợp các bước phân tích vào một quy trình duy nhất nhằm tăng hiệu quả và tiết kiệm tài nguyên. Thời gian phân tích nhanh, hiệu suất làm việc đáp ứng yêu cầu là nội dung của nguyên tắc thứ tư, giúp giảm tiêu thụ hóa chất và năng lượng trong khi vẫn đảm bảo năng suất. Nguyên tắc thứ năm tập trung đánh giá sử dụng các hóa chất “xanh” hơn, đồng thời nguyên tắc thứ sáu đề cập đến việc thụ năng lượng trong ở mức thấp nhất có thể để đạt mục đích trong quá trình phân tích. Việc tối giản các thao tác, đơn giản hóa các bước phân tích, như sử dụng kỹ thuật vi chiết được nhấn mạnh trong nguyên tắc thứ bảy. Nguyên tắc thứ tám hướng tới giảm thiểu chất thải nguy hại, trong khi nguyên tắc thứ chín đề xuất sử dụng các công cụ phân tích và các dung môi hóa chất có khả năng tái sử dụng và hạn chế thất thoát, biến tính. Tiếp đó, nguyên tắc thứ mười khuyến khích lựa chọn các thiết bị có thiết kế thân thiện môi trường. Nguyên tắc thứ mười một nhấn mạnh vai trò của tự động hóa và số hóa để nâng cao độ chính xác và giảm lỗi con người. Cuối cùng, nguyên tắc thứ mười hai đảm bảo phương pháp phân tích phải an toàn cho người phân tích. Tổng điểm trung bình biểu thị mức độ "xanh" của phương pháp, giúp so sánh và đơn giản và hạn chế tối đa các bước, giai đoạn chuẩn bị mẫu một cách đơn giản và khoa học.

Nhìn chung, mỗi mô hình mang trong mình ưu điểm và hạn chế riêng. Các mô hình như NEMI dễ sử dụng và phổ biến, nhưng không mang lại đầy đủ thông tin chi tiết và định lượng về tác động môi trường. Ngược lại, các mô hình như AES và AGREE Prep cung cấp những đánh giá chi tiết hơn, giúp nâng cao hiệu suất làm việc và tính “xanh” của các phương pháp phân tích. Mô hình AES được xây dựng năm 2012 với thang điểm được chấm 100 cho các phương pháp căn cứ trên hóa chất, điện năng và chất thải tạo ra. Tuy nhiên, phương pháp khó áp dụng rộng rãi do yêu cầu khắt khe về tính xanh của phương pháp đòi hỏi quá khắt khe. Cuối cùng, mô hình AGREE Prep là mô hình hình đơn giản, dễ sử dụng và đánh giá một cách đầy đủ theo 12 nguyên tắc của hóa học xanh. Các nguyên tắc được chấm điểm trên 10 thông số và được tính toán điểm xanh theo thang từ 0-1. Phương pháp vẫn có vài nhược điểm như chưa tính đến thời gian lưu mẫu và vận chuyển mẫu [88]. Trong nghiên cứu này, mô hình AGREE Prep được lựa chọn để đánh giá độ “xanh” cho phương pháp phân tích dioxin/furan sử dụng hai kỹ thuật chiết mẫu khác nhau: ASE và Soxhlet.

Tóm lại, dioxin/furan là các hợp chất hữu cơ có tính độc hại cao cho sức khỏe con người và các loài sinh vật khác nhau, tồn lưu lâu dài và bền vững trong môi trường. Mặt khác, hoạt động thu gom và tái chế để sử dụng kim loại như tại các làng nghề tái chế đồng, nhôm và sắt là một trong những hoạt động sản xuất mà trong quá trình sản

xuất có thể đã tạo ra và phát tán dioxin/furan ra môi trường xung quanh. Do vậy việc nghiên cứu sự có mặt và hàm lượng, đặc điểm của dioxin/furan trong đất, trầm tích tại các làng nghề truyền thống chuyên về tái chế các kim loại là nghiên cứu vô cùng cấp thiết để cung cấp những dữ liệu chính xác về sức khỏe môi trường. Việc phân tích dioxin/furan trong mẫu môi trường là công việc có nhiều khó khăn do nồng độ của các đồng loại độc của dioxin/furan trong môi trường rất thấp và các thao tác chuẩn bị mẫu và phân tích tiêu tốn nhiều thời gian chuẩn bị và yêu cầu chặt chẽ về hóa chất, chất chuẩn và trang thiết bị. Thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ phân giải cao là thiết bị hiện đại có thể đáp ứng được yêu cầu về phân tích dioxin/furan trong các loại mẫu khác nhau. Phương pháp chiết sử dụng kỹ thuật chiết gia tốc dung môi là phương pháp mới ra đời và cho hiệu suất làm việc cao, tối ưu thời gian làm việc, dung môi sử dụng ít hơn và mức độ an toàn cao. Phương pháp phân tích sử dụng thiết bị sắc ký phân giải cao ghép nối khối phổ phân giải cao là phương pháp có thể đáp ứng được việc phát hiện và định lượng các đồng loại độc của dioxin/furan trong các mẫu môi trường.

CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

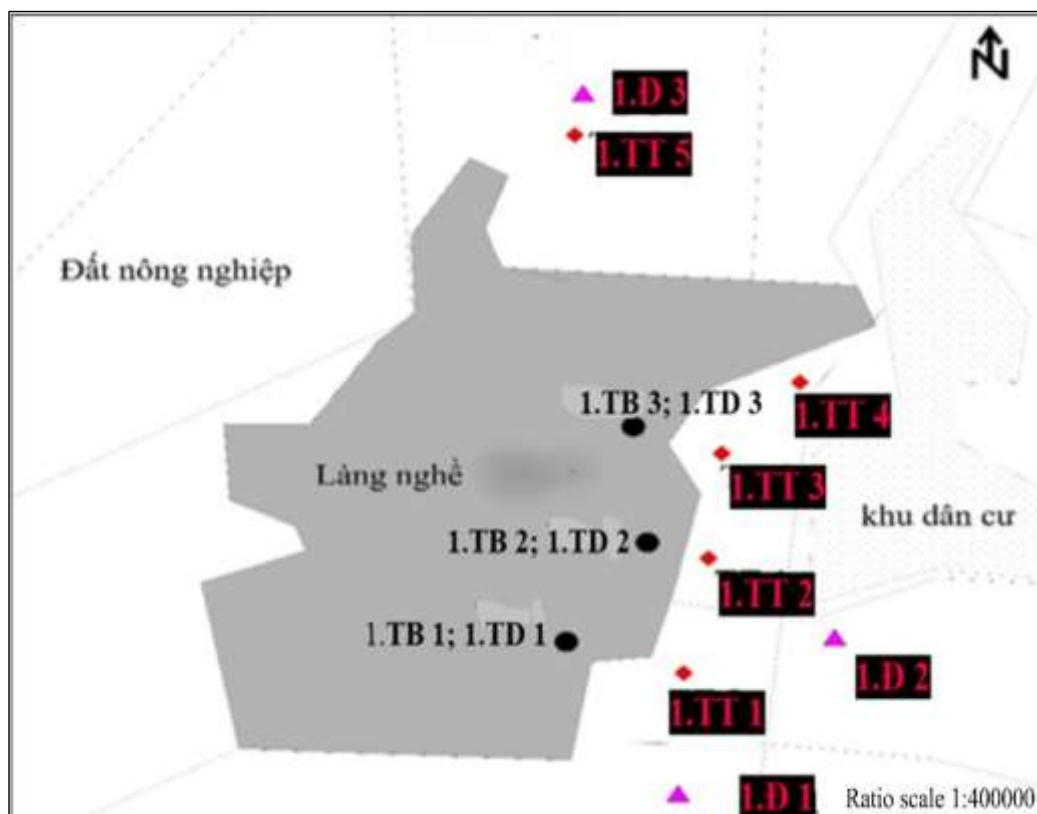
2.1 Đối tượng nghiên cứu

- Các đồng loại độc dioxin/furan nghiên cứu: 17 hợp chất điển hình thuộc nhóm PCDD và PCDF có ít nhất 4 nguyên tử chlor vị trí 2,3,7,8 trên vòng benzene;
- Phương pháp chiết tách dioxin/furan trong các loại mẫu đất, mẫu trầm tích, mẫu tro bay và tro đáy ứng dụng kỹ thuật chiết gia tốc dung môi;
- Các mẫu tro bay, tro đáy, đất và trầm tích tại một số làng nghề tái chế kim loại ở tỉnh Bắc Ninh, Việt Nam.

Mô tả vị trí lấy các mẫu môi trường tại các làng nghề trong nghiên cứu này như sau:

2.1.1. Làng tái chế nhôm

Làng nghề tái chế nhôm nằm ở tỉnh Bắc Ninh, với rất nhiều hộ dân làm nghề tái chế nhôm từ phế liệu. Trong nghiên cứu này ba mẫu tro bay, ba mẫu tro đáy, ba mẫu đất và năm mẫu trầm tích tại các khu vực trong làng được lựa chọn để lấy mẫu nghiên cứu. Vị trí lấy mẫu và tọa độ mẫu thể hiện trong hình 2.1 và danh sách các bảng 2.1. Lựa chọn 3 hộ dân có lò tái chế nhôm thu thập các mẫu tro 1 bao gồm hộ thứ nhất H1 thu thập mẫu tro 1 bao gồm mẫu tro bay 1.TB 1 và mẫu tro đáy 1.TD 1; hộ gia đình H 2 thu thập mẫu tro 2 lấy 1 mẫu tro bay 1.TB 2 và mẫu tro đáy 1.TD 2, cuối cùng hộ gia đình H3 lấy mẫu bay 1.TB 3 và tro đáy 1.TD 3. Mẫu trầm tích được lấy tại mương dẫn nước thải đổ vào bãi thải (1.TT 1), tại đây nước thải từ quá trình sản xuất và nước thải sinh hoạt được đổ thẳng vào mương dẫn. Bên cạnh đó, ba mẫu trầm tích (1.TT 2, 1.TT 3 và 1.TT 4) được lấy từ các ao trong bãi chứa chất thải, nơi tiếp nhận nước thải từ các hộ dân trong làng đổ vào ba ao chính. Mẫu 1.TT 5 được lấy từ cống thải ngoài cụm công nghiệp, vị trí này tiếp nhận nước thải từ cụm công nghiệp và từ các ruộng lúa xung quanh khu vực làng nghề. Ba mẫu đất được lấy tại các vị trí: 1 mẫu ở ruộng phía đầu làng (1.Đ 1), 1 mẫu ngoài ruộng canh tác phía giữa làng (1.Đ 2) và 1 mẫu ngoài ruộng canh tác ở cụm công nghiệp, phía cuối làng (1.Đ 3). Các vị trí lấy mẫu đất và trầm tích có khả năng bị lan truyền các chất ô nhiễm từ hoạt động sản xuất của làng vào môi trường đất và trầm tích.



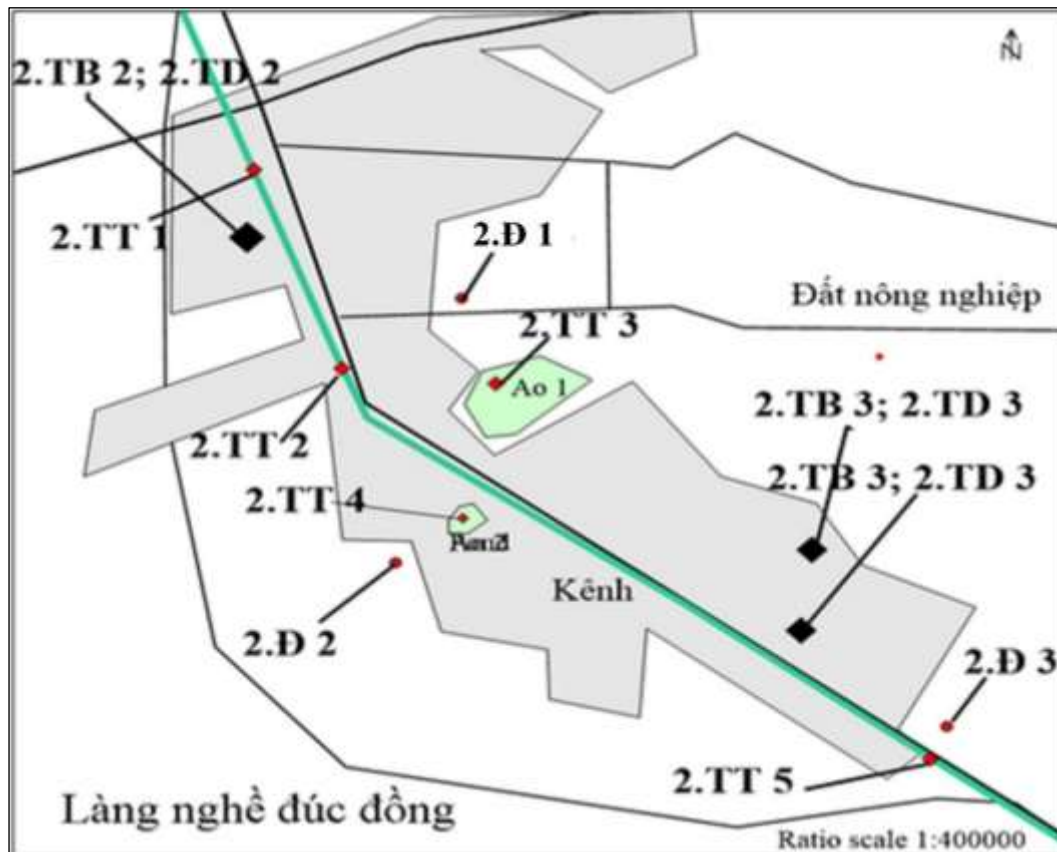
Hình 2.1: Bản đồ lấy mẫu môi trường tại làng tái chế nhôm

Bảng 2.1: Danh sách, tọa độ và vị trí lấy mẫu tại làng nghề tái chế nhôm

<i>Kí hiệu</i>	<i>Loại mẫu</i>	<i>Tọa độ</i>		<i>Ghi chú</i>
1.TD 1	Tro đáy	21,169213N	105,934932E	hộ H1
1.TD 2	Tro đáy	21,170686N	105,935843E	hộ H2
1.TD 3	Tro đáy	21,178854N	105,935581E	hộ H3
1.TB 1	Tro bay	21,169213N	105,934932E	hộ H1
1.TB 2	Tro bay	21,170686N	105,935843E	hộ H2
1.TB 3	Tro bay	21,178854N	105,935581E	hộ H3
1.TT 1	Trầm tích	21,169619N	105,934822E	Mương dẫn nước
1.TT 2	Trầm tích	21,172313N	105,936194E	Bãi chứa chất thải
1.TT 3	Trầm tích	21,168595N	105,934966E	Bãi chứa chất thải
1.TT 4	Trầm tích	21,174288N	105,937746E	Bãi chứa chất thải
1.TT 5	Trầm tích	21,179224N	105,935508E	Cụm công nghiệp
1.Đ 1	Đất	21,170512N	105,934609E	Trong làng
1.Đ 2	Đất	21,178577N	105,935443E	Ngoài cụm CN
1.Đ 3	Đất	21,1679963N	105,935556E	Ngoài ruộng

2.1.2. Làng đúc đồng mỹ nghệ

Qua khảo sát thực tế tại làng nghề đúc đồng ở tỉnh Bắc Ninh, mẫu trầm tích, đất được lấy tại kênh dẫn nước, các ao chứa nước thải và ngoài ruộng lúa cuối làng, nơi tiếp nhận nước thải từ trong làng đổ ra. Vị trí lấy mẫu, tọa độ và danh sách mẫu được thể hiện trong hình 2.2 và bảng 2.2. Mẫu tro được lấy tại các lò nấu chảy đồng phế liệu của các xưởng tái chế nằm rải rác trong làng được ký hiệu là các xưởng A; B và C. Tại mỗi xưởng lấy 1 mẫu tro bay và 1 mẫu tro đáy kí hiệu 2.TB 1 và 2.TD 1; 2.TB 2 và 2.TD 2; 2.TB 3 và 2.TD 3. Mẫu trầm tích được lấy dọc theo kênh dẫn nước thải chạy dọc theo làng nghề (2.TT 1; 2.TT 2; 2.TT 4 và 2.TT 5), mẫu 2.TT 1 lấy ở kênh phía đầu làng, dọc theo làng nghề lấy 2 mẫu 2.TT2 và 2.TT 4 và mẫu 2.TT 5 được lấy ở cuối làng trước khi kênh đổ vào ruộng lúa và một ao chứa nước thải cạnh làng, nơi đây tiếp nhận các loại nước thải sinh hoạt và sản xuất từ các hộ cư dân sinh sống xung quanh ao, tiến hành lấy 1 mẫu trầm tích (2.TT 3). Mẫu đất được lấy ngoài ruộng trồng cây nông nghiệp về hai phía đông (2.Đ 1) và tây làng (2.Đ 2), cách khu vực sản xuất khoảng 50m và cuối làng (2.Đ 3), cách điểm thải của kênh dẫn nước khoảng 50m, lấy 1 mẫu đất. Những địa điểm có khả năng bị phơi nhiễm do nước thải, chất thải và quá trình canh tác của làng nghề.



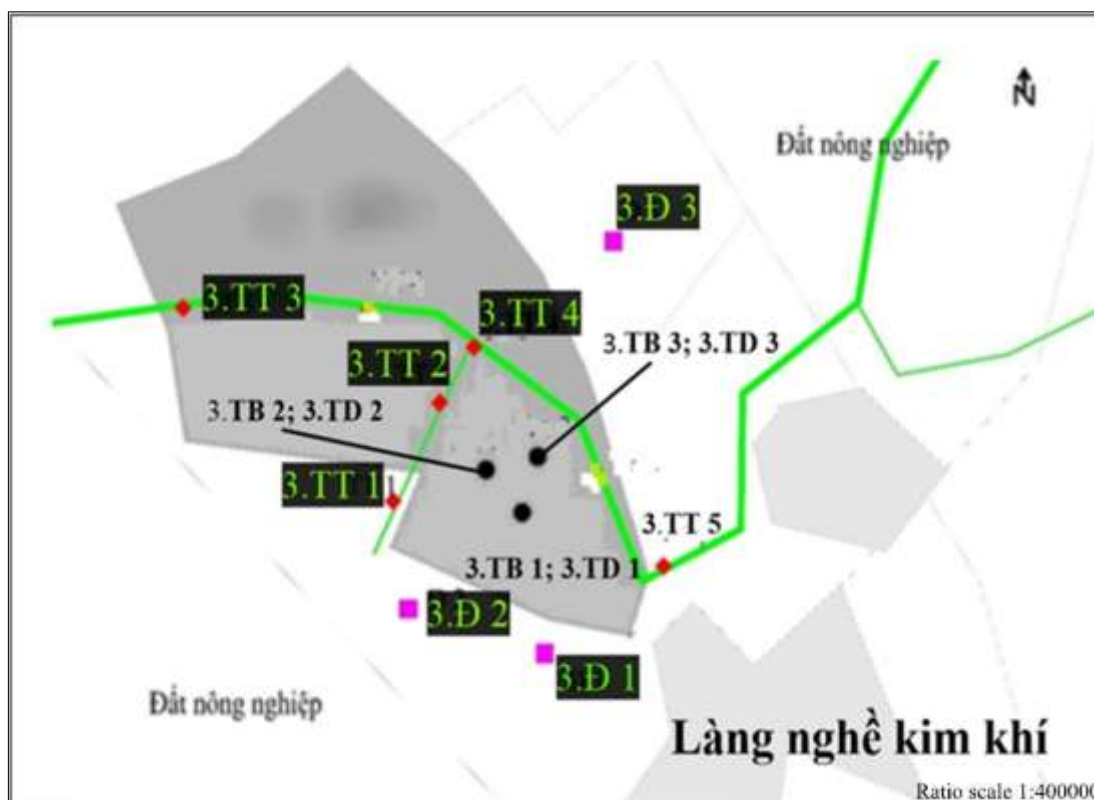
Hình 2.2: Bản đồ lấy mẫu môi trường tại làng đúc đồng mỹ nghệ

Bảng 2.2: Danh sách, tọa độ và vị trí lấy mẫu tại làng đúc đồng

<i>Kí hiệu</i>	<i>Loại mẫu</i>	<i>Tọa độ</i>	<i>Vị trí</i>
2.TD 1	Tro đáy 1	21,0375220N; 106,5333670E	Xưởng A
2.TD 2	Tro đáy 2	21,0467010N; 106,1428430E	Xưởng B
2.TD 3	Tro đáy 3	21,0396108N; 106,1539123E	Xưởng C
2.TB 1	Tro bay 1	21,0375220N; 106,5333670E	Xưởng A
2.TB 2	Tro bay 2	21,0467010N; 106,1428430E	Xưởng B
2.TB3	Tro bay 3	21,0396108N; 106,1539123E	Xưởng C
2.Đ 1	Đất 1	21,0450810N; 106,1458490E	Đất trong làng
2.Đ 2	Đất 2	21,0396150N; 106,1452780E	Đất trồng màu
2.Đ 3	Đất 3	21,0369820N; 106,1556810E	Đất ruộng lúa
2.TT 1	Trầm tích 1	21,0487200N; 106,1422310E	Trầm tích đầu kênh
2.TT 2	Trầm tích 2	21,0449590N; 106,1436810E	Trầm tích giữa kênh
2.TT 3	Trầm tích 3	21,0428460N; 106,1464900E	Trầm tích ao 1
2.TT 4	Trầm tích 4	21,0431570N; 106,1464900E	Trầm tích ao 2
2.TT 5	Trầm tích 5	21,0372320N; 106,1545800E	Trầm tích trên kênh

2.1.3. Làng kim khí

Sau khi khảo sát thực tế tại làng nghề kim khí, nhóm nghiên cứu đã khảo sát và tiến hành thu thập ba mẫu tro bay, ba mẫu tro đáy từ lò luyện tái chế, ba mẫu đất trên cánh đồng canh tác hoa màu và năm mẫu trầm tích trên kênh dẫn nước chảy qua làng. Vị trí sơ đồ lấy mẫu, tọa độ các mẫu như dưới hình 2.3 và bảng 2.3. Các xưởng tái chế kim loại màu được lựa chọn để lấy mẫu tro bao gồm: xưởng tái chế nhôm lấy mẫu tro 1 bao gồm tro bay 3.TB 1 và tro đáy 3.TD 1, xưởng đúc inox, đồng và niken lấy 2 mẫu tro 2 bao gồm mẫu tro bay 3.TB 2 và mẫu tro đáy 3.TD 2, và xưởng kẽm lấy mẫu tro 3 bao gồm mẫu tro bay 3.TB 3 và mẫu tro đáy 3.TD 3. Ngoài ra, ba mẫu đất được thu thập tại khu vực ruộng ngoài phạm vi làng: hai mẫu lấy ở khu vực cuối làng phía tây, nơi tập trung nhiều lò tái chế kim loại; một mẫu lấy ở phía đông cách làng khoảng 50 m, khu vực có khả năng tiếp nhận nước thải từ làng nghề. Đồng thời, năm mẫu trầm tích được lấy dọc theo tuyến sông chảy qua làng để đánh giá hiện trạng và mức độ ô nhiễm lan truyền theo dòng nước. Dọc theo sông và 1 kênh dẫn nước trong làng, thu thập các mẫu trầm tích trên kên và đánh số theo thứ tự 3.TT 1, và 3.TT 2 lấy trên kênh dẫn nước chung của làng, 3.TT 3 đến 3.TT 5 lấy trên đoạn sông chảy qua làng. Kênh và sông chảy qua làng là nơi đổ vào và lưu giữ nước thải và rửa trôi từ chất thải, lắng đọng từ không khí các hợp chất hữu cơ, vô cơ độc hại và tích lũy trong trầm tích trên kênh và sông.



Hình 2.3: Bản đồ lấy mẫu môi trường tại làng kim khí

Bảng 2.3: Danh sách, tọa độ và vị trí lấy mẫu tại làng kim khí

<i>Kí hiệu</i>	<i>Loại mẫu</i>	<i>Tọa độ</i>	<i>Vị trí</i>
3.TB 1	Tro bay	21,11833N; 105,92500°	Nhôm
3.TB 2	Tro bay	21,11944N; 105,92444E	Xưởng đúc đồng, niken
3.TB 3	Tro bay	21,11694N; 105,92417E	Kẽm
3.TD 1	Tro đáy	21,11500N; 105,92361E	Nhôm
3.TD 2	Tro đáy	21,11528N; 105,92139E	Xưởng đúc đồng, niken
3.TD 3	Tro đáy	21,12333N; 105,92639E	Kẽm
3.Đ 1	Đất 1	21,11556N; 105,92806E	Ruộng phía cuối làng
3.Đ 2	Đất 2	21,11750N; 105,92667E	Ruộng phía nam làng
3.Đ 3	Đất 3	21,12083N; 105,92333E	Ruộng phía bắc làng
3.TT 1	Trầm tích 1	21,12194N; 105,91750E	Trên kênh làng
3.TT 2	Trầm tích 2	21,11722N; 105,92111E	Trên kênh giữa làng
3.TT 3	Trầm tích 3	21,11833N; 105,92500E	Trên sông, đầu làng
3.TT 4	Trầm tích 4	21,11944N; 105,92444E	Trên sông, giữa làng
3.TT 5	Trầm tích 5	21,11694N; 105,92417E	Trên kênh cuối làng

Mẫu đối chứng là mẫu trầm tích thu thập tại hồ Tân Xá, huyện Thạch Thất, Hà Nội. Khu vực xung quanh hồ không có các hoạt động sản xuất công nghiệp có khả năng

tạo ra và phát tán dioxin/furan vào môi trường như các nhà máy hóa chất công nghiệp, các lò đốt rác thải hay sản xuất liên quan khác.

2.2 Hóa chất, thiết bị

2.2.1. Hóa chất, chất chuẩn

Các hoá chất và dung môi sử dụng trong nghiên cứu đều là loại tinh khiết dùng cho phân tích, được cung cấp bởi hãng Merck. Cụ thể:

- Axit hydrochloric (HCl, 37%) và axit sulfuric (H₂SO₄, 95–97%), loại dùng cho phân tích, được cung cấp bởi Merck Inc. (Massachusetts, Hoa Kỳ).
- Bạc nitrat (AgNO₃) loại dùng cho phân tích, cũng được cung cấp bởi Merck Inc. (Hoa Kỳ).
- Dung môi acetone (C₃H₆O, 99,9%), dichloromethane (CH₂Cl₂, 99,9%), hexane (C₆H₁₄, 99,9%), toluene (C₇H₈), nonane (C₉H₂₀) loại dùng cho sắc ký, và acetone loại dùng cho sắc ký, đều được cung cấp bởi Merck, Đức.
- Hexane loại dùng cho phân tích cũng được cung cấp bởi Merck, Đức.
- Kali hydroxide (KOH, 99%), natri clorua (NaCl, 99%), và natri sulfat khan (Na₂SO₄) đều là loại dùng cho phân tích, do Merck, Đức cung cấp.

Bộ chuẩn dioxin/furan theo phương pháp 1613B – US EPA do hãng Cerilliant Corporation Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Mỹ sản xuất có độ tinh khiết 98% (bảng 2.4)

Bảng 2.4: Danh sách các chất chuẩn sử dụng phân tích dioxin/furan

Tên chuẩn	Ký hiệu	Nồng độ (pg/ μ L)	Thành phần	Mã sản phẩm	Ghi chú
Dung dịch chuẩn dựng đường chuẩn	1613_CS1 – CS5	0,500 – 2000	17 đồng loại độc dioxin/furan	EDF-5999	Dùng để dựng đường chuẩn
Dung dịch thêm chuẩn cho mẫu phân tích	1613_NS	400 – 4000	17 đồng loại độc dioxin/furan	EDF-9999	Chuẩn thêm vào mẫu
Dung dịch chuẩn đánh dấu	1613_LbS	100 – 200	15 đồng vị ^{13}C của các đồng loại độc PCDD/F	EDF-8999	Dùng đánh giá độ thu hồi của mẫu
Dung dịch nội chuẩn	1613_RS	200	^{13}C -1,2,3,4-TCDD và ^{13}C 13C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	EDF-7999	Dùng làm chất nội chuẩn
Dung dịch kiểm tra đường chuẩn	1613_CS3- daily check	10 – 100	17 đồng loại độc dioxin/furan và các đồng vị ^{13}C	EDF-9999-3	Kiểm tra đường chuẩn

Dung dịch chuẩn dioxin/furan gốc (stock solution) có nồng độ cao (400–4000 pg/ μ L) được pha loãng trong dung môi nonane để tạo dung dịch làm việc với nồng độ phù hợp (10–100 pg/ μ L) phục vụ phân tích theo phương pháp EPA 1613B. Các bước pha nội chuẩn và chuẩn đánh dấu như sau:

Pha nội chuẩn làm việc US EPA 1613B EDF-7999

- Thêm khoảng 0,5 mL nonane vào bình định mức 5 mL
- Hút 100 μ L chất chuẩn
- Định mức đến vạch bằng nonane
- Chuyển vào vial 1,5 mL
- Pha loãng 50 lần, từ nồng độ 200 - 400 ng/mL xuống 4 ng/mL

Pha chuẩn đánh dấu làm việc US EPA 1613B EDF - 8999

- Thêm khoảng 0.5 mL nonane vào bình định mức 5 mL
- Hút 200 μ L chất chuẩn
- Định mức đến vạch bằng nonane
- Chuyển vào vial 1,5 mL

Các dung dịch chuẩn sử dụng trong thực nghiệm (gồm dung dịch xây dựng đường chuẩn, các dung dịch thêm chuẩn, nội chuẩn ở nồng độ nhỏ hơn) được pha trong lọ thủy tinh tối màu đã được làm sạch. Dung môi sử dụng là nonane có độ tinh khiết 99%. Sử dụng micropipette lấy một thể tích chính xác dung dịch chuẩn gốc (hoặc chuẩn làm việc trung gian), sau đó thêm dung môi để đạt nồng độ yêu cầu. Tùy thuộc số lần pha loãng mà tính toán thể tích hút dung dịch chuẩn và dung môi cho phù hợp. Ví dụ, pha loãng 10 lần thì lấy 1 thể tích mẫu chuẩn và 9 thể tích dung môi. Các dung dịch chuẩn làm việc được bảo quản lạnh, có thể sử dụng trong khoảng thời gian là một năm. Danh sách các chất dioxin và chuẩn đánh dấu trong dung dịch chuẩn được thể hiện trong bảng 2.5 dưới đây:

Bảng 2.5: Danh sách các chất dioxin và các chất chuẩn đánh dấu trong dung dịch đường chuẩn, trong dung dịch nội chuẩn và chuẩn đánh dấu

TT	Tên chất	Tên viết tắt	Công thức phân tử	Ghi chú
1	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	2,3,7,8-TCDD	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	a
2	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran	2,3,7,8-TCDF	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	a
3	1,2,3,7,8- Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	1,2,3,7,8-PeCDD	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O ₂	a
4	1,2,3,7,8- Pentachlorodibenzofuran	1,2,3,7,8-PeCDF	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	a
5	2,3,4,7,8- Pentachlorodibenzofuran	2,3,4,7,8-PeCDF	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	a
6	1,2,3,4,7,8- Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	1,2,3,4,7,8-HxCDD	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	a
7	1,2,3,6,7,8- Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	1,2,3,6,7,8-HxCDD	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	a
8	1,2,3,7,8,9- Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	1,2,3,7,8,9-HxCDD	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	a
9	1,2,3,4,7,8- Hexachlorodibenzofuran	1,2,3,4,7,8-HxCDF	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	a
10	1,2,3,6,7,8- Hexachlorodibenzofuran	1,2,3,6,7,8-HxCDF	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	a
11	1,2,3,7,8,9- Hexachlorodibenzofuran	1,2,3,7,8,9-HxCDF	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	a
12	2,3,4,6,7,8- Hexachlorodibenzofuran	2,3,4,6,7,8-HxCDF	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	a
13	1,2,3,4,6,7,8- Heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	C ₁₂ HCl ₇ O ₂	a
14	1,2,3,4,6,7,8- Heptachlorodibenzofuran	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	C ₁₂ HCl ₇ O	a
15	1,2,3,4,7,8,9- Heptachlorodibenzofuran	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	C ₁₂ HCl ₇ O	a
16	Octachlorodibenzodioxin	OCDD	C ₁₂ Cl ₈ O ₂	a
17	Octachlorodibenzofuran	OCDF	C ₁₂ Cl ₈ O	a
18	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	¹³ C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	a,b
19	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	¹³ C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	a,b
20	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	¹³ C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O ₂	a,b
21	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	¹³ C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	a,b
22	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofuran	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	¹³ C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	a,b

23	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_2$	a,b
24	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_2$	a,b
25	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofuran	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}$	a,b
26	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}$	a,b
27	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofuran	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}$	a,b
28	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}$	a,b
29	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxin	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$^{13}\text{C}_{12}\text{HCl}_7\text{O}_2$	a,b
30	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$^{13}\text{C}_{12}\text{HCl}_7\text{O}$	a,b
31	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofuran	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$^{13}\text{C}_{12}\text{HCl}_7\text{O}$	a,b
32	$^{13}\text{C}_{12}$ -Octachlorodibenzo-p-dioxin	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_8\text{O}_2$	a,b
33	$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin	$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD	$^{13}\text{C}_{12}^{37}\text{Cl}_8\text{O}$	a
34	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$	a,c
35	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxin	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_2$	a,c

a: các chất có trong dung dịch đường chuẩn; b: các chất trong dung dịch chuẩn đánh dấu, c: các chất trong dung dịch nội chuẩn

Vật tư cho xử lý mẫu: Cột multi-layer silica gel dùng trong phân tích dioxin, mã số 28397-U, là một loại cột làm sạch chuyên dụng được thiết kế nhằm loại bỏ hiệu quả các tạp chất nền trước khi tiến hành phân tích bằng sắc ký khí khối phổ phân giải cao (GC-HRMS). Cột làm sạch đa lớp có chiều dài 35 mm, đường kính trong 15 mm, được sản xuất bởi hãng Supelco (thuộc Merck/Sigma-Aldrich). Thành phần cấu tạo của cột bao gồm nhiều lớp vật liệu hấp phụ được sắp xếp theo thứ tự nhất định nhằm tối ưu hóa hiệu quả làm sạch mẫu. Cụ thể, lớp đầu tiên là natri sulfat khan (Na_2SO_4) có vai trò loại bỏ độ ẩm; tiếp theo là lớp silica gel hoạt tính hấp phụ các tạp chất không phân cực; sau đó là lớp silica gel tẩm axit sulfuric (acid silica, thường ở nồng độ 44%) giúp oxy hóa và loại bỏ các hợp chất hữu cơ bền. Lớp tiếp theo là silica gel tẩm NaOH (base silica) có khả năng loại bỏ các hợp chất có tính acid, tiếp theo là lớp silica gel chứa bạc nitrat (AgNO_3 , thường ở nồng độ 10%) có tác dụng giữ lại các hợp chất hydrocarbon halogen hóa, đặc biệt là chlorinated hydrocarbons. Cuối cùng là một lớp Na_2SO_4 bổ sung nhằm đảm bảo mẫu hoàn toàn khô trước khi rửa giả; cột cacbon đa lớp pha đảo kích thước dài 10mm đường kính 6,35mm, mã sản phẩm 28399-U, diện tích bề mặt cacbon hoạt tính $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ và $75 \text{ m}^2/\text{g}$ cacbon từ công ty Merck Inc. (Massachusetts, Mỹ); bông thủy tinh; ống xenlulo đựng mẫu chiết Soxhlet kích thước 100 mm x 33 mm mã WHA10350243 mua từ hãng Merck; vật liệu Diatom Earth dùng cho thiết bị ASE (P/N 062819) từ công ty Thermo Fisher Scientific (Massachusetts, Mỹ) ; pipet pasteur thủy tinh 1ml; ống thủy tinh 1ml; ống lót thủy tinh dùng cho ống thủy tinh 0,2 ml từ công ty Agilent (CA, Mỹ) ; khí helium (độ tinh khiết 99,999%); khí nitrogen (độ tinh khiết 99%) từ công ty TNHH Messer Việt Nam (Hải Phòng, Việt Nam); Cột thủy tinh làm sạch mẫu; bình tia dung môi; bình cầu thủy tinh từ công ty Merck Inc. (Massachusetts, Mỹ).

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

Hệ thống sắc ký khí khối phổ phân giải cao bao gồm hệ thống sắc ký khí phân giải cao Thermo Trace 1310 ghép nối với hệ thống khối phổ phân giải cao model DFS, sản xuất bởi hãng Thermo, Mỹ (hình 2.4). Thiết bị có độ phân giải phổ khối cao, tối đa lên đến 70,000 đối với chất Perfluorotributylamine (công thức $\text{C}_{12}\text{F}_{27}\text{N}$), phân tử khối 413,9769; nguồn ion hóa có thể vận hành 02 chế độ electron hóa (EI) và ion hóa hóa học (CI); độ chính xác khối thấp nhất 2 ppm; Cột sắc ký sử dụng là cột TG – Dioxin, Thermo Scientific, Mỹ với các thông số như sau: chiều dài cột 60 m; đường kính trong 0,25 mm, chiều dài lớp phim pha tĩnh 0,25 μm (P/N 1499302).



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

2.2.3. Các thiết bị phụ trợ

- Thiết bị chiết gia tốc dung môi Thermo ASE 350 sản xuất bởi hãng Thermo, Mỹ (P/N 082988). Thiết bị chiết mẫu tự động có thể chiết mẫu trong điều kiện nhiệt độ tối đa 200°C; áp suất tối đa 1500 psi.
- Cân phân tích từ hãng Ohaus, Mỹ với khả năng cân chính xác đến 0,0001 g.
- Thiết bị cô quay chân không Buchi R-300 dùng để cô đặc mẫu sau khi chiết, làm sạch.
- Máy rung Vortex VX -200 dùng để lắc đều mẫu.
- Bể rung siêu âm Elmasonic S100 dùng tiền xử lý mẫu và làm sạch dụng cụ.
- Tủ sấy Dream Scientific dùng sấy dụng cụ.
- Lò nung Naberthern B180 dùng để nung hóa chất, phụ kiện.
- Thiết bị lấy mẫu trầm tích Ekmant
- Cuốc, xẻng dùng xúc mẫu đất, tro bay và tro đáy.

2.2.4. Các loại mẫu để thực hiện QA/QC

- Mẫu tro bay và mẫu trầm tích chuẩn từ chương trình thử nghiệm liên phòng quốc tế 2022 InterCinD IC2022SE, kí hiệu mẫu trầm tích PT IC2022 SE/Sediment và mẫu tro bay PT 2021 SE ASH đựng trong lọ thủy tinh tối màu.
- Mẫu nền: là các mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy đã được chiết để phân tích dioxin/furan. Sau đó được thu lại, phơi khô và nghiền mịn được dùng làm mẫu nền.
- Trong nghiên cứu, mẫu trắng được sử dụng nhằm mục đích kiểm soát chất lượng phân tích và đánh giá khả năng nhiễm bẩn từ hóa chất, dụng cụ cũng như các thao tác trong quá trình xử lý mẫu. Mẫu trắng được chuẩn bị

đồng thời với mẫu thực, sử dụng cùng loại dung môi, hóa chất, thiết bị, dụng cụ và quy trình thao tác. Tuy nhiên, mẫu này không chứa vật liệu phân tích.

2.3 Nội dung nghiên cứu

Nội dung nghiên cứu của đề tài tập trung vào việc xây dựng, đánh giá và ứng dụng phương pháp phân tích dioxin/furan trong các mẫu môi trường cũng như xem xét khía cạnh bền vững của phương pháp

2.3.1. Khảo sát lựa chọn điều kiện phân tích

Trước hết, nghiên cứu tiến hành khảo sát và lựa chọn các điều kiện phân tích thích hợp nhằm tối ưu hóa quá trình chiết tách, làm sạch và phân tích dioxin/furan. Việc xác định các thông số kỹ thuật phù hợp là cơ sở để đảm bảo độ chính xác và hiệu quả của toàn bộ quy trình. Các công việc của nội dung này gồm có khảo sát các điều kiện chiết ASE và khảo sát và lựa chọn các điều kiện tối ưu trên thiết bị phân tích HRGC/HRMS. Việc khảo sát các điều kiện chiết ASE được so sánh với kỹ thuật chiết Soxhlet theo tiêu chuẩn EPA 1613B nhằm đảm bảo kỹ thuật chiết ASE đáp ứng được các yêu cầu cho phương pháp nhận dạng và định lượng các đồng loại độc dioxin/furan.

2.3.2. Xác nhận giá trị sử dụng phương pháp phân tích

Theo các thông số tối ưu đã được lựa chọn ở nội dung trên, nghiên cứu sẽ tiến hành xác nhận giá trị sử dụng các thông số của phương pháp phân tích dioxin/furan sử dụng kỹ thuật chiết ASE kết hợp định lượng bằng HRGC/HRMS. Phương pháp phân tích được xác nhận giá trị sử dụng thông qua các chỉ tiêu cơ bản như độ đúng, độ chính xác, độ lặp lại, giới hạn phát hiện và định lượng (LOD/LOQ), độ thu hồi và tính tuyến tính. Đây là bước quan trọng để chứng minh phương pháp đáp ứng các yêu cầu khoa học và thực tiễn.

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

Bên cạnh tính chính xác, nghiên cứu cũng xem xét hiệu quả “xanh” của phương pháp phân tích theo hướng giảm thiểu lượng dung môi, hóa chất độc hại, tiêu thụ năng lượng và thời gian phân tích. Cách tiếp cận này giúp phương pháp không chỉ có giá trị khoa học mà còn phù hợp với xu thế phát triển bền vững trong phân tích môi trường.

2.3.4. Đánh giá mức độ ô nhiễm và sự phân bố

Việc đánh giá mức độ ô nhiễm của 17 đồng loại được thể hiện qua hàm lượng của từng đồng loại và tổng nồng độ của chúng trong môi trường. Ngoài ra, nghiên cứu còn tách biệt nồng độ của các hợp chất nhóm dioxin và nhóm furan để cho thấy mức độ ô nhiễm riêng biệt của hai nhóm hợp chất này. Sự phân bố của các đồng loại trong môi trường cũng được xác định trong phần nghiên cứu này.

2.3.5. *Đánh giá rủi ro sinh thái*

Các thông tin thiết yếu sử dụng vào mục đích đánh giá rủi ro sinh thái đối với các chất ô nhiễm như dioxin/furan trong môi trường trầm tích bao gồm: hệ số tích lũy (accumulation factor), chỉ số tích lũy (accumulation index), chỉ số ô nhiễm (Pollution Index - PI), hệ số rủi ro sinh thái tiềm tàng (Potential Ecological Risk Factor - Er), và chỉ số rủi ro sinh thái tổng hợp (Risk Index - RI). Những thông số này được xây dựng bởi tác giả Hakanson áp dụng cho các thông số kim loại nặng và PCB trong đánh giá rủi ro sinh thái [80]. Trong nghiên cứu này, các chỉ số này cũng được áp dụng để đánh giá cho dioxin.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

2.4.1. *Phương pháp lấy mẫu bùn, đất, trầm tích, tro bay và tro đáy*

Các phương pháp lấy mẫu áp dụng trong nghiên cứu bao gồm:

Mẫu đất: Mẫu đất được lấy theo Tiêu chuẩn TCVN 7538-2: 2005: Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu đất. Tại khu vực quan trắc, sử dụng xẻng đào đất tại 5 vị trí ở độ sâu 0 - 10 cm, loại bỏ phần rác thải, trộn đều lấy khoảng 1kg mẫu, cho vào túi đựng mẫu, dán nhãn và điền đầy đủ thông tin mẫu, bảo quản trong thùng cách nhiệt, thêm đá khô để bảo quản mẫu và chuyển về phòng thí nghiệm.

Mẫu trầm tích: Mẫu trầm tích được lấy theo phương pháp TCVN 6663-15:2004: Hướng dẫn lấy mẫu bùn. Trên mương, ao trong khu vực nghiên cứu, sử dụng gầu lấy mẫu Ekman, thả thanh trượt để miệng gầu đóng lại đồng thời thu giữ mẫu bùn hoặc trầm tích trong gầu, kéo gầu lên và chuyển mẫu vào xô, loại bỏ phần nước và rác thải, sau đó chuyển mẫu vào túi đựng mẫu, ghi tên mẫu, loại mẫu, địa điểm và thời gian lên nhãn túi rồi niêm phong, bảo quản và chuyển về phòng thí nghiệm.

Mẫu tro bay, tro đáy: dùng xẻng xúc khoảng 0,5 kg mẫu tại đáy ống khói và nơi tập trung tro bay của các lò tái chế kim loại, cho vào hộp đựng mẫu, mã hóa, ghi lại đầy đủ thông tin và chuyển về phòng thí nghiệm.

Xác định hàm ẩm của mẫu: mẫu sau khi sơ chế được xác định hàm ẩm bằng phương pháp sấy tham khảo theo phương pháp US EPA 8290A [89] như sau: Cân khoảng 5 (g) mẫu đất, trầm tích cho vào cốc sấy bằng gốm. Tiến hành sấy mẫu ở 105°C trong vòng 12 giờ, sau đó chuyển vào tủ hút ẩm, trong vòng 2 giờ. Sau đó cân lại mẫu để tính toán tỷ lệ khối lượng khô bằng công thức:

$$\% \text{ KLK} = \frac{\text{Khối lượng sau khi sấy}}{\text{Khối lượng trước khi sấy}} \times 100$$

2.4.2. Phương pháp chiết

Tham khảo các phương pháp tiêu chuẩn phân tích dioxin/furan như US EPA 1613B; US EPA 8290A về sử dụng dung môi chiết dioxin/furan ra khỏi mẫu, lựa chọn các loại dung môi toluene, hexane và hỗn hợp n-hexane : DCM (95:5, vv) để khảo sát hiệu quả chiết tách dioxin/furan ra khỏi nền mẫu [61], [89].

Nền mẫu lựa chọn là mẫu đất CRM mua từ công ty Isotope Cambridge Laboratory, Mỹ và mẫu tro bay lấy tại lò nấu chảy nhôm ở làng tái chế nhôm.

Theo một số nghiên cứu, phương pháp chiết ASE đã cho thấy một số ưu điểm và đã được áp dụng phân tích các chất hữu cơ trong mẫu rắn, thậm chí cả phân tích dioxin/furan [58], [90], [91], [92], [93]. Nghiên cứu này đã tham khảo và thử nghiệm các điều kiện để tiến hành áp dụng phương pháp chiết ASE để phân tích dioxin/furan trong mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy thu thập tại các làng nghề tái chế kim loại ở tỉnh Bắc Ninh. Sau khi tối ưu hóa các điều kiện chiết, bao gồm việc điều chỉnh nhiệt độ và lựa chọn dung môi chiết phù hợp, quy trình chiết mẫu dioxin/furan trên thiết bị ASE đã được cải thiện để đạt được hiệu quả cao hơn. Nhiệt độ được điều chỉnh trong khoảng 100-150°C và dung môi chiết lựa chọn bao gồm: toluene, hexane và hỗn hợp hexane: dichloromethane được lựa chọn dựa trên khả năng hòa tan tốt các hợp chất dioxin/furan, giúp tối đa hóa hiệu quả thu nhận và giảm thiểu lượng dung môi sử dụng trong quá trình chiết. Các bước chiết mẫu bao gồm:

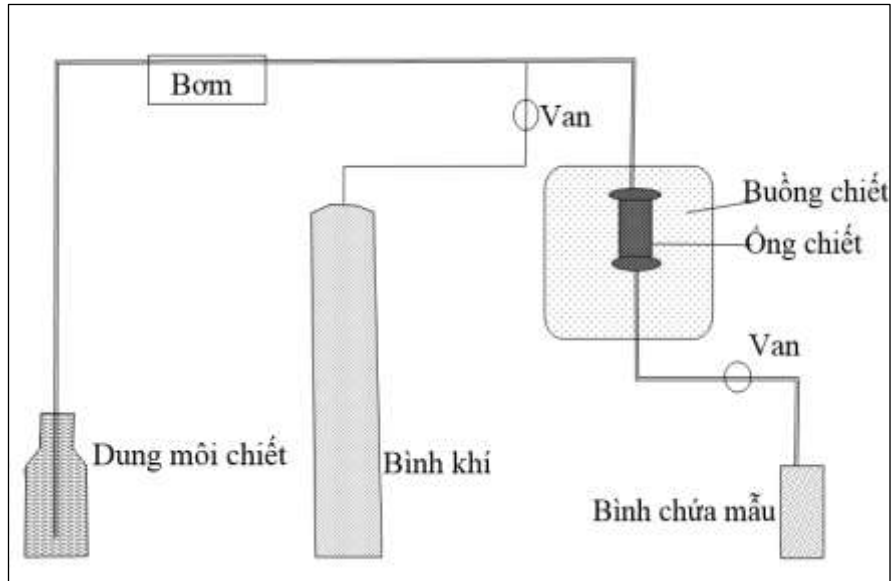
Bước 1: Cân khoảng 5 g mẫu và trộn đều với 1 g đất chiết mua từ hãng Thermo Scientific (P/N: 062819). Thêm 100 pg chất chuẩn đồng hành ^{13}C (P/N: EDF-8999) vào hỗn hợp mẫu và đất. Sau khi trộn đều, chuyển hỗn hợp vào ống chiết dung tích 34 mL bằng thép không gỉ và đặt vào khay chiết của máy ASE 350.

Bước 2: Tăng nhiệt độ ống chiết lên mức 150°C, đồng thời bơm toluene vào ống chiết, đạt nhiệt độ và áp suất 1500 psi.

Bước 3: Giữ mẫu ở điều kiện nhiệt độ và áp suất cao trong 7 phút để chiết xuất dioxin/furan ra khỏi mẫu.

Bước 4: Dịch chiết được thu vào bình chiết.

Bước 5: Tiến hành chiết lặp lại 3 lần các bước từ B1 đến B4 để đảm bảo dioxin/furan được tách hoàn toàn ra khỏi mẫu.



Hình 2.6: Sơ đồ hệ thống chiết mẫu ASE

Ngoài ra, phương pháp chiết Soxhlet cũng được sử dụng để so sánh kết quả với phương pháp ASE. Phương pháp chiết Soxhlet được ứng dụng để phân tích dioxin/furan trong mẫu môi trường với quy trình chiết như sau:

Bước 1 (B1): Cân khoảng 5 g mẫu đã sơ chế và cho vào ống cellulose.

Bước 2 (B2): Thêm 50 μL chất chuẩn đồng hành ^{13}C (P/N: EDF- 8999, 2 ng/mL) vào mẫu để đảm bảo hiệu quả phân tích.

Bước 3 (B3): Đặt mẫu vào ống chiết, thêm 250 mL toluene vào bình chứa và kết nối ống chiết với bộ phận làm lạnh.

Bước 4 (B4): Bật bếp và điều chỉnh nhiệt độ sao cho mỗi chu kỳ chiết diễn ra trong khoảng 20 phút. Tiến hành chiết mẫu trong khoảng 18 giờ để đảm bảo hiệu quả tách chiết tối ưu. Sau khi chiết xong, dịch chiết được đưa về nhiệt độ phòng và thực hiện quá trình làm sạch.

2.4.3. Phương pháp làm sạch

Dịch chiết chứa nhiều tạp chất gây khó khăn cho quá trình định tính và định lượng, dẫn tới sai số trong quá trình phân tích, do đó sau khi chiết xong, dịch chiết cần được tiến hành làm sạch trước khi phân tích trên thiết bị HRGC/HRMS. Dung dịch thu được sau khi chiết được đưa qua cột sắc ký silica gel có nhiều lớp vật liệu làm sạch và cột than hoạt tính để làm sạch. Cột silica đa lớp bao gồm các thành phần như silica hoạt tính, lớp silica có tẩm sulfuric acid, lớp silica tẩm base. Các lớp silica giúp loại bỏ các thành phần tạp chất lẫn trong dịch chiết ra ngoài. Cột than hoạt tính chứa carbon có thành phần phù hợp dùng loại bỏ các chất mà cột silica đa lớp không loại bỏ được ra khỏi mẫu. Theo phương pháp US EPA 1613B và một số nghiên cứu khác, việc sử dụng cột sắc ký làm sạch chứa các loại vật liệu hấp phụ như: Silica

gel, oxit nhôm và carbon hoạt tính có vai trò tách, loại bỏ các loại tạp chất và chất gây ra nhiễu nền, không cần phân tích ra khỏi mẫu [61], [94], [95]. Đầu tiên là hoạt hóa cột, sau đó đưa mẫu lên cột và tiến hành rửa giải chất cần phân tích bằng 100 mL hỗn hợp DCM : hexane (5:95, v:v). Tiếp theo, dung dịch rửa giải được làm sạch qua cột than hoạt tính. Chú ý rằng, trước khi tiến hành rửa giải, cần đảo ngược cột than hoạt tính và rửa giải bằng 40 mL toluene, lấy dịch cuối cùng và cô quay về khoảng 1 mL.

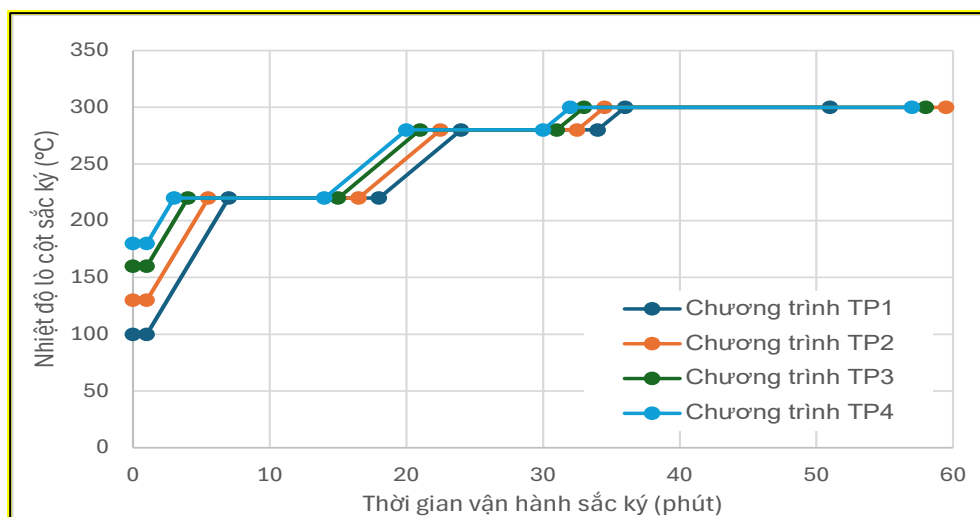
2.4.4. Phương pháp làm giàu

Mẫu sau khi làm sạch nồng độ dioxin/furan thấp và thể tích mẫu lớn, do đó cần được làm giàu để nồng độ dioxin/furan cao hơn, dễ dàng phát hiện hơn. Nguyên lý làm việc của phương pháp làm giàu là sử dụng khí nitơ để đuổi bớt các dung môi trong mẫu, giúp giảm thể tích mẫu và làm tăng nồng độ PCDD/Fs trong dịch chiết. Trong quá trình này, 100 pg chất nội chuẩn chứa đồng vị ^{13}C (1,2,3,4-TCDD và ^{13}C -1,2,3,7,8,9-HxCDD) được thêm vào mẫu. Chất nội chuẩn này giúp tính toán chính xác nồng độ của 17 đồng loại dioxin/furan trong mẫu sau khi làm giàu. Sau khi cô quay, chuyển dịch chiết sang ống nghiệm (tráng bình cầu đựng mẫu bằng hexane), tiếp tục cô đuổi bớt dung môi sử dụng dòng khí N_2 đến khi mẫu có trạng thái gần khô. Thêm 10 μL nonane vào mẫu và chuyển mẫu vào insert vial. Sau đó, mẫu được đưa vào phân tích trên thiết bị sắc ký khí ghép nối đầu dò khối phổ phân giải cao HRGC/HRMS, model DFS của hãng Thermo (Mỹ).

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

a) Khảo sát các điều kiện định lượng trên thiết bị HRGC/HRMS

Các khảo sát lựa chọn điều kiện tối ưu trên thiết bị phân tích HRGC/HRMS gồm khảo sát các mảnh phổ được thực hiện trên các chuẩn đơn với nồng độ 25 ng/mL và khảo sát chương trình nhiệt độ lò cột sắc ký. Chương trình nhiệt độ lò cột được khảo sát gồm 4 chương trình như trong hình 2.5 được xem xét, nghiên cứu từ các nghiên cứu phân tích dioxin/furan trước đây [67], [96]. Các điều kiện khác được vận hành gồm: 2 μL các dung dịch chuẩn đơn được phân tích lần lượt trên thiết bị DFS chế độ quét chọn lọc ion, độ phân giải khối phổ > 10000 ; nhiệt độ nguồn ion 250°C ; nhiệt độ cổng bơm mẫu 290°C ; nhiệt độ GC 300°C ; tốc độ dòng khí mang 1 mL/phút để xác định mảnh phổ dioxin/furan.



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

Mô tả các chương trình nhiệt độ như sau:

+ Chương trình TP 1: nhiệt độ ban đầu 100°C 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 duy trì ở nhiệt độ này 10 phút, tiếp tục tăng lên 300°C với tốc độ 10°C/phút và giữ trong 25 phút.

+ Chương trình TP 2: nhiệt độ ban đầu 130° 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 duy trì ở nhiệt độ này 10 phút, tiếp tục tăng lên 300°C với tốc độ 10°C/phút và giữ trong 25 phút.

+ Chương trình TP 3: 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 duy trì ở nhiệt độ này 10 phút, tiếp tục tăng lên 300°C với tốc độ 10°C/phút và giữ trong 25 phút.

+ Chương trình TP 4: nhiệt độ ban đầu 180° 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 duy trì ở nhiệt độ này 10 phút, tiếp tục tăng lên 300°C với tốc độ 10°C/phút và giữ trong 25 phút.

2.4.6. Phương pháp xử lý số liệu

Phương pháp sau khi được thiết lập và đánh giá sẽ được ứng dụng để phân tích các mẫu môi trường thực tế như đất, trầm tích, bùn thải, tro bay và tro đáy. Kết quả phân tích được xử lý thống kê, qua đó cho phép đánh giá mức độ ô nhiễm và sự phân bố của dioxin/furan theo không gian và thời gian.

Lập đường chuẩn bằng cách tiêm 2 μL các dung dịch đường chuẩn CS1 ÷ CS5 nồng độ như bảng 2.4. Kết quả phân tích sử dụng ứng dụng Targerquan 3.2 để

xây dựng bộ các đường chuẩn. Đường chuẩn của 17 chất 2,3,7,8-PCDD/Fs là đường biểu diễn mối tương quan tuyến tính giữa tỷ lệ nồng độ các chất phân tích; nồng độ nội chuẩn tương ứng và tỷ lệ diện tích peak của các chất dioxin/furan, hệ số tương quan được thể hiện dưới công thức (2). Nồng độ cụ thể các đồng loại độc trong các điểm chuẩn được trình bày chi tiết trong bảng 2.5.

Bảng 2.5: Nồng độ các điểm chuẩn PCDD/F trong các dung dịch đường chuẩn

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

Hệ số tương quan được sử dụng để xây dựng đường chuẩn, là tỷ lệ giữa nồng độ và diện tích sắc đồ của từng đồng loại với chất chuẩn đánh dấu tương ứng theo công thức (1) dưới đây:

$$RF = \frac{(A1+A2) \times C^{13}}{(D1+D2) \times C_{DF}} \quad (1)$$

Trong đó: RF là hệ số đáp ứng; A1, A2 lần lượt là diện tích peak của mảnh định lượng thứ nhất và thứ hai của chất phân tích (amu). C^{13} là nồng độ của chất chuẩn đồng vị (ng/mL). D1, D2 lần lượt là diện tích peak của mảnh định lượng thứ

nhất và thứ hai của chất chuẩn đồng vị (amu). C_{DF} ; C^{13} là nồng độ của các đồng loại độc và nồng độ chất nội chuẩn tương ứng (ng/L).

Đường chuẩn của các đồng loại cần phân tích được xây dựng theo phương trình bậc nhất ($y = ax + b$); trong đó y là hệ số tương quan, x là nồng độ các đồng loại độc của dioxin/furan và a là hệ số góc.

Độ phân giải được sử dụng để đánh giá mức độ tách biệt giữa hai đỉnh sắc đồ (peak) trong sắc ký đồ [62]. Công thức tính độ phân giải được biểu diễn như công thức (2) như sau:

$$R_s = \frac{2(t_1 + t_2)}{w_1 + w_2} \quad (2)$$

Trong đó:

- t_1 và t_2 là thời gian lưu của hai chất liền kề (phút).
- w_1 và w_2 là độ rộng tại đáy của hai sắc đồ của 2 chất liền kề (phút).

$R_s > 1,5$ là giá trị đảm bảo tách biệt hoàn toàn giữa hai chất, tránh hiện tượng chồng lấn tín hiệu [62], [63].

Giới hạn phát hiện được xác định căn cứ trên các thông số tỷ lệ tín hiệu peak trên nhiễu (Signal to Noise) đối với mẫu thêm chuẩn ở nồng độ thấp nhất của đường chuẩn; Trong nghiên cứu này, giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích được tính bằng giá trị nồng độ tương đương 3 lần tín hiệu của chất phân tích chia cho tín hiệu nhiễu nền [97].

Giới hạn định lượng của phương pháp: được tính bằng 10/3 lần giới hạn phát hiện của phương pháp [97]. Giới hạn định lượng được xem là nồng độ nhỏ nhất của các đồng loại độc dioxin/furan mà hệ thống phân tích định lượng được với tín hiệu phân tích khác có ý nghĩa định lượng với tín hiệu của mẫu trắng hay tín hiệu nhiễu nền. LOQ được tính toán theo công thức (3) dưới đây:

$$LOQ = \frac{10 \times MDL}{3} \quad (3)$$

Độ đúng chỉ sự gần nhau giữa trung bình số học của kết quả thử nghiệm và giá trị quy chiếu được chấp nhận. Độ đúng được tính bằng tỷ số giữa nồng độ phân tích được của mẫu chuẩn và nồng độ đúng của mẫu. Mẫu chuẩn được phân tích cùng trong mẻ mẫu phân tích để đánh giá độ đúng của phương pháp qua phân tích mẫu chuẩn. Độ đúng được đánh giá thông qua độ thu hồi

Độ thu hồi được xác định thông qua việc phân tích mẫu thêm chuẩn 100 pg chuẩn đồng hành chứa 15 đồng phân 2,3,7,8-PCDD/Fs, trong đó nguyên tử ^{12}C được thay bằng đồng vị ^{13}C . Tính toán Độ thu hồi của phương pháp. Độ thu hồi chính bằng tỷ lệ % chuẩn đồng hành ^{13}C phân tích được sau khi được thêm vào trong quá

trình xử lý mẫu. Độ thu hồi của các chất nội chuẩn ^{13}C -PCDD/Fs và chất chuẩn làm sạch $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD được tính theo công thức (4) như sau:

$$R = \frac{\text{Nồng độ phân tích được}}{\text{Nồng độ thêm vào}} \times 100 (\%) \quad (4)$$

Theo phương pháp tiêu chuẩn US EPA 1613B, độ thu hồi của các chất chuẩn đồng hành ^{13}C -2,3,7,8-TCDD và ^{13}C -1,2,3,7,8-PCDD phải nằm trong khoảng từ 30 ~ 130%, các chất chuẩn đồng hành ^{13}C của các đồng phân khác nằm trong khoảng từ 20 ~ 150 % [61]. Trường hợp mẫu có độ thu hồi nằm ngoài khoảng trên cần tiến hành xem xét tìm nguyên nhân để khắc phục và tiến hành xử lý mẫu, phân tích lại mẫu đó.

Độ lặp lại thể hiện sự lặp lại các kết quả phân tích độc nhận được bởi cùng một phương pháp, trên những mẫu thử giống hệt nhau, trong cùng 1 phòng thí nghiệm, bởi cùng 1 người thao tác, sử dụng cùng một thiết bị, trong khoảng thời gian ngắn. Độ lặp lại được xác định dựa trên độ lệch chuẩn tương đối của các kết quả thử nghiệm lặp lại 07 mẫu thêm chuẩn 0,050 – 0,500 ng/mL trong cùng 1 lần phân tích. Độ tái lập được xác định bằng độ lệch chuẩn tương đối của kết quả thử nghiệm mẫu bổ sung chất chuẩn nồng độ 0,05 – 0,5 ng/mL phân tích trong 07 ngày khác nhau. RSD được tính toán theo công thức (5) dưới đây

$$\text{RSD} = \frac{SD}{\bar{X}_{tb}} \times 100 \% \quad (5)$$

Trong đó, RSD là độ lệch chuẩn tương đối; SD là độ lệch chuẩn và $\bar{X}_{tb}$ là trung các kết quả phân tích được.

Độ không đảm bảo đo của phương pháp biểu thị mức độ phân tán của các giá trị mà một đại lượng đo được có thể có, dựa trên thông tin hiện có, phản ánh giới hạn tin cậy trong việc ước lượng giá trị thực của đại lượng đo và được tính toán dựa trên độ lặp lại, độ tái lập và độ đúng của phương pháp [98]. Tính độ không đảm bảo đo tổng hợp (U) theo công thức (6) như sau:

$$U = \sqrt{U_1^2 + U_2^2 + U_3^2} \quad (6)$$

Trong đó: U_1 , U_2 là độ lặp lại, độ tái lập của phương pháp, U_3 là độ đúng của phương pháp.

Độ KĐBĐ mở rộng (U_m) được tính theo công thức (7) dưới đây:

$$U_m = k \cdot U \quad (7)$$

Trong đó: hệ số phủ $k = 2$ với mức độ tin cậy là 95%.

Độ lệch kết quả hay tỷ lệ sai số của 2 phương pháp chiết được tính toán theo công thức (8) dưới đây. Phương pháp tính toán được tham khảo theo phương pháp US EPA 8290A của Cục Bảo vệ Môi trường Mỹ [89].

$$RPD = \frac{C1-C2}{\frac{1}{2} \times (C1+C2)} \times 100 (\%) \quad (8)$$

Trong đó: RPD là phần trăm sai khác kết quả phân tích C1 và C2;

C1 là kết quả phân tích theo phương pháp chiết ASE;

C2 là kết quả phân tích theo phương pháp chiết Soxhlet hoặc giá trị tham khảo.

- Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp được đánh giá qua kết quả thử nghiệm liên phòng quốc tế

Bên cạnh, Chương trình thử nghiệm liên phòng thí nghiệm InterCinD 2022 là chương trình thử nghiệm liên phòng thí nghiệm quốc tế được tổ chức bởi tổ chức Labservice Analytica (Italia). Trong khuôn khổ chương trình, kết quả phân tích các hợp chất ô nhiễm hữu cơ bền (POPs) như PCDD/Fs, PAHs, PCBs và kim loại nặng trong các mẫu môi trường (bao gồm đất, trầm tích) và mẫu tro được đánh giá độ chính xác thông qua chỉ số Z-score.

Một mẫu trầm tích thuộc chương trình thử nghiệm liên phòng InterCinD IC2022SE, với sự tham gia của 57 phòng thí nghiệm trên toàn cầu (trong đó có 22 phòng thí nghiệm đến từ châu Âu), đã được sử dụng để kiểm chứng độ chính xác của phương pháp. Mẫu được xử lý bằng thiết bị chiết gia tốc dung môi ASE 350 rồi phân tích trên thiết bị GHGC/HRMS, và kết quả phân tích được gửi tham gia chương trình thử nghiệm liên phòng InterCinD2021SE (PT) do LS Analytica (Italia) tổ chức. Tính toán Z-scores của kết quả phân tích thử nghiệm liên phòng quốc tế được tính dựa trên nồng độ phân tích được, trung bình nồng độ các kết quả và độ lệch chuẩn của kết quả phân tích.

Chỉ số Z-scores dùng để đánh giá độ chính xác của các kết quả phân tích trong chương trình PT được tính toán bằng công thức (9) như sau:

$$Z = \frac{X - X_{mean}}{SD} \quad (9)$$

Trong đó: Z là kết quả Z-scores của kết quả phân tích;

X là nồng độ dioxin phân tích được;

X_{mean} là trung bình kết quả phân tích của tất cả các phòng thí nghiệm;

SD là độ lệch chuẩn của tất cả các kết quả phân tích.

Giá trị Z-score càng gần 0 cho thấy độ chính xác của kết quả càng cao. Cụ thể:

$|Z| < 2$: độ chính xác tốt

$2 \leq |Z| < 3$: độ chính xác trung bình

$|Z| \geq 3$: độ chính xác thấp

Trong đó, các kết quả có Z-score ngoài khoảng từ -3 đến +3 được xem là có độ chính xác rất thấp và cần được xem xét lại.

- Phân tích mẫu và xử lý số liệu phân tích

Các mẫu thu thập được tiến hành xử lý mẫu, phân tích và đánh giá theo phương pháp phân tích 17 đồng loại độc dioxin. Các mẫu sau khi phân tích tính toán nồng độ các đồng loại theo các chất theo công thức (10) dưới đây:

$$C_s = \frac{C_e \times V_e}{m} \quad (10)$$

Trong đó: C_s : Nồng độ PCDD/F trong mẫu (ng/kg); C_e : nồng độ PCDD/F phân tích trên thiết bị (ng/mL), V_e : thể tích dung dịch mẫu cuối cùng (mL), m : khối lượng mẫu chiết (kg).

Tổng nồng độ PCDD/Fs được tính theo công thức (11) như sau:

$$\sum C_{PCDD/Fs} = \sum C_{PCDD} + \sum C_{PCDF} \quad (11)$$

Nồng độ mỗi nhóm PCDD/Fs là tổng nồng độ của các chất độc và chất khác thuộc nhóm đó. $C_{PCDD/Fs}$ là nồng độ của dioxin/furan; C_{PCDD} là nồng độ của dioxin và C_{PCDF} là nồng độ của furan.

Ngoài tổng độ độc tương đương TEQ của các đồng loại cũng được tính toán về độ độc, tổng độ độc TEQ được xác định theo công thức (12) dưới đây:

$$TEQ = \sum (C_{PCDDi} \times TEF_i) + \sum (C_{PCDFi} \times TEF_i) \quad (12)$$

2.4.7. Phương pháp đánh giá hiệu quả “xanh”

Phần mềm AGREE Prep- Phần mềm AGREE Prep (Analytical GREENness Metric for Sample Preparation) được phát triển bởi nhóm tác giả W. Wojnowski và cộng sự vào năm 2022 [99], nhằm hỗ trợ đánh giá mức độ “xanh” của các thao tác chuẩn bị mẫu trong quy trình phân tích hóa học. Phần mềm cho phép người dùng – là các nhà phân tích hóa học, nhà nghiên cứu – chủ động nhập thông tin định lượng và định tính liên quan đến 10 tiêu chí trọng yếu của quá trình chuẩn bị mẫu.

Các tiêu chí này bao gồm:

(1) Vị trí thực hiện chuẩn bị mẫu: mẫu được phân tích trực tiếp tại môi trường (1 điểm); mẫu được lấy, xử lý và phân tích đồng thời tại môi trường, kết hợp lấy và xử lý mẫu đồng thời (0,66 điểm); lấy và xử lý tại hiện trường nhưng cần sử dụng thiết bị phân tích kèm theo (0,33 điểm) và cuối cùng là lấy mẫu về phòng thí nghiệm phân tích (0 điểm).

(2) Sử dụng dung môi hóa chất an toàn hơn: phương pháp sẽ đạt tối đa 1 điểm nếu không sử dụng dung môi và nếu sử dụng nhiều hơn 10 g hoặc 10

mL hóa chất độc hại thì sẽ tính 0 điểm nếu không thì tính điểm theo công thức: điểm = $-0,145 \times \ln(\text{lượng hóa chất độc hại g hoặc ml}) + 0,3333$.

(3) Ưu tiên các loại dung môi, hóa chất thân thiện với môi trường; các loại vật tư có thể sử dụng nhiều lần, tái sử dụng. Thang điểm cụ thể như sau: 1 điểm nếu hoàn toàn sử dụng vật liệu bền vững, có thể tái tạo vài lần; 0,75 điểm nếu sử dụng 75% các loại vật liệu an toàn, tái sử dụng được; 0,5 điểm nếu tỷ lệ trên là 50-75%; 0,25 điểm nếu tỷ lệ trên là 25-50% và dưới 25% là 0 điểm.

(4) Tối thiểu chất thải phát sinh: phương pháp phân tích cần được xây dựng tối thiểu lượng chất thải phát sinh; nếu phát sinh dưới 1 g hoặc 0,1mL chất thải/mẫu thì được tính 1 điểm; trên 50 g hoặc 50mL thì được chấm 0 điểm còn lại được tính theo công thức: điểm = $-0,161 \times \ln(\text{lượng chất thải ml hoặc g}) + 0,6295$.

(5) Lượng mẫu sử dụng; tiêu chí này hướng tới việc sử dụng càng ít mẫu trong phân tích nhưng vẫn đảm bảo tính chính xác, thì điểm số càng cao. Điểm số tiêu chí này được chấm như sau: điểm = $-0,145 \times \ln(\text{lượng mẫu g hoặc mL}) + 0,6667$

(6) Năng suất xử lý mẫu: tiêu chí này liên quan thời gian phân tích mẫu, mẫu phân tích càng nhanh thì điểm số càng cao. Điểm số tiêu chí này được tính như sau: điểm = $0,2354 \times \ln(\text{số mẫu phân tích trong một giờ})$.

(7) Tích hợp các thao tác và tính tự động hóa; Tiêu chí này hướng tới việc tối ưu hóa quá trình phân tích sao cho càng ít giai đoạn, ít công đoạn càng cao điểm do sẽ tối ưu hóa sử dụng dung môi, hóa chất năng lượng và công lao động. Điểm số như sau: ít hơn hoặc bằng 2 bước thì được cao nhất: 1 điểm; cần 3 bước thì được 0,75 điểm; 4 bước thì được 0,5 điểm; 5 bước được 0,25 điểm và hơn nữa là 0 điểm. Với mức độ tự động hóa thì nếu hoàn toàn tự động hóa được 1 điểm; bán tự động được 0,5 điểm và nếu hoàn toàn không tự động thì được 0,25 điểm.

(8) Tiêu thụ năng lượng: việc phân tích mẫu được khuyến khích hướng tới giảm tiêu thụ năng lượng sử dụng trong quá trình phân tích. Mỗi mẫu được ước lượng năng lượng tiêu thụ ra đơn vị watt-giờ để tính toán. Nếu tiêu thụ điện cho phân tích 1 mẫu < 10 Wh thì điểm xanh tối đa (1 điểm); nếu từ 10 đến 500 Wh thì được tính toán theo công thức: điểm = $-0,256 \times \ln(\text{năng lượng Wh/mẫu}) + 1,5886$. Còn lại, nếu tiêu thụ trên 500Wh/mẫu thì điểm xanh bằng 0.

(9) Kỹ thuật phân tích “xanh”: nếu sử dụng các công nghệ đơn giản như sử dụng thiết bị quét nhanh thông qua điện thoại thông minh được đánh giá cao nhất với điểm xanh là 1 điểm; các kỹ thuật quang phổ, điện thế, công nghệ đo diện tích bề mặt được tính 0,75 điểm; kỹ thuật sắc ký thông thường; kỹ thuật điện di mao quản hay quang phổ hấp phụ nguyên tử được tính 0,5 điểm; kỹ thuật sắc ký lỏng và sắc ký khí sử dụng đầu dò MS/MS được tính 0,25 điểm và cuối cùng, các kỹ thuật khác như ICP-MS; ICP-OES được đánh giá thấp, 0 điểm xanh.

(10) An toàn cho người vận hành: tiêu chí này được đánh giá dựa trên các yếu tố nguy hiểm cho người sử dụng cả về hóa học, vật lý và nguy hại môi trường. Nếu không phát sinh yếu tố rủi ro được tính 1 điểm; 1 yếu tố rủi ro thì 0,75 điểm; 2 yếu tố thì 0,5 điểm và 3 yếu tố được chấm 0,25 điểm; cuối cùng nếu có 4 yếu tố rủi ro thì sẽ không được điểm hay 0 điểm xanh.

Dựa vào thông số sử dụng được người dùng đưa ra, phần mềm sẽ tính toán và trả về điểm số tổng hợp, giúp người sử dụng đánh giá, so sánh và lựa chọn phương pháp chuẩn bị mẫu tối ưu hơn về khía cạnh môi trường. Điểm số tổng quát và điểm từng tiêu chí được chấm từ 0 đến 1, 1 là điểm số tốt nhất. Đây là ứng dụng phần mềm hữu dụng trong hỗ trợ cho người dùng đưa ra quyết định trong nghiên cứu và phát triển các phương pháp phân tích “xanh” và kinh tế.

2.4.8. Phương pháp đánh giá rủi ro sinh thái

Phương pháp này đưa ra được những kết quả đánh giá mức độ tích lũy và mức độ rủi ro sinh thái của các chất ô nhiễm như kim loại nặng và PCB trong trầm tích, từ đó phản ánh hiện trạng ô nhiễm tại các lưu vực sông, hồ hoặc vùng đất ngập nước. Việc áp dụng các chỉ số trên góp phần mang lại cho nhà khoa học, nhà quản lý môi trường cái nhìn tổng thể về tình trạng, đặc trưng của chất ô nhiễm và định hướng các biện pháp quản lý môi trường hiệu quả [100]. Dioxin/furan có nhiều điểm tương đồng với PCB về công thức phân tử, cấu tạo và tính chất vật lý- hóa học và độc tính, do đó phương pháp đánh giá rủi ro sinh thái của Hakanson cũng được áp dụng cho dioxin/furan. Nhóm nghiên cứu của Huang và cộng sự đã áp dụng chính phương pháp này để đánh giá rủi ro sinh thái do dioxin gây ra trong môi trường ao chứa nước thải tại một nhà máy hóa chất ở Đài Loan [29]. Trong nghiên cứu này, giá trị TEQ được sử dụng để làm thông số đánh giá những rủi ro cho hệ sinh thái.

Hệ số tích lũy được tính toán bằng công thức:

$$AF = \frac{Cnc}{Cdc} \quad (13)$$

Trong đó, C_{nc} là trung bình độ độc của dioxin/furan tại khu vực nghiên cứu và $C_{đc}$ là TEQ của mẫu đối chứng là mẫu trầm tích thu thập tại hồ Tân Xá, huyện Thạch Thất, Hà Nội (tọa độ: 21,022649 N, 105,541162 E). Nếu $AF < 1$ được coi là tích lũy thấp; $1 \leq AF < 3$ tích lũy trung bình; $3 \leq AF < 6$ tích lũy cao và $6 \leq AF$ là tích lũy rất cao, tham khảo theo phương pháp của Hakanson [80].

Hệ số rủi ro sinh thái của các chất ô nhiễm trong trầm tích được tính toán bằng tích của hệ số độc phản ứng và hệ số tích lũy [80].

$$Er = Tr \times AF \quad (14)$$

Với $Er < 40$ là mức nguy cơ sinh thái thấp; từ 40 - 80 là mức nguy cơ vừa phải; từ 80 - 160 là mức đáng chú ý, 160 - 320 là mức cao và trên 320 là mức rất cao. Hệ số độc phản ứng (Toxic-response factor, Tr) của dioxin trong nghiên cứu này được sử dụng $Tr = 70$ theo nghiên cứu của Huang [29].

Chỉ số rủi ro sinh thái tiềm tàng được tính toán bằng tổng các hệ số rủi ro sinh thái tiềm tàng.

$$RI = \sum Er = \sum_{i=1}^{17} Tr \times AF \quad (15)$$

Nếu $RI < 150$ được xem là chỉ số rủi ro thấp, từ 150 đến 300 là rủi ro vừa phải; từ 300 đến 600 là mức cần quan tâm và trên 600 là mức cao.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

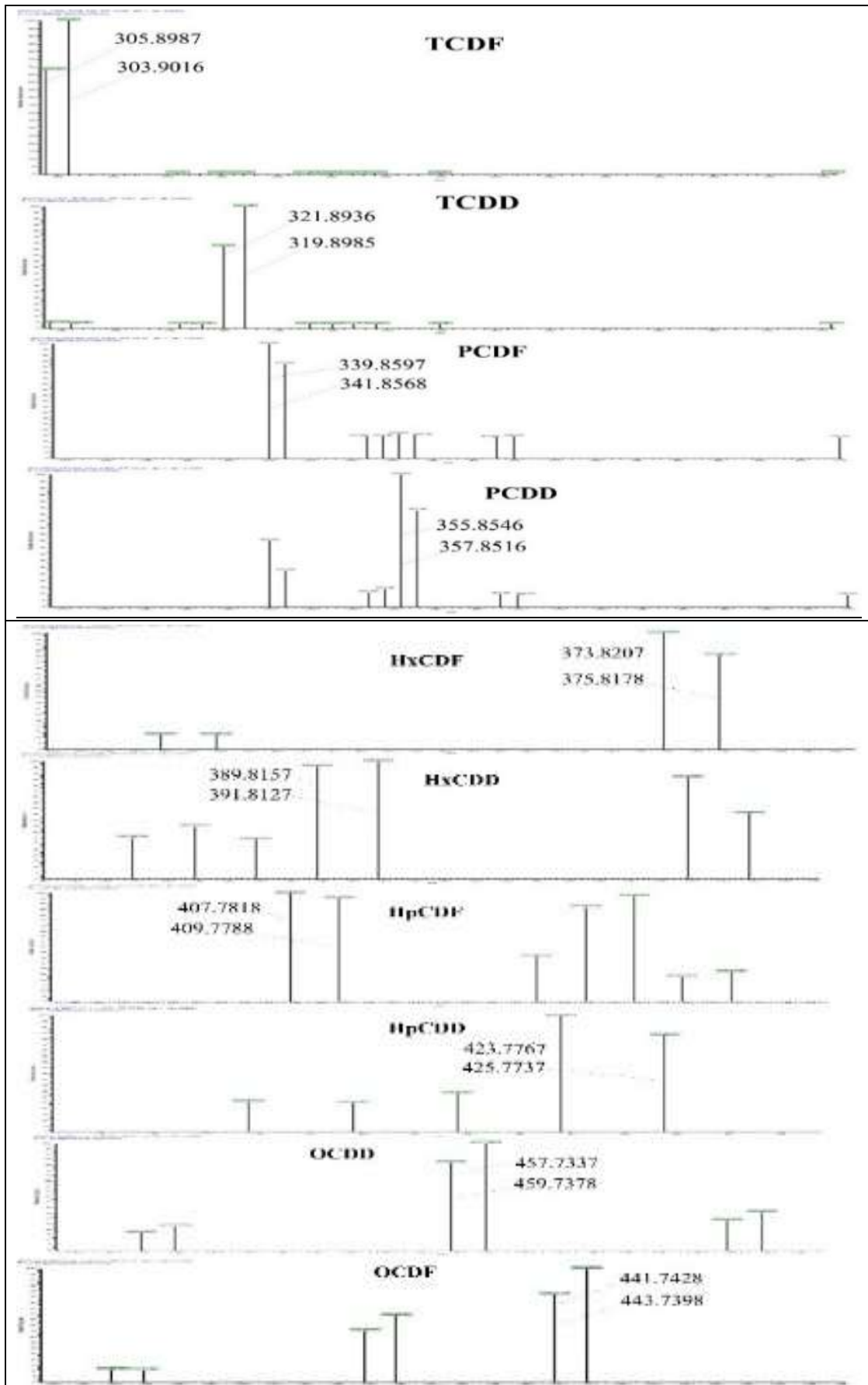
3.1. Tối ưu hóa điều kiện phân tích

3.1.1. Lựa chọn mảnh khối của dioxin/furan

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			
	m/z ¹	Loại	m/z ²	Loại
2,3,7,8-TCDF	303,9016	M+	305,8987	M+2
2,3,7,8-TCDD	319,8965	M+	321,8936	M+2
1,2,3,7,8-PCDF	339,8597	M+2	341,8568	M+4
2,3,4,7,8-PCDF	339,8597	M+2	341,8568	M+4
1,2,3,7,8-PCDD	355,8546	M+2	357,8516	M+2
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
1,2,3,4,7,8-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
1,2,3,4,6,7,8-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
1,2,3,4,6,7,8-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



Hình 3.1: Phổ khối của các đồng loại dioxin và furan

3.1.2. Tối ưu hóa chương trình nhiệt độ GC

Các đồng loại độc của PCDD/F được tách và định lượng trên thiết bị sắc ký khí phân giải cao ghép nối đầu dò khối phổ phân giải cao, sử dụng cột sắc ký TG-Dioxin của hãng Thermo (Mỹ). Kết quả khảo sát thời gian lưu của 17 đồng loại độc của dioxin/furan thể hiện dưới bảng 3.2 và hình 3.2. Kết quả độ phân giải của các đồng loại của dioxin/furan trên hệ sắc ký khí (GC) được tính toán bằng công thức (1) trên mục 2.3. Kết quả khảo sát thời gian lưu với các chương trình nhiệt độ TP1; TP2; TP3 và TP 4 cho thấy, các chương trình khảo sát đã tách tương đối tốt các đồng phân của dioxin/furan cùng số lượng nguyên tử chlorine trên phân tử.

Bảng 3.2: Kết quả khảo sát thời gian lưu của 17 đồng loại độc của PCDD/F

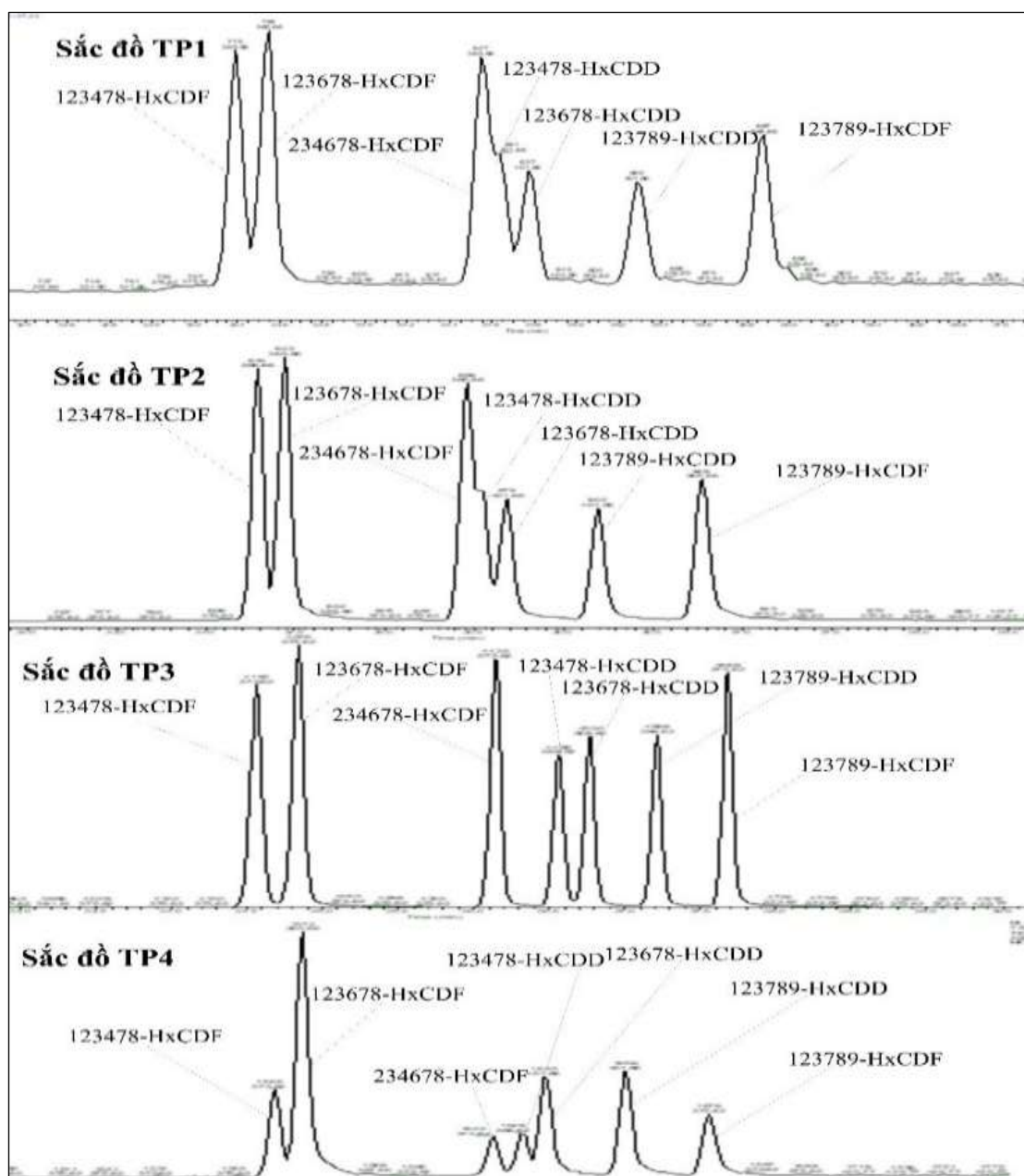
TT	Tên chất	Thời gian lưu (phút)			
		TP1	TP2	TP3	TP4
1	2,3,7,8-TCDD	24,81	25,32	25,24	25,25
2	2,3,7,8-TCDF	24,53	24,46	24,43	24,46
3	1,2,3,7,8-PeCDD	29,93	32,44	31,26	31,33
4	1,2,3,7,8-PeCDF	29,25	30,17	30,12	30,06
5	2,3,4,7,8-PeCDF	29,76	32,18	32,72	32,59
6	1,2,3,4,7,8-HxCDD	34,61	39,82	39,74	39,72
7	1,2,3,6,7,8-HxCDD	34,84	40,05	40,14	40,07
8	1,2,3,7,8,9-HxCDD	35,37	40,76	40,84	40,89
9	1,2,3,4,7,8-HxCDF	34,42	37,89	37,76	37,93
10	1,2,3,6,7,8-HxCDF	34,51	38,07	38,05	38,04
11	1,2,3,7,8,9-HxCDF	38,61	39,68	39,82	39,74
12	2,3,4,6,7,8-HxCDF	39,42	40,43	41,11	41,40
13	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	41,13	47,37	47,48	47,53
14	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	38,67	44,92	45,05	44,93
15	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	42,3	48,24	48,26	48,13
16	OCDD	49,78	53,43	53,46	54,04
17	OCDF	50,24	43,65	54,12	54,27

Trong đó, nhóm đồng loại có 6 nguyên tử chlor là nhóm có nhiều đồng phân độc nhất, 3 đồng phân Hexa-CDD và 4 đồng phân Hexa-CDF. Trong đó, các đồng phân có thể chlor ở các vị trí 1,2,3,4,7,8 và 1,2,3,6,7,8 là những đồng phân khó tách nhất trong mỗi nhóm chất HxCDD và HxCDF. Kết quả tính toán độ phân giải giữa các đồng phân HxCDD và HxCDF trong 4 chương trình nhiệt độ TP1; TP2; TP3 và TP thể hiện trong bảng 3.3. Kết quả cho thấy các đồng phân nhóm HxCDD/F bao

gồm: 1,2,3,4,7,8-HxCDD và 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,4,7,8-HxCDF và 1,2,3,6,7,8-HxCDF đều có độ phân giải $> 1,5$. Đồng phân 1,2,3,4,7,8 và 1,2,3,6,7,8 Hexa của dioxin trong 4 chương trình nhiệt độ đều có độ phân giải sắc ký từ 2,3 đến 4,1, nghĩa là độ phân giải tốt, đảm bảo việc phân tích. Đối với 2 đồng phân 1,2,3,4,7,8-HxCDF và 1,2,3,6,7,8-HxCDF trong 4 chương trình nhiệt độ TP1; TP2; TP3 và TP4 có độ phân giải sắc ký lần lượt là 0,9; 1,8; 3,3 và 1,2. Như vậy là 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 TP 3 được lựa chọn để phân tích dioxin/furan do cho hiệu quả tốt trong việc tách các đồng loại độc của dioxin/furan.

Bảng 3.3: Độ phân giải về thời gian lưu của các đồng phân HxCDD và HxCDF

<i>Chương trình nhiệt độ</i>	<i>TP1</i>	<i>TP2</i>	<i>TP3</i>	<i>TP4</i>
<i>Các nhóm chất</i>	<i>Độ phân giải</i>			
1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,21	2,34	4,12	3,45
1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,98	1,82	3,36	1,21



Hình 3.2: Sắc đồ dioxin/furan theo chương trình nhiệt độ TP1; TP2; TP3 và TP4

Các điều kiện, thông số thiết bị để phân tích dioxin/furan trên thiết bị sắc ký khí kết nối đầu dò khối phổ phân giải cao (HRGC/HRMS) sau khi khảo sát và tối ưu hóa được trình bày trong bảng 3.4. Trong đó, các thông số của hệ thống GC đã được điều chỉnh với mục tiêu đảm bảo độ phân giải và độ nhạy của phương pháp. Cụ thể, các chế độ bơm mẫu (chia dòng và không chia dòng), nhiệt độ cổng bơm mẫu, cũng như chương trình nhiệt độ của GC được tối ưu hóa nhằm đạt được hiệu quả tách rõ ràng tất cả đồng loại độc và không độc của dioxin/furan. Mẫu được tiêm vào thiết bị sắc ký khí phân giải cao bằng hệ thống bơm mẫu tự động Triplus RSH (Thermo, Mỹ) sử dụng kim bơm mẫu thể tích 10 μL . 2 μL mẫu được tiêm vào cổng nhận mẫu, tại đây mẫu được hóa hơi và đi vào cột phân tích để đi đến đầu đo. Cột

sắc ký TG-Dioxin được đặt ở nhiệt độ 160°C, giữ 1 phút, sau đó được gia nhiệt lên 220°C với tốc độ 20°C/phút và giữ trong vòng 11 phút. Tiếp tục tăng lên 280°C với tốc độ 10°C/phút và giữ trong vòng 10 phút. Cuối cùng tăng lên 300°C với tốc độ 10°/phút và giữ trong vòng 25 phút. Đối với hệ khối phổ, hệ thống được tiến hành tinh chỉnh cho độ phân giải phải đạt thấp nhất là 10000.

Bảng 3.4. Thông số phân tích dioxin/furans bằng HRGC/HRMS

<i>TT</i>	<i>Điều kiện</i>	<i>Thông số</i>
Sắc ký khí HRGC		
1	Cột tách	TG-Dioxin, kích thước 60 m x 0,25 mm x 0,25 μ m
2	Chế độ bơm	Không chia dòng
3	Thể tích bơm	2 μ L
4	Thời gian giữ mẫu	1 phút
6	Khí mang	He, độ tinh khiết 99,999%
7	Tốc độ dòng	1,2 mL/phút
Khối phổ HRMS		
8	Chế độ ion hóa	EI+
9	Nhiệt độ nguồn ion	250°C
10	Nhiệt độ cổng bơm mẫu	280°C
11	Thời gian cắt dung môi	19 phút
12	Năng lượng ion hóa	43 eV
13	Chế độ phân tích	Chế độ dò chọn lọc ion (Selected Ion Monitoring-SIM)

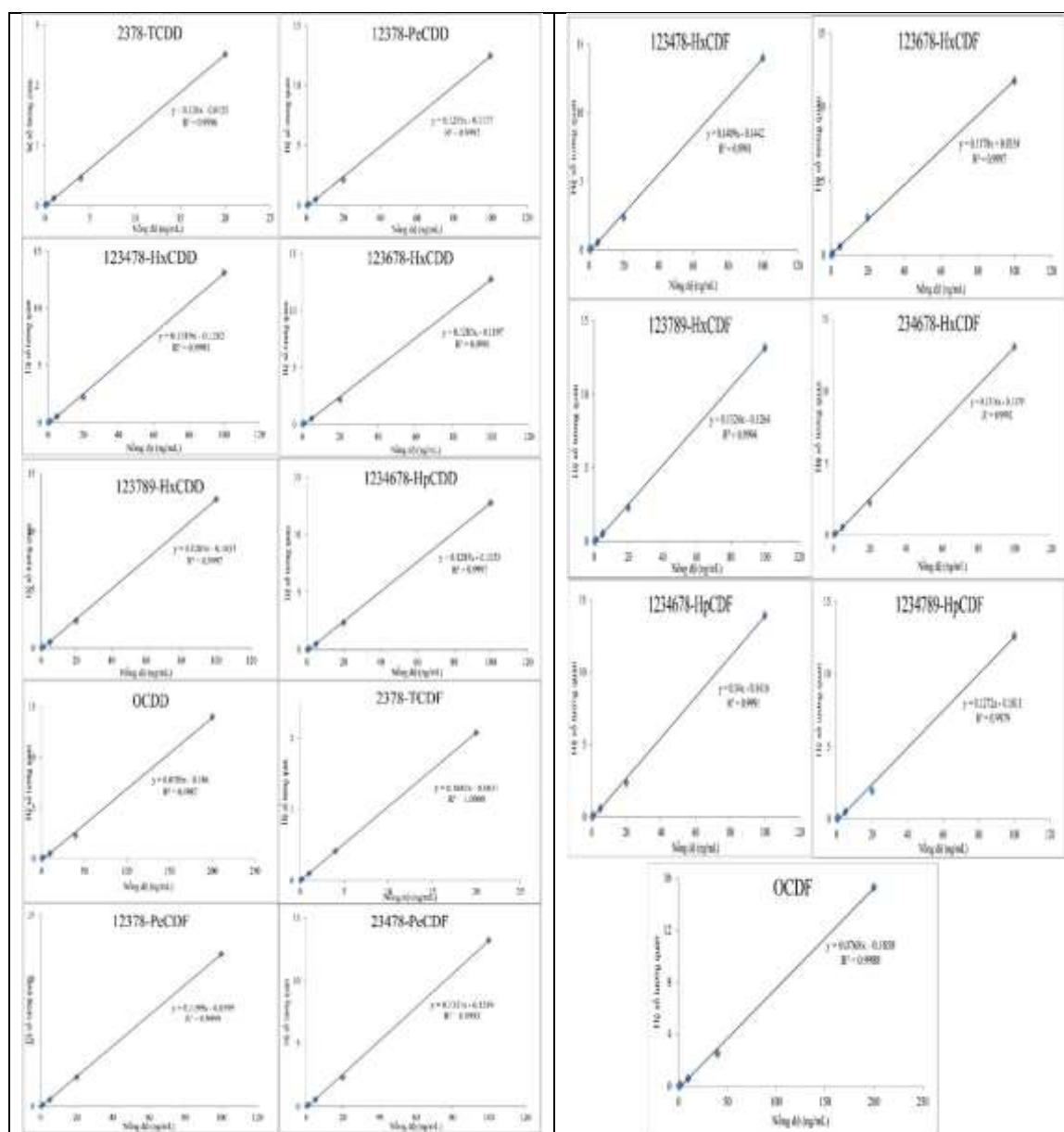
3.1.3. Xây dựng đường chuẩn

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 3.5: Phương trình đường chuẩn và hệ số tương quan của dioxin/furan

<i>Tên chất</i>	<i>Hệ số đường chuẩn $Y=aX+b$</i>		
	<i>a</i>	<i>b</i>	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



Hình 3.3: Đường chuẩn 17 đồng loại 2,3,7,8-PCDD/F

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

3.2.1. Mẫu đất

Mẫu đất CRM được lựa chọn để khảo sát dung môi chiết cho phương pháp chiết gia tốc dung môi. Các hệ dung môi lựa chọn khảo sát tham khảo theo phương pháp US EPA 1613B bao gồm toluene, hexane, hỗn hợp hexane : Dichloromethane (95:5, v:v) [61]. Với mỗi hệ dung môi chiết, quá trình khảo sát chiết được lặp lại 3 lần. Độ lệch về kết quả phân tích giữa trung bình kết quả nồng độ dioxin/furan phân tích được và kết quả do nhà sản xuất đưa ra được tính toán theo công thức (8). Kết quả khảo sát dung môi chiết được thể hiện dưới bảng 3.6. Kết quả khảo sát hiệu quả chiết mẫu đất chuẩn CRM với ba loại dung môi khác nhau cho thấy dung môi toluene cho kết quả có độ lệch về kết quả thấp nhất, với sai số dao động trong khoảng

từ -17,9% đến 12,8%, toàn bộ độ lệch kết quả của 17/17 đồng loại độc dioxin/furan đều nằm trong giới hạn độ lệch cho phép của nhà sản xuất. Khi sử dụng dung môi hexane, độ lệch dao động trong khoảng từ -24,4% đến -1,31%, tuy nhiên một số đồng loại như OCDD, 2,3,4,6,7,8-HxCDF và OCDF có sai số vượt ngoài giá trị tham khảo do nhà cung cấp đưa ra. Trong khi đó, việc sử dụng hỗn hợp dung môi hexane : DCM (95:5, v/v), sai số nằm trong khoảng -28,0% đến 2,31%, với các chất 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDF và 2,3,4,6,7,8-HxCDF có độ lệch nằm ngoài khoảng tham khảo do nhà sản xuất đưa ra. Bên cạnh đó độ lệch trung bình (ME) của kết quả 17 đồng loại độc trong mẫu CRM khi chiết bằng 3 hệ dung môi khác nhau thể hiện dưới bảng 3.6 cho thấy, sử dụng dung môi toluene phân tích mẫu CRM cho ra kết quả giá trị ME gần chuẩn nhất (2,53) so với hexane và hỗn hợp hexane : DCM lần lượt -8,92 và -5,44. Ngoài ra, giá trị độ lệch bình phương trung bình căn bậc hai (RMSE), giá trị này được sử dụng để đánh giá tính chính xác của kết quả phân tích, giá trị RMSE càng nhỏ thì độ chính xác phép toán càng tốt [101]. Giá trị RMSE của các kết quả phân tích 17 đồng loại độc sử dụng 3 hệ dung môi chiết cũng được tính toán trong bảng 3.6 cho thấy giá trị RMSE tăng dần theo thứ tự sử dụng dung môi toluene < hexane < hexane: DCM, như vậy là kết quả phân tích 17 đồng loại độc của dioxin sử dụng dung môi toluene gần với giá trị tham khảo do nhà cung cấp đưa ra nhất so với hai hệ dung môi chiết còn lại.

Bảng 3.6: Kết quả PCDD/F trong mẫu đất chuẩn CRM bằng các dung môi khác nhau

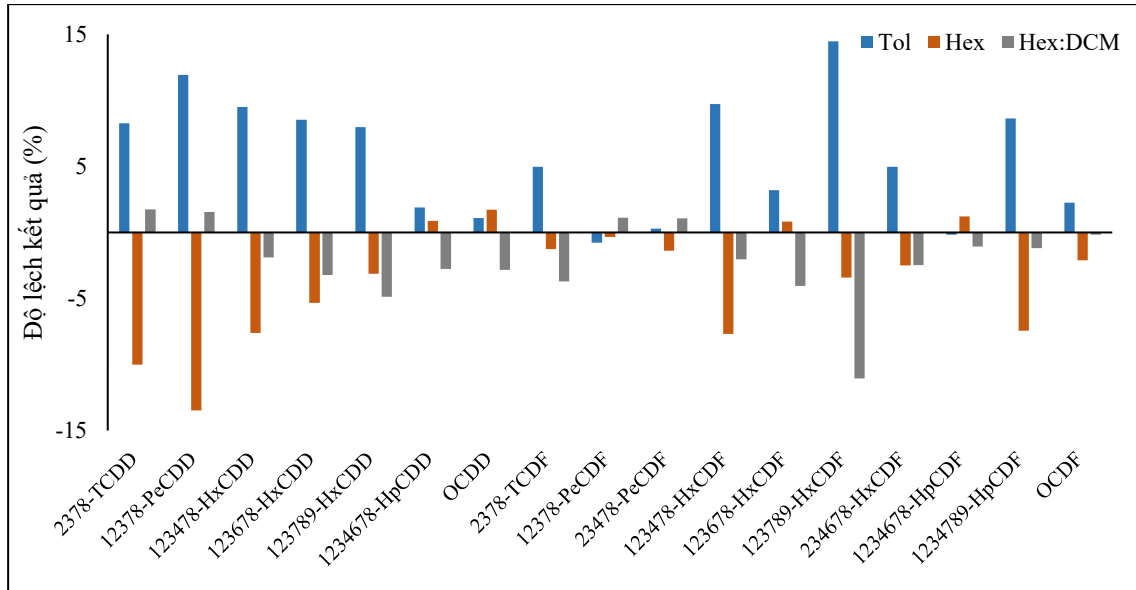
Tên chất	Tol	Hex	Hex:DCM	TK	DL (%)		
	ng/kg d.w				Tol	Hex	Hex:DCM
2,3,7,8-TCDD	2,07	1,81	2,04	1,96	5,61	-8,16	4,08
1,2,3,7,8-PeCDD	6,53	5,01	4,17	5,79	12,8	-13,5	-28,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	5,66	5,18	4,60	5,61	0,891	-7,66	-18,0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	12,3	9,70	11,0	10,9	12,8	-11,0	0,917
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7,09	6,79	6,94	6,88	3,05	1,31	0,872
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	217	203	210	231	-6,06	-12,1	-9,09
OCDD	1913	1678	1796	2050	-6,68	-18,1	-12,4
2,3,7,8-TCDF	233	214	224	219	6,39	-2,28	2,05
1,2,3,7,8-PeCDF	130	115	123	122	-6,56	-5,74	0,410
2,3,4,7,8-PeCDF	149	148	149	164	9,15	-9,76	-9,45
1,2,3,4,7,8-HxCDF	285	263	274	277	-2,89	-5,05	-1,08
1,2,3,6,7,8-HxCDF	167	150	149	169	-1,18	-11,2	-12,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	9,10	6,67	8,32	7,44	22,3	-10,3	11,6
2,3,4,6,7,8-HxCDF	38,1	35,1	36,6	46,4	-17,9	-24,4	-21,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	365	336	351	346	5,49	-2,89	1,30
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	84,0	80,1	82,1	80,2	4,74	-0,125	2,31
OCDF	304	269	287	301	0,997	-10,6	-4,82
ME					2,53	-8,92	-5,44
RMSE					9,39	10,9	11,4

Tol: Toluene; Hex: Hexane; DCM: Dichlormethane; TK : kết quả tham khảo từ nhà cung cấp

DL: Độ lệch kết quả; ME sai số trung bình; RMSE: Sai số bình phương của sai số trung bình

3.2.2. Mẫu tro bay

Mẫu tro bay được lựa chọn là mẫu thu thập tại lò tái chế nhôm ở tỉnh Bắc Ninh và được chiết trên thiết bị ASE bằng các loại dung môi toluene, hexane và hỗn hợp hexane : DCM. Độ lệch kết quả được tính toán sử dụng công thức (8) cho giá trị nồng độ của các phương pháp chiết sử dụng các hệ dung môi chiết khác nhau và trung bình hàm lượng tất cả các phương pháp khi chiết dioxin trong/furan mẫu tro bay với các hệ dung môi khác nhau thể hiện dưới hình 3.5.



Hình 3.5: Độ lệch kết quả hàm lượng dioxin trong mẫu tro bay

Kết quả khảo sát cho thấy, độ lệch về kết quả khi chiết mẫu tro bay bằng các hệ dung môi khác nhau cho thấy, khi sử dụng dung môi toluene, độ lệch kết quả so với giá trị trung bình dao động từ -0,08% đến 14,5%; với hexane, độ lệch dao động từ -13,5% đến 0,86%; còn với hỗn hợp hexane : DCM (95:5, v/v), độ lệch kết quả nằm trong khoảng từ -11,0% đến 1,74%. Khi so sánh độ lệch kết quả phân tích 17 đồng loại độc của dioxin trong cùng một mẫu tro bay sử dụng 3 hệ dung môi chiết khác nhau, khoảng dao động của độ lệch kết quả đều nằm trong khoảng cho phép của AOAC [102]. Do sự tương đồng về tính chất giữa mẫu tro bay và mẫu tro đáy, cũng như mẫu trầm tích và mẫu đất, hiệu quả chiết tách của dung môi với tro đáy và trầm tích được lựa chọn theo mẫu đất và mẫu tro bay.

Như vậy, khi phân tích cùng một mẫu đất và một tro bay sử dụng 3 hệ dung môi toluene, hexane và hỗn hợp hexane: DCM đều có kết quả độ lệch nằm trong khoảng cho phép của AOAC. Bên cạnh đó, 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

3.3.1 Đánh giá hiệu quả phương pháp chiết

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.

✓ *Mẫu đất*

Tiến hành phân tích mẫu đất đã được chứng nhận nồng độ (CRM) từ hãng Cambridge Isotope Laboratories, Inc., MA, Mỹ bằng cả hai phương pháp chiết — chiết gia tốc dung môi (ASE) sử dụng thiết bị Thermo ASE 350 và phương pháp chiết Soxhlet, sau đó phân tích bằng thiết bị sắc ký khí khối phổ phân giải cao (HRGC/HRMS). Kết quả phân tích 17 đồng loại độc PCDD/F; giá trị độ lệch của 2 kết quả phân tích và giá trị tham khảo; giá trị ME và RMSE tổng hợp của 17 đồng loại độc khi phân tích mẫu đất CRM sử dụng hai phương pháp chiết thể hiện dưới bảng 3.7. Kết quả cho thấy giá trị ME và RMSE của kết quả phân tích khi sử dụng hai phương pháp đều cho thấy sử dụng kỹ thuật ASE có giá trị gần 0 hơn so với kỹ thuật Soxhlet. Ngoài ra, giá trị DL của tất cả 17 đồng loại độc giữa kết quả phân tích sử dụng phương pháp chiết ASE và phương pháp chiết Soxhlet so với giá trị tham khảo của nhà cung cấp đưa ra đều nằm trong khoảng dao động do AOAC hướng dẫn (-21:21%) [102].

Như vậy, đối với mẫu đất chuẩn CRM, phương pháp chiết sử dụng thiết bị chiết gia tốc dung môi (ASE) và phương pháp chiết Soxhlet đều phân tích ra kết quả nồng độ 17 đồng loại độc đều nằm trong khoảng biên thiên chấp nhận được theo hướng dẫn của AOAC.

Bảng 3.7: Kết quả phân tích PCDD/F trong mẫu đất chuẩn CRM

<i>Tên chất</i>	<i>Hàm lượng PCDD/Fs trong đất (ng/kg d.w)</i>						<i>DL (%)</i>	
	<i>ASE 1</i>	<i>ASE 2</i>	<i>ASE 3</i>	<i>TB</i>	<i>Sox</i>	<i>TK</i>	<i>A-TK</i>	<i>S-TK</i>
2,3,7,8-TCDD	1,89	2,26	2,06	2,07	2,11	1,96	5,46	7,37
1,2,3,7,8-PeCDD	6,53	6,79	6,27	6,53	5,71	5,79	12,0	-1,39
1,2,3,4,7,8-HxCDD	6,69	5,45	4,83	5,66	5,68	5,61	0,887	1,24
1,2,3,6,7,8-HxCDD	11,4	13,9	11,4	12,3	11,7	10,9	12,1	7,08
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7,50	6,69	7,10	7,09	7,79	6,88	3,01	12,4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	219	214	217	217	223	231	-6,25	-3,52
OCDD	1958	1889	1893	1913	1978	2050	-6,91	-3,57
2,3,7,8-TCDF	269	214	216	233	264	219	6,19	18,6
1,2,3,7,8-PeCDF	122	130	137	130	125	122	6,35	2,43
2,3,4,7,8-PeCDF	153	151	144	149	168	164	-9,58	2,41
1,2,3,4,7,8-HxCDF	267	281	308	285	273	277	2,85	-1,45
1,2,3,6,7,8-HxCDF	147	168	187	167	150*	169	-1,19	-11,9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	8,94	11,1	9,75	9,93	8,67	7,44	18,6	15,3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	34,0	39,2	41,1	38,1	45,1	46,4	-17,6	-2,84
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	340	374	380	365	356	346	5,34	2,85
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	86,7	83,2	82,1	84,0	80,1	80,2	4,63	-0,125
OCDF	324	290	297	304	279	301	0,992	-7,59
ME							-3,61	-6,79
RMSE							22,1	34,3

ASE 1;2;3 Kết quả phân tích PCDD/Fs trong mẫu CRM bằng chiết ASE lần 1;2;3

TB ASE : Trung bình kết quả PCDD/Fs trong mẫu CRM phân tích chiết bằng ASE

Sox: Kết quả PCDD/Fs trong mẫu CRM chiết bằng Soxhlet

TK : Kết quả PCDD/Fs tham khảo từ nhà sản xuất; *DL*: độ lệch kết quả; *A-TK*: giữa kết quả sử dụng ASE và giá trị tham khảo, *S-TK*: kết quả giữa chiết Soxhlet và giá trị tham khảo

✓ *Mẫu trầm tích*

Để có những đánh giá chính xác hiệu quả của phương pháp chiết mẫu trên thiết bị chiết gia tốc dung môi (ASE), một mẫu trầm tích được thu thập tại hồ Tân Xá, Hà Nội (tọa độ: 21,022649 N, 105,541162 E) đã được chiết bằng cả hai phương pháp chiết: ASE và Soxhlet. Việc chọn mẫu trầm tích tại hồ Tân Xá để thực hiện

ngiên cứu là do đặc tính của hồ này: hồ Tân Xá không có các nguồn phát sinh dioxin/furan đáng kể từ các hoạt động công nghiệp, đốt rác hay đô thị. Kết quả hàm lượng dioxin/furan phân tích được trong mẫu trầm tích chiết bằng thiết bị ASE 350 và chiết Soxhlet thể hiện dưới bảng 3.8. Kết quả phân tích cho thấy có 04 đồng loại (2,3,7,8-Tetra-CDD; 1,2,3,7,8-Penta-CDD; 2,3,7,8-Tetra-CDF và 1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF) của 2,3,7,8-PCDD/Fs không phát hiện thấy trong mẫu khi chiết bằng phương pháp ASE và 05 đồng loại (2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 2,3,7,8-TCDF và 1,2,3,7,8,9-HxCDF) không phát hiện thấy trong mẫu chiết theo phương pháp Soxhlet. Độ lệch về kết quả trung bình chiết ASE với kết quả phương pháp chiết Soxhlet trong khoảng -15,8% - 18,4%.

Bảng 3.8: Hàm lượng PCDD/F trong trầm tích bằng 2 phương pháp chiết

<i>Tên chất</i>	<i>Hàm lượng PCDD/Fs trong trầm tích (ng/kg d.w)</i>					<i>RPD (%)</i>
	<i>ASE 1</i>	<i>ASE 2</i>	<i>ASE 3</i>	<i>TB ASE</i>	<i>Soxhlet</i>	
2,3,7,8-TCDD	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	-
1,2,3,7,8-PeCDD	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	-
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,723	0,734	0,503	0,653	0,674	-3,20
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,934	1,03	1,02	0,982	KPH	-
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,658	0,917	1,26	0,945	0,83	12,2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	21,4	25,6	26,4	24,5	21,5	12,2
OCDD	632	618	617	622	554	10,9
2,3,7,8-TCDF	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	
1,2,3,7,8-PeCDF	0,579	0,545	0,626	0,583	0,663	-13,7
2,3,4,7,8-PeCDF	0,95	0,696	0,847	0,866	0,705	18,6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,15	1,19	1,09	1,14	1,32	-15,8
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,29	1,15	1,038	1,159	0,99	14,6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,674	1,25	1,17	1,03	1,02	1,00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	7,06	8,01	6,45	7,17	5,85	18,4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,783	0,871	0,691	0,781	0,645	17,5
OCDF	5,82	7,73	8,76	7,44	6,58	11,6
ME						9,30%
RMSE						13,5%

KPH = Không phát hiện; RPD= Độ lệch về kết quả phân tích dioxin/furan giữa phương pháp chiết ASE và Soxhlet.

Kết quả này cho thấy phương pháp chiết ASE và phương pháp chiết Soxhlet khi sử dụng chiết cùng một mẫu trầm tích cho kết quả có độ lệch nằm trong khoảng chấp nhận của AOAC ($\pm 21\%$) [102]. Bên cạnh đó, giá trị ME; RMSE của kết quả trung bình kết quả sử dụng phương pháp ASE và phương pháp Soxhlet lần lượt là 9,30% và 13,5%. Như vậy, sai số kết quả phân tích dioxin trong cùng 1 mẫu trầm tích sử dụng hai phương pháp chiết khác nhau nằm trong khoảng có thể chấp nhận được, theo hướng dẫn của AOAC [102].

✓ *Mẫu tro bay*

Mẫu tro bay lấy tại lò tái chế nhôm ở tỉnh Bắc Ninh được chiết bằng phương pháp chiết Soxhlet bằng toluene trong khoảng 18 tiếng và một phần mẫu được chiết bằng thiết bị chiết gia tốc dung môi ASE sử dụng dung môi toluene. Kết quả phân tích cùng một mẫu tro bay sử dụng hai kỹ thuật chiết được thể hiện dưới bảng 3.8.

Bảng 3.8: Hàm lượng PCDD/F trong tro bay chiết bằng phương pháp ASE và Soxhlet

<i>Tên chất</i>	<i>Hàm lượng PCDD/F (ng/kg d.w)</i>					<i>RPD %</i>
	<i>ASE 1</i>	<i>ASE 2</i>	<i>ASE 3</i>	<i>TB ASE</i>	<i>Soxhlet</i>	
2,3,7,8-TCDD	97,8	70,2	100	89,4	78,3	17,2
1,2,3,7,8-PeCDD	1049	1043	1017	1036	701	18,1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1063	837	808	903	792	14,4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3075	2786	2638	2833	2371	11,3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1576	1532	1357	1488	1735	10,7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	17506	13768	12950	14741	14591	13,5
OCDD	20836	16186	15041	17354	18965	15,2
2,3,7,8-TCDF	907	837	1091	945	789	15,1
1,2,3,7,8-PeCDF	1037	902	724	888	982	15,4
2,3,4,7,8-PeCDF	3871	2966	2515	3118	3366	18,1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2081	1675	1654	1803	1417	16,2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2005	1818	1286	1703	1664	18,4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	823	589	661	691	583	17,3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	3259	2784	2436	2826	2625	13,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	7341	6209	5219	6256	6343	14,3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	670	589	586	615	504	12,3
OCDF	2033	1907	2039	1993	1958	3,56
ME						9,10
RMSE						18,0

Giá trị độ lệch về kết quả của kết quả phân tích dioxin/furan trong mẫu tro bay bằng hai phương pháp chiết từ 3 đến 18%. Giá trị độ lệch về kết quả của hai phương pháp chiết (chiết gia tốc dung môi và chiết Soxhlet) cho thấy cả hai phương pháp đều có mức độ dao động nằm trong khoảng chấp nhận của phương pháp phân tích theo hướng dẫn của AOAC về hiệu quả làm việc của phương pháp phân tích hóa học [102]. Kết quả tính toán giá trị ME và RMSE của tổng 17 đồng loại độc của hai phương pháp chiết lần lượt là 9,10% và 18,0%, kết quả này cho thấy nồng độ 17 đồng loại độc trong cùng 1 mẫu tro bay khi phân tích sử dụng hai phương pháp chiết khác nhau có sai số trong khoảng chấp nhận được theo AOAC [102].

✓ *Mẫu tro đáy*

Một mẫu tro đáy thu thập tại lò tái chế nhôm ở Bắc Ninh được chiết bằng hai phương pháp được tiến hành làm sạch, làm giàu rồi phân tích trên thiết bị HRGC/HRMS. Kết quả phân tích hàm lượng PCDD/F và độ lệch về kết quả; giá trị ME và RMSE của kết quả phân tích 17 đồng loại độc trong cùng 1 mẫu thể hiện dưới bảng 3.9.

Bảng 3.9: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu tro đáy chiết bằng hai phương pháp

<i>Tên chất</i>	<i>Hàm lượng PCDD/F (ng/kg d.w)</i>				<i>RPD</i>
	<i>ASE 1</i>	<i>ASE 2</i>	<i>ASE 3</i>	<i>Soxhlet</i>	<i>%</i>
2,3,7,8-TCDD	8,99	8,30	8,03	8,16	5,42
1,2,3,7,8-PeCDD	3,56	3,37	3,22	2,79	10,2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3,18	2,99	2,52	2,08	18,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,782	0,728	0,658	0,551	15,4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	4,82	4,49	4,54	4,21	6,25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,588	0,492	0,493	0,431	13,3
OCDD	0,326	0,415	0,483	0,474	17,2
2,3,7,8-TCDF	0,242	0,212	0,316	0,298	18,3
1,2,3,7,8-PeCDF	3,75	3,70	5,39	4,59	18,4
2,3,4,7,8-PeCDF	1,51	1,39	1,88	1,39	15,7
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,828	0,621	0,976	0,830	18,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,45	1,24	1,59	1,21	13,5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,282	0,303	0,301	0,218	14,5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,11	2,01	2,04	1,60	12,8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,307	0,290	0,271	0,225	13,6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,271	0,238	0,230	0,193	14,9
OCDF	0,468	0,670	0,621	0,592	15,7
ME					16,0
RMSE					17,0

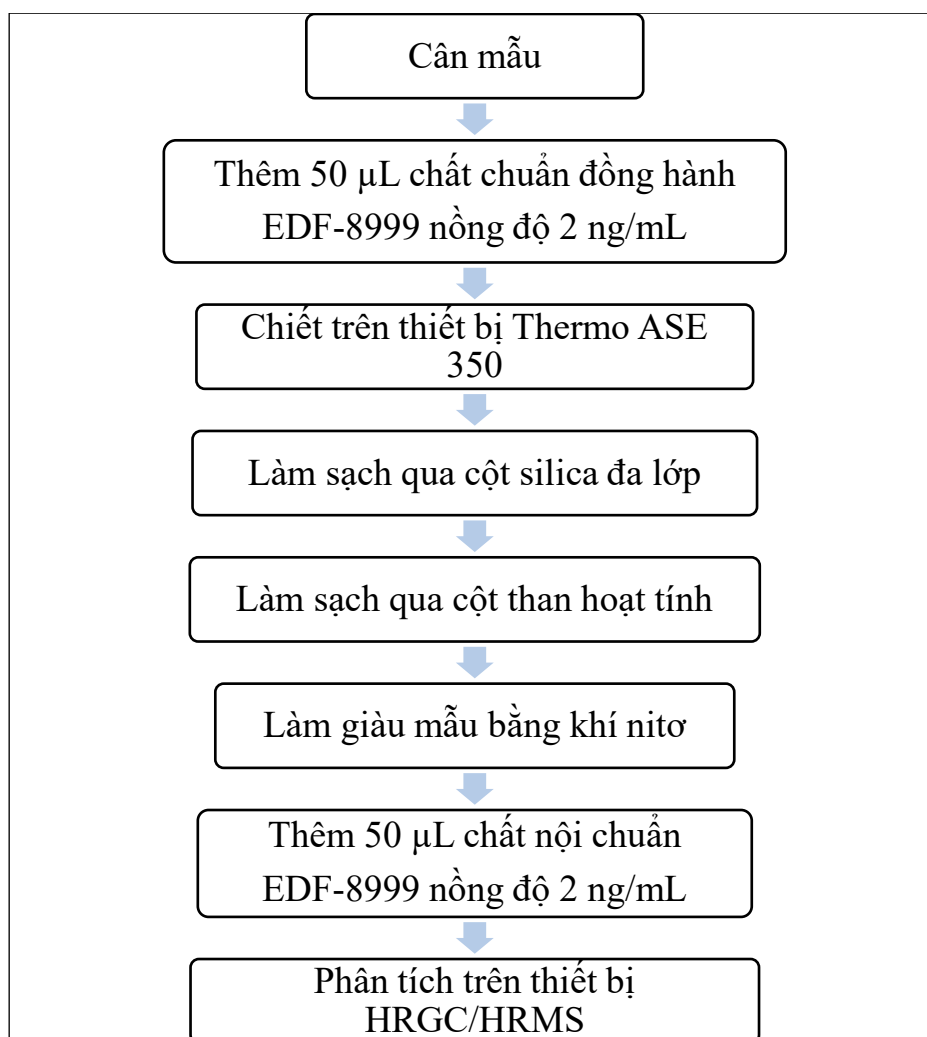
Độ lệch về kết quả phân tích PCDD/F trong cùng 1 mẫu tro đáy sử dụng hai phương pháp ASE và Soxhlet được thể hiện trong bảng 3.9, với phần lớn các đồng loại có RPD giữa kết quả PCDD/F trong cùng một mẫu tro đáy chiết bằng ASE và Soxhlet dưới 20%, cho thấy hiệu quả chiết hai phương pháp khá tương đồng. Các đồng loại như 2,3,7,8-TCDD ($RSD = 5,42\%$), 1,2,3,7,8,9-HxCDD ($6,25\%$) và 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ($13,3\%$) cho thấy kết quả ổn định giữa các lần chiết. Tuy nhiên, một số đồng loại như 1,2,3,4,7,8-HxCDD và 2,3,7,8-TCDF có RPD tương đối cao (trên 18%), cho thấy sự biến động nhất định trong quá trình chiết tách tuy nhiên vẫn nằm trong khoảng biến thiên cho phép của AOAC. Giá trị ME và RMSE của hai kết quả phân tích cùng 1 mẫu tro đáy bằng hai phương pháp chiết lần lượt là $16,0\%$ và $17,0\%$, kết quả này cho thấy sai số của kết quả phân tích sử dụng hai phương pháp chiết nằm trong khoảng cho phép của AOAC ($\pm 21\%$) [102].

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.

3.4. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp

3.4.1. Tóm tắt quy trình phân tích

Trong nghiên cứu này, phương pháp chiết bằng kỹ thuật chiết gia tốc dung môi được đưa vào ứng 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 mẫu sau chiết sử dụng cột silicagel đa lớp và cột than hoạt tính; (3) làm giàu mẫu sử dụng cô quay chân không và làm giàu dioxin/furan trong mẫu bằng dòng khí N_2 và (4) phân tích trên thiết bị, được tóm tắt như dưới hình 3.7.



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

Quy trình phân tích nêu trên đã được xác nhận giá trị sử dụng thông qua các thông số đánh giá hiệu quả làm việc của phương pháp theo hướng dẫn của tiêu chuẩn ISO/IEC 17025:2017. Cụ thể, các thông số bao gồm: giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp, độ đúng (accuracy), độ thu hồi (recovery), độ lặp lại (repeatability) và độ tái lặp (reproducibility), cùng với độ không đảm bảo đo (measurement uncertainty). Việc xác nhận các thông số này đảm bảo tính tin cậy, độ chính xác và khả năng áp dụng của phương pháp trong phân tích dioxin/furan đối với các nền mẫu gồm mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy thu thập tại các làng nghề tái chế kim loại ở tỉnh Bắc Ninh, Việt Nam.

3.4.2. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

Giới hạn phát hiện (MDL) của phương pháp được xác định là giá trị mà tại điểm nồng độ đó tỷ lệ giữa tín hiệu và nhiễu nền của từng đồng loại dioxin trong mẫu thêm chuẩn bằng 3. Trong nghiên cứu này, 20 µL dung dịch chuẩn nồng độ 0,050 - 0,500 ng/mL được thêm vào 2 (g) mẫu nền và tiến hành phân tích để xác

định giới hạn phát hiện. Mẫu nền sử dụng là mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy đã được chiết Soxhlet để tách dioxin/furan, sau đó được sấy khô và mang đi phân tích. Nồng độ lựa chọn thêm chuẩn là điểm thấp nhất của đường chuẩn. Giới hạn định lượng của phương pháp được tính bằng 10/3 lần giới hạn phát hiện. Kết quả giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp phân tích 17 đồng loại thể hiện dưới bảng 3.10 dưới đây

Giới hạn phát hiện của các đồng loại độc thuộc nhóm PCDD nằm trong khoảng từ 0,028 ng/kg d.w đến 0,276 ng/kg d.w và của các đồng loại độc nhóm PCDF từ 0,022 ng/kg d.w đến 0,113 ng/kg d.w. Giá trị MQL của các đồng loại độc của hai nhóm PCDD và PCDF lần lượt nằm trong khoảng 0,107 - 0,920 ng/kg d.w và 0,073 - 0,927 ng/kg d.w. Kết quả MDL và MQL của phương pháp đáp ứng được yêu cầu trong phương pháp US EPA 1613B và kết quả phù hợp để phân tích PCDD/Fs trong mẫu thu thập tại các làng nghề tái chế kim loại [61].

Bảng 3.10: Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp

<i>Loại mẫu</i>	<i>Mẫu đất</i>		<i>Mẫu trầm tích</i>		<i>Mẫu tro bay</i>		<i>Mẫu tro đáy</i>	
<i>Thông số</i>	<i>MDL</i>	<i>MQL</i>	<i>MDL</i>	<i>MQL</i>	<i>MDL</i>	<i>MQL</i>	<i>MDL</i>	<i>MQL</i>
<i>Tên chất</i>	<i>(ng/kg d.w)</i>							
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

3.4.3. Độ đúng

Độ đúng của phương pháp được tính bằng tỷ lệ phần trăm (%) giữa hàm lượng phân tích được và hàm lượng chính xác của các đồng loại độc được thêm vào mẫu nền. Mẫu nền là mẫu môi trường tương ứng đã được chiết dioxin/furan bằng phương pháp chiết Soxhlet, sau đó được mang đi tiến hành làm khô bằng tủ sấy và nghiền mịn. Cụ thể, thêm 100 μL dung dịch chuẩn chứa 17 đồng loại độc của dioxin/furan có nồng độ các đồng loại từ 1,00 $\mu\text{g/L}$ đến 10,0 $\mu\text{g/L}$, sau đó tiến hành xử lý và phân tích để đánh giá độ đúng của phương pháp. Bảng 3.11 thể hiện độ đúng của phương pháp phân tích 17 đồng loại dioxin/furan.

Bảng 3.11: Độ đúng của phương pháp

<i>STT</i>	<i>Tên chất</i>	<i>Đất</i>	<i>Trầm tích</i>	<i>Tro bay</i>	<i>Tro đáy</i>
		<i>R (%)</i>			
1	2,3,7,8-TCDD	90,4	92,1	88,6	91,3
2	1,2,3,7,8-PeCDD	93,2	95,0	91,5	92,7
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	94,6	96,3	90,9	93,8
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	97,8	99,1	95,2	96,6
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	91,7	93,5	89,8	92,0
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	98,9	100	96,4	97,7
7	OCDD	96,0	97,3	94,1	95,8
8	2,3,7,8-TCDF	95,2	98,6	92,7	94,5
9	1,2,3,7,8-PeCDF	92,8	94,6	90,3	91,9
10	2,3,4,7,8-PeCDF	99,7	101	97,1	98,8
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	97,5	96,2	94,0	93,6
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	102	98,5	99,2
13	2,3,4,6,7,8-HxCDF	101	104	99,6	100
14	1,2,3,7,8,9-HxCDF	94,1	95,0	91,4	93,0
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	103	103	100	102
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	110	112	109	109
17	OCDF	98,6	99,3	96,5	97,0

Kết quả đánh giá độ đúng ($R\%$) của 17 đồng loại độc PCDD/Fs trên bốn nền mẫu gồm đất, trầm tích, tro bay và tro đáy (bảng 3.11) dao động từ 88,6% đến 112,4%, cho thấy toàn bộ giá trị đều nằm trong khoảng cho phép từ 70 – 120% theo hướng dẫn của AOAC đối với các phương pháp phân tích trong nền mẫu môi trường [102].

3.4.4. Độ thu hồi

Để đánh giá mức độ thu hồi PCDD/F của phương pháp phân tích; tiến hành phân tích lặp lại 7 lần mẫu thêm chuẩn ở 3 mức nồng độ thấp, trung bình và cao tương ứng với nồng độ các điểm chuẩn MCS1; MCS3 và MCS5. Kết quả độ thu hồi ở các nồng độ khác nhau của phương pháp phân tích trong các nền mẫu đất, trầm

tích tro bay, tro đáy thể hiện dưới bảng 3.12; bảng 3.13; bảng 3.14 và bảng 3.15 dưới đây.

Bảng 3.12: Độ thu hồi của phương pháp với mẫu đất

Tên chất	Thêm chuẩn mức MCS1 (n=7)		Thêm chuẩn mức MCS3 (n=7)		Thêm chuẩn mức MCS5 (n=7)	
	Độ thu hồi (%)	TB (%)	Độ thu hồi (%)	TB (%)	Độ thu hồi (%)	TB (%)
2,3,7,8-TCDF	55,7-67,1	60,9	57,6-75,5	69,1	48,4-68,1	58,6
2,3,7,8-TCDD	45,6-69,3	61,2	67,3-84,7	77,5	61,1-105	76,4
1,2,3,7,8-PeCDF	40,3-76,1	59,2	59,2-76,1	71,7	56,0-101	73,3
2,3,4,7,8-PeCDF	47,0-67,2	54,8	55,1-70,1	65,4	44,9-96,5	67,4
1,2,3,7,8-PeCDD	42,6-83,6	54,7	42,6-95,0	74,1	71,6-104	82,2
1,2,3,4,7,8-HxCDF	47,7-76,2	66,0	66,5-86,8	77,2	74,2-104	82,7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	50,2-76,4	63,5	67,0-88,8	79,1	72,0-98,2	82,7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	45,3-85,5	66,7	79,8-94,6	85,4	78,8-97,8	86,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	46,3-79,1	61,6	50,9-85,9	74,5	55,0-66,0	58,2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	43,7-73,0	59,0	54,8-83,3	72,9	76,5-106	92,2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	45,4-79,2	65,5	68,2-89,1	79,2	71,4-104	87,0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	45,6-76,9	61,8	69,4-80,5	76,2	69,2-99,3	83,3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	46,3-81,1	63,6	57,2-91,1	80,7	70,2-100	84,5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	42,9-75,2	59,4	60,1-88,7	76,3	66,9-102	85,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	47,4-72,1	60,2	55,6-90,2	74,2	76,0-105	88,3
OCDD	45,6-78,0	62,7	67,7-99,1	79,4	69,9-105	86,9
OCDF	43,5-72,2	59,0	66,8-81,8	75,1	65,8-93,4	79,3

Kết quả độ thu hồi của 17 đồng loại PCDD/Fs ở ba mức nồng độ (thấp, trung bình và cao) trong các nền mẫu đất thể hiện trên bảng 3.11. Kết quả cho thấy phương pháp phân tích đạt độ thu hồi phù hợp với các tiêu chí kiểm soát chất lượng theo hướng dẫn của AOAC và phương pháp US EPA 1613B [61], [102]. Độ thu hồi (R%) tại mức nồng độ thấp dao động trong khoảng 40,3% – 85,5%, trong khi ở mức trung bình và cao, giá trị này tăng lên tương ứng là 42,6% – 99,1% và 44,9% – 106%. Nhìn chung độ thu hồi có xu hướng tăng khi nồng độ tăng các chất tăng.

Bảng 3.13: Độ thu hồi của phương pháp với mẫu trầm tích

Tên chất	Thêm chuẩn mức MCS1 (n=7)		Thêm chuẩn mức MCS3 (n=7)		Thêm chuẩn mức MCS5 (n=7)	
	Độ thu hồi (%)	TB (%)	Độ thu hồi (%)	TB (%)	Độ thu hồi (%)	TB (%)
2,3,7,8-TCDF	55,7–67,1	60,9	57,6–75,5	69,1	48,4–68,1	58,6
2,3,7,8-TCDD	45,6–69,3	61,2	67,3–84,7	77,5	61,1–105	76,4
1,2,3,7,8-PeCDF	40,3–76,1	59,2	59,2–76,1	71,7	56,0–101	73,3
2,3,4,7,8-PeCDF	47,0–67,2	54,8	55,1–70,1	65,4	44,9–96,5	67,4
1,2,3,7,8-PeCDD	42,6–83,6	54,7	42,6–95,0	74,1	71,6–104	82,2
1,2,3,4,7,8-HxCDF	47,7–76,2	66,0	66,5–86,8	77,2	74,2–104	82,7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	50,2–76,4	63,5	67,0–88,8	79,1	72,0–98,2	82,7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	45,3–85,5	66,7	79,8–94,6	85,4	78,8–97,8	86,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	46,3–79,1	61,6	50,9–85,9	74,5	55,0–66,0	58,2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	43,7–73,0	59,0	54,8–83,3	72,9	76,5–106	92,2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	45,4–79,2	65,5	68,2–89,1	79,2	71,4–104	87,0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	45,6–76,9	61,8	69,4–80,5	76,2	69,2–99,3	83,3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	46,3–81,1	63,6	57,2–91,1	80,7	70,2–100	84,5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	42,9–75,2	59,4	60,1–88,7	76,3	66,9–102	85,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	47,4–72,1	60,2	55,6–90,2	74,2	76,0–105	88,3
OCDD	45,6–78,0	62,7	67,7–99,1	79,4	69,9–105	86,9
OCDF	43,5–72,2	59,0	66,8–81,8	75,1	65,8–93,4	79,3

Bảng 3.12 thể hiện độ thu hồi của dioxin/furan trong nền mẫu trầm tích tại 3 khoảng nồng độ thấp, trung bình và cao. Kết quả cho thấy độ thu hồi của của phương pháp dao động trong khoảng từ 40,3% đến 71,6%. Kết quả đáp ứng được yêu cầu về hiệu quả thu hồi của phương pháp theo quy định của các phương pháp US EPA 1613B và hướng dẫn của AOAC [61], [102].

Bảng 3.14: Độ thu hồi của phương pháp với mẫu tro bay

Tên chất	Thêm chuẩn mức MCS1 (n=7)		Thêm chuẩn mức MCS3 (n=7)		Thêm chuẩn mức MCS5 (n=7)	
	Độ thu hồi (%)	TB (%)	Độ thu hồi (%)	TB (%)	Độ thu hồi (%)	TB (%)
2,3,7,8-TCDF	52,4–70,1	61,7	60,2–82,3	70,6	55,9–76,8	64,4
2,3,7,8-TCDD	48,7–72,9	60,9	65,5–89,2	76,8	62,3–108	78,2
1,2,3,7,8-PeCDF	43,2–74,4	58,3	60,4–79,0	71,5	58,2–99,4	75,1
2,3,4,7,8-PeCDF	45,6–68,3	56,7	58,7–72,8	66,4	49,8–92,3	68,9
1,2,3,7,8-PeCDD	47,1–87,2	59,4	50,6–93,7	72,6	69,3–108	83,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	50,8–78,5	66,5	70,2–88,6	78,4	72,5–106	84,3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	52,3–80,2	65,9	69,5–90,4	80,1	73,4–98,9	83,7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	48,5–86,7	67,4	76,4–96,8	86,2	79,0–101	87,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	44,2–78,3	60,8	52,8–86,3	73,1	57,6–70,3	60,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	46,6–74,6	59,9	57,1–85,1	72,8	77,2–109	92,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	47,5–81,0	64,7	69,9–90,2	80,4	73,2–106	88,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	46,3–78,5	62,4	70,1–82,7	76,7	71,2–100	84,4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	47,6–82,9	65,5	60,8–93,4	81,3	72,4–102	86,7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	45,1–77,8	61,1	62,3–90,9	77,2	69,7–105	85,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	49,3–74,6	61,8	57,5–92,0	76,1	77,0–106	89,0
OCDD	47,8–79,2	63,2	69,3–100,4	80,3	71,0–108	87,4
OCDF	45,4–73,3	60,2	67,1–83,6	75,7	68,9–95,7	80,2

Độ thu hồi của phương pháp phân tích 17 đồng loại độc của dioxin/furan trong nền mẫu tro bay thể hiện trong bảng 3.13. Kết quả cho thấy ở nồng độ thấp, độ thu hồi giao động từ 43,2% đến 86,7%, nồng độ trung bình từ 50,6% đến 100% và nồng độ cao từ 49,9% đến 92,5%. Như vậy độ thu hồi của phương pháp phân tích các đồng loại độc của dioxin phù hợp với yêu cầu của phương pháp US EPA 1613B và hướng dẫn của AOAC [61], [102].

Bảng 3.15: Độ thu hồi của phương pháp với mẫu tro đáy

Tên chất	Thêm chuẩn mức MCS1 (n=7)		Thêm chuẩn mức MCS3 (n=7)		Thêm chuẩn mức MCS5 (n=7)	
	Độ thu hồi (%)	TB (%)	Độ thu hồi (%)	TB (%)	Độ thu hồi (%)	TB (%)
2,3,7,8-TCDF	50,2–68,3	60,1	58,9–81,2	70,0	53,4–76,0	64,7
2,3,7,8-TCDD	48,5–70,0	61,5	63,2–87,0	75,8	60,2–105	77,5
1,2,3,7,8-PeCDF	44,9–71,6	58,7	59,6–78,2	69,0	56,5–97,0	73,5
2,3,4,7,8-PeCDF	46,0–68,0	55,3	58,2–72,0	66,1	50,6–89,0	67,2
1,2,3,7,8-PeCDD	47,4–85,0	60,0	53,3–90,0	72,0	68,3–104	82,8
1,2,3,4,7,8-HxCDF	51,5–78,6	65,8	69,4–88,1	77,4	73,0–104	83,5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	52,7–80,0	67,2	70,3–92,0	80,5	72,9–99,0	84,0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	49,4–85,0	67,0	75,6–94,5	83,0	78,4–100	86,5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	45,0–78,1	59,0	55,5–86,0	72,5	57,2–71,3	61,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	46,0–74,4	58,8	58,8–86,0	71,5	77,0–109	90,0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	47,1–80,0	62,0	71,0–91,0	78,8	74,1–104	87,5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	46,0–77,5	60,0	69,0–83,5	74,8	72,0–98,0	83,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	47,0–81,0	64,5	60,0–93,0	77,0	71,0–103	85,0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	45,5–76,0	60,0	63,0–89,5	76,0	69,0–103	84,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	49,0–74,0	61,0	59,0–91,0	74,0	77,0–105	88,0
OCDD	48,0–77,0	61,0	69,0–98,0	78,0	71,0–108	85,0
OCDF	46,0–72,0	59,0	67,0–83,0	74,0	69,0–96,0	79,5

Độ thu hồi của phương pháp phân tích 17 đồng loại độc của dioxin trong nền mẫu tro bay thể hiện trong bảng 3.14. Kết quả cho thấy ở nồng độ thấp, độ thu hồi giao động từ 44,9% đến 85,0%, nồng độ trung bình giao động từ 53,3% đến 98% và nồng độ cao giao động từ 50,6% đến 108%. Như vậy độ thu hồi của phương pháp phân tích các đồng loại độc của dioxin/furan phù hợp với yêu cầu của phương pháp US EPA 1613B và hướng dẫn của AOAC [102].

Như vậy, độ thu hồi của 17 đồng loại độc của PCDD/Fs trong các nền mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy tại các nồng độ thấp, trung bình và cao nằm trong khoảng từ 40,3% đến 108%. Khoảng dao động này phù hợp với yêu cầu về hiệu quả của phương pháp phân tích hóa học theo quy định của phương pháp US EPA 1613B và hướng dẫn của AOAC [61], [102].

3.4.5. Độ lặp lại và độ tái lặp

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 tương đối của kết quả phân tích trong 7 ngày khác nhau. Các mẫu thêm chuẩn được sử dụng ở 3 mức nồng độ thấp (0,05 – 0,50 ng/mL); trung bình (1,0 – 10 ng/mL) và cao (20 – 200 ng/mL). Kết quả phân tích sau đó được sử dụng phần mềm excel để tính toán độ lặp lại và độ tái lặp. Độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp 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% (Bảng 3.16). Kết quả độ tái lặp tương ứng là 6,35 - 8,29%; 5,49 - 7,30% và 3,85 - 7,05%. Như vậy, độ tái lặp và độ lặp lại đáp ứng được yêu cầu của phương pháp phân tích dioxin trong mẫu môi trường theo quy định của US EPA 1613B và hướng dẫn của AOAC [61], [102].

Bảng 3.16: Độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp

Tên chất	<i>Thêm chuẩn mức 0,05 – 0,50 ng/mL (n=7)</i>		<i>Thêm chuẩn mức 1,0-10 ng/mL (n=7)</i>		<i>Thêm chuẩn mức 20-200 ng/mL (n=7)</i>	
	Độ lặp lại (%)	Độ tái lặp (%)	Độ lặp lại (%)	Độ tái lặp (%)	Độ lặp lại (%)	Độ tái lặp (%)
2,3,7,8-TCDF	4,13	6,40	5,32	6,61	3,41	6,69
2,3,7,8-TCDD	4,51	6,18	5,50	7,17	2,32	3,85
1,2,3,7,8-PeCDF	3,36	7,10	4,36	6,58	2,66	5,38
2,3,4,7,8-PeCDF	4,18	6,61	5,11	7,01	4,43	5,38
1,2,3,7,8-PeCDD	3,52	7,27	4,56	7,12	5,12	4,65
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4,49	6,35	5,57	7,37	3,11	4,26
1,2,3,6,7,8-HxCDF	3,76	7,55	5,27	7,54	5,58	4,85
2,3,4,6,7,8-HxCDF	5,38	8,29	5,43	7,13	4,10	5,11
1,2,3,7,8,9-HxCDF	6,23	7,36	6,00	6,29	3,17	5,18
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4,69	8,17	4,24	6,55	4,47	5,27
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4,76	8,04	5,57	5,49	4,32	4,36
1,2,3,7,8,9-HxCDD	4,85	7,53	4,82	7,16	5,80	7,05
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4,61	8,09	3,67	6,16	4,73	4,91
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3,29	8,10	6,12	6,21	5,20	5,02
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4,26	8,27	7,00	6,04	5,71	6,06
OCDD	5,27	8,05	5,12	6,23	4,72	5,12
OCDF	5,24	8,21	7,02	7,30	6,61	5,79

3.4.6. Độ không đảm bảo đo của phương pháp phân tích

Độ không đảm bảo đo (KĐBD) được tính toán dựa trên các thông số độ tái lập, độ lặp lại và độ đúng của phương pháp tại ba mức nồng độ: thấp, trung bình và cao. Việc đánh giá KĐBD nhằm đảm bảo rằng phương pháp phân tích cung cấp kết quả đáng tin cậy trong toàn bộ dải nồng độ khảo sát. Kết quả tính toán KĐBD được trình bày trong bảng 3.17.

Bảng 3.17: Độ không đảm bảo đo của phương pháp

<i>Tên chất</i>	<i>Mức nồng độ thấp (n=7)</i>		<i>Mức nồng độ trung bình (n=7)</i>		<i>Mức nồng độ cao (n=7)</i>	
	<i>U_c (%)</i>	<i>U (%)</i>	<i>U_c (%)</i>	<i>U (%)</i>	<i>U_c (%)</i>	<i>U (%)</i>
2,3,7,8-TCDD	7,67	15,3	7,58	15,2	8,54	17,1
1,2,3,7,8-PeCDD	7,71	15,4	4,60	9,21	9,09	18,2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7,89	15,8	6,08	12,2	7,96	15,9
1,2,3,6,7,8-HxCDD	8,03	16,1	7,25	14,5	8,90	17,8
1,2,3,7,8,9-HxCDD	8,31	16,6	7,20	14,4	8,69	17,4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	7,79	15,6	5,37	10,7	9,29	18,6
OCDD	8,47	16,9	7,46	14,9	9,25	18,5
2,3,7,8-TCDF	9,89	19,8	6,63	13,3	9,02	18,0
1,2,3,7,8-PeCDF	9,68	19,4	6,15	12,3	8,75	17,5
2,3,4,7,8-PeCDF	9,59	19,2	7,19	14,4	8,05	16,1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	9,37	18,7	6,22	12,4	7,88	15,8
1,2,3,6,7,8-HxCDF	9,15	18,3	9,35	18,7	8,86	17,7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	9,52	19,0	7,10	14,2	7,44	14,9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	8,77	17,5	7,30	14,6	8,78	17,6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	9,33	18,7	8,39	16,8	9,30	18,6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	9,64	19,3	7,04	14,1	8,13	16,3
OCDF	9,72	19,4	8,79	17,6	10,1	20,3

Độ KĐBD mở rộng của phương pháp phân tích dioxin 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 KĐBD cho thấy, phương pháp đủ điều kiện để phân tích dioxin/furan trong các mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy thu thập trong môi trường tại các làng nghề tái chế kim loại tại tỉnh Bắc Ninh [98].

Kết quả thẩm định phương pháp cho thấy, MDL của phương pháp nằm trong khoảng từ 0,027 – 0,927 ng/kg d.w; các đường chuẩn đều có hệ số $R^2 > 0,99$; độ đúng từ 99 – 102%; độ lặp lại và độ tái lập trong khoảng 2,66 đến 8,29% và độ

KĐBĐ từ 9,21 đến 20,3%. Như vậy phương pháp hoàn toàn phù hợp để áp dụng phân tích dioxin/furan trong các mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy lấy tại các làng nghề tái chế kim loại trong nghiên cứu theo quy định của phương pháp US EPA 1613B; hướng dẫn của AOAC và Citac về hiệu quả của phương pháp phân tích hóa học [61], [98], [102].

3.4.7. Kết quả thử nghiệm liên phòng quốc tế

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. Chương trình thử nghiệm liên phòng này bao gồm sự tham gia của hơn 50 phòng thí nghiệm trên toàn cầu. Hàm lượng các đồng loại độc của dioxin/furan trong ba mẫu trầm tích A, B và C thể hiện trong bảng 3.18. Kết quả phân tích 17 đồng loại độc của PCDD/F trong 03 mẫu trầm tích thử nghiệm liên phòng InterCinD IC2021SE tổ chức bởi LS Analytica đều cho Z-score trong khoảng từ -0,79 đến 0,94. Trong đó các đồng loại có độ độc cao như 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD và 2,3,4,7,8-PeCDF đều có kết quả Z-score trong khoảng -1 đến 1. 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.

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/Fs (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	0,958	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

Một mẫu tro bay từ chương trình thử nghiệm liên phòng InterCinD IC2021SE tổ chức bởi LS Analytica cũng được tiến hành phân tích các đồng loại độc của dioxin/furan sử dụng phương pháp chiết ASE và phân tích trên thiết bị sắc ký khí khối phổ phân giải cao. Kết quả hàm lượng phân tích được và kết quả Z-score của hàm lượng các đồng loại độc của dioxin/furan trong mẫu tro bay PT thể hiện trong bảng 3.19. Kết quả cho điểm Z-score của tất cả 17 đồng loại độc PCDD/F trong mẫu tro bay A, B và C từ chương trình thử nghiệm liên phòng nằm trong khoảng -0,04 đến 1,2 nghĩa là 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 3.19: Hàm lượng và kết quả Z-score PCDD/F của mẫu tro bay thử nghiệm liên phòng InterCinD IC2021SE tổ chức bởi LS Analytica (Italia)

<i>Tên chất</i>	<i>Hàm lượng (ng/kg d.w)</i>			<i>Kết quả Z-score</i>		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
2,3,7,8-TCDD	0,330	0,173	0,283	-0,9	-1,1	-1
1,2,3,7,8-PeCDD	1,38	1,75	1,29	-1,0	-1,0	-1,1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,883	1,01	1,47	-1,2	-1,2	-1,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3,58	4,05	3,11	-0,8	-0,8	-0,8
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,09	2,65	1,57	-1,0	-0,9	-1,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	74,7	93,2	63,8	-1,0	-0,9	-1,1
OCDD	467	572	381	-0,8	-0,7	-0,9
2,3,7,8-TCDF	2,56	2,09	1,66	-0,9	-1,0	-1,0
1,2,3,7,8-PeCDF	4,21	3,44	2,77	-1,1	-1,2	-1,2
2,3,4,7,8-PeCDF	3,55	3,03	2,79	-1,1	-1,1	-1,1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	6,22	6,86	5,52	-0,8	-0,8	-0,9
1,2,3,6,7,8-HxCDF	10,3	10,6	8,73	-0,9	-0,9	-1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	5,54	5,99	5,15	-0,2	0	-0,2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	18,9	24,6	19,5	-1,1	-0,9	-1,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	87,5	99,7	78,5	-0,9	-0,8	-1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	30,4	32,2	23,2	-0,9	-0,9	-1,1
OCDF	264	291	238	-0,8	-0,7	-0,8

Từ kết quả z-score 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

3.5.1. Kết quả dioxin/furan trong các mẫu môi trường tại các làng nghề

Các làng nghề tái chế kim loại như tái chế nhôm, đúc đồng và làng nghề kim khí phân bố các khu vực khác nhau địa bàn tỉnh Bắc Ninh trong nghiên cứu này đã có lịch sử ra đời hàng trăm năm trước và vẫn hoạt động sản xuất cho đến tận ngày nay. Các loại mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy tại các làng nghề tái chế nhôm, đúc đồng và làng nghề kim khí được thu thập tại các lò tái chế và trong môi trường trong phạm vi các làng nghề. Mẫu sau đó được sơ chế bằng cách nhặt bỏ tạp chất, phơi khô, nghiền mịn rồi chiết trên thiết bị ASE và sử dụng thiết bị HRGC/MS để phân tích 17 đồng loại độc của PCDD/Fs như quy trình đã tóm tắt phần 3.4.1.

Kết quả tổng hợp hàm lượng, khoảng biến thiên tổng các đồng loại độc, tổng độ độc tương đương (TEQ) của dioxin/furan trong mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy tại các làng nghề tái chế kim loại tại tỉnh Bắc Ninh thể hiện dưới bảng 3.20. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng trung bình của dioxin/furan trong mẫu tro bay cao hơn các nền mẫu khác, hàm lượng dao động từ 2065 ng/kg d.w tại làng nghề đúc đồng đến 4754ng/kg d.w tại làng nghề tái chế nhôm. Trong mẫu tro đáy thu thập tại các làng nghề tái chế kim loại tại tỉnh Bắc Ninh có hàm lượng trung bình dioxin/furan trong khoảng từ 48,8 – 101 ng/kg d.w, cao nhất tại làng nghề đúc đồng và thấp nhất ở làng nghề kim khí. Đối với mẫu đất, trung bình tổng hàm lượng dioxin/furan tại các làng nghề nằm trong khoảng từ 6,66 ng/kg d.w đến 234 ng/kg d.w và khoảng trung bình tổng hàm lượng PCDD/F trong trầm tích 11,0 : 323 ng/kg d.w.

Về giá trị TEQ, hàm lượng trung bình của dioxin trong các mẫu tro đáy thu thập tại các làng nghề dao động từ 2,59 đến 6,16 ng TEQ/kg d.w. Trong khi đó, mẫu tro bay ghi nhận giá trị TEQ cao hơn đáng kể, với khoảng dao động từ 60,8 đến 359 ng TEQ/kg d.w. Như vậy, mức TEQ trong tro bay cao gấp nhiều lần so với tro đáy. Nguyên nhân là do tro bay là những hạt kích thước bé, diện tích bề mặt lớn khả năng hấp phụ dioxin trên hạt tro bay [103]. Giá trị TEQ của PCDD/F trong mẫu tro đáy tại các làng nghề tái chế kim loại tại tỉnh Bắc Ninh tương đương với giá trị TEQ của dioxin/furan trong mẫu tro đáy tại các nhà máy tái chế thép, nhưng thấp hơn trong mẫu tro đáy thu thập tại lò đốt chất thải y tế tại đồng bằng sông Hồng (1,18 - 7,81 ng TEQ/kg) [40]. Trong nghiên cứu này, các mẫu tro bay thu thập tại tất cả các loại hình lò tái chế kim loại tại các làng nghề ở tỉnh Bắc Ninh đều có tổng hàm lượng TEQ của PCDD/Fs thấp hơn so với giá trị TEQ của dioxin/furan trong mẫu tro bay thu thập tại các nhà máy tái chế thép tại đồng bằng sông Hồng (1540 ng TEQ/kg khối lượng khô (d.w) [40].

Tổng TEQ của dioxin/furan trong đất thu thập tại các làng nghề tái chế kim loại ở Bắc Ninh trong nghiên cứu này lần lượt nằm trong khoảng từ 0,067 đến 8,64 ng TEQ/kg d.w đối với đất. Các giá trị này cao hơn so với tổng TEQ ghi nhận trong mẫu đất lấy tại khu vực trồng lúa (1,18 ng TEQ/kg d.w), tương đương với khu vực bán hàng (4,54 ng TEQ/kg d.w), nhưng lại thấp hơn đáng kể so với mẫu đất tại khu vực đốt mở (77 ng TEQ/kg d.w) thuộc làng tái chế rác điện tử Bùi Dâu, Hưng Yên [104]. Đối với trầm tích giá trị tổng TEQ của các đồng loại độc của PCDD/F trong mẫu trầm tích tại các làng nghề trong nghiên cứu từ 2,39 đến 15,6 ng TEQ/kg d.w, giá trị TEQ ghi nhận tại các làng nghề tái chế kim loại tương đương với khu vực tái chế rác điện tử ở Bùi Dâu (7,3 ng TEQ/kg d.w), nhưng cao hơn đáng kể so với khu

vực hạ lưu tại Bùi Dâu (1,24 ng TEQ/kg d.w) và trầm tích trên sông Cầu (0,75 ng TEQ/kg d.w) [104], [105]. Kết quả cho thấy các mẫu đất thu thập trong môi trường tại các làng nghề tái chế kim loại ở Bắc Ninh có mức ô nhiễm dioxin/furan cao hơn khu vực trồng lúa và tương đương hoặc cao hơn khu vực bán hàng, nhưng vẫn thấp hơn đáng kể so với khu vực đốt mở tại làng tái chế rác điện tử Bùi Dâu. Mặt khác, mẫu trầm tích thu thập trong môi trường tại các làng nghề trong nghiên cứu này giá trị TEQ của dioxin/furan tương đương với trầm tích lấy tại khu vực tái chế rác điện tử tại Bùi Dâu và cao hơn rõ rệt so với khu vực hạ lưu Bùi Dâu và trầm tích thu thập trên sông Cầu.

Bảng 3.20. Hàm lượng PCDD/Fs trong các nền mẫu lấy tại các làng nghề

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

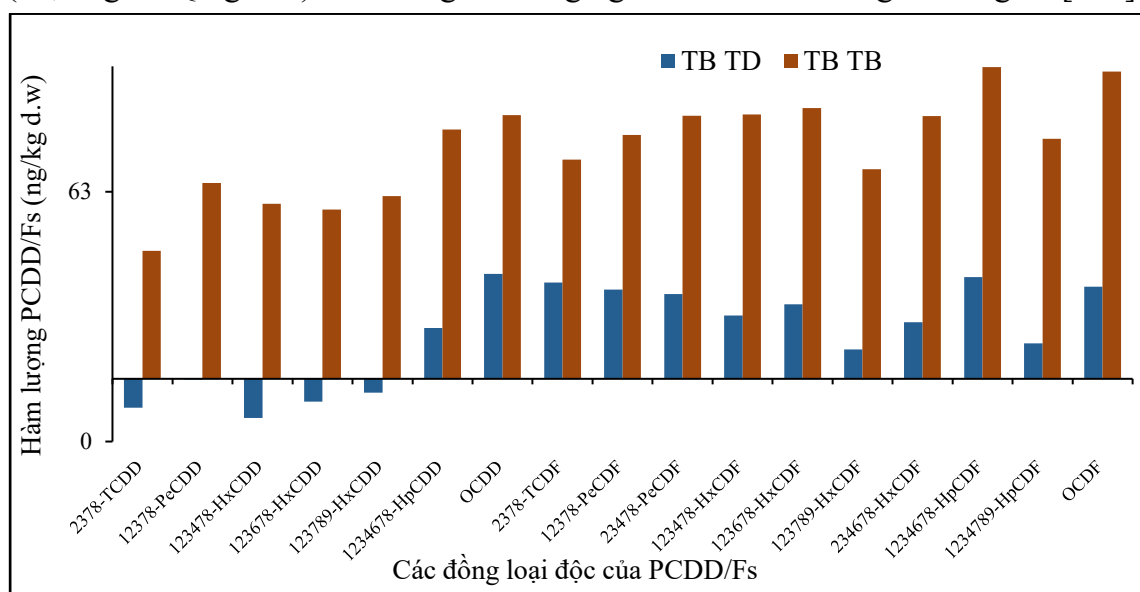
3.5.2. Mẫu tro bay và tro đáy

Thực trạng chung của các lò luyện kim loại tại các làng nghề là các lò có công suất nhỏ, thiết kế đơn giản và thiếu sự trang bị bài bản vào hệ thống xử lý khí thải đạt yêu cầu. Các ống khói tại các lò này thường không được xây dựng theo tiêu chuẩn của ống khói khí thải công nghiệp, dẫn đến việc khí thải không được xử lý đúng cách và phát tán ra không khí xung quanh. Trong nghiên cứu này, mẫu tro, bao gồm tro bay và tro đáy tại nguồn phát thải, được lựa chọn để tìm hiểu đánh giá đặc điểm của thành phần dioxin/furan tại các làng nghề này. Kết quả hàm lượng và đặc điểm PCDD/Fs trong mẫu tro bay và tro đáy tại các làng nghề tái chế nhôm, làng đúc đồng và làng kim khí ở tỉnh Bắc Ninh như sau:

a, Làng nghề tái chế nhôm:

Kết quả phân tích 17 đồng loại dioxin trong các mẫu tro đáy lò (1.TD 1; 1.TD 2; 1.TD 3); mẫu tro bay (1.TB 1; 1.TB 2; 1.TB 3) tại làng nghề tái chế nhôm ở tỉnh Bắc Ninh trong nghiên cứu này thể hiện trong bảng 3.21. Kết quả phân tích cho thấy, bà mẫu tro bay có tổng hàm lượng của 17 đồng loại độc của PCDD/Fs dao động trong khoảng từ 4522 đến 5166 ng/kg d.w (trung bình 4571 ng/kg d.w) tương đương với tổng TEQ từ 284 đến 423 ng TEQ/kg d.w (trung bình 359 ng TEQ/kg d.w). Mẫu tro đáy có tổng hàm lượng các đồng loại độc của dioxin/furan từ 45,9 đến 91,9 ng/kg d.w (TB: 72,7 ng/kg d.w), tương đương độ độc từ 3,68 và 7,93 ng TEQ/kg d.w (TB: 6,32 ng TEQ/kg d.w).

Hàm lượng PCDD/F trong mẫu tro bay lấy tại làng tái chế nhôm thấp hơn so với mẫu tro bay thu thập tại nhà máy tái chế kim loại nhôm đồng bằng sông Hồng, Việt Nam (2410 ng TEQ/kg d.w), nhà máy tái chế nhôm ở Hàn Quốc (2079 ng TEQ/kg d.w), Trung Quốc (4420 ng TEQ/kg d.w) [40], [106], [107]. Tuy nhiên, hàm lượng này lại cao hơn so với mẫu tro bay tại nhà máy tái chế nhôm ở Đài Loan (37,2 ng TEQ/kg d.w) theo công bố trong nghiên cứu của Wang và cộng sự [108].

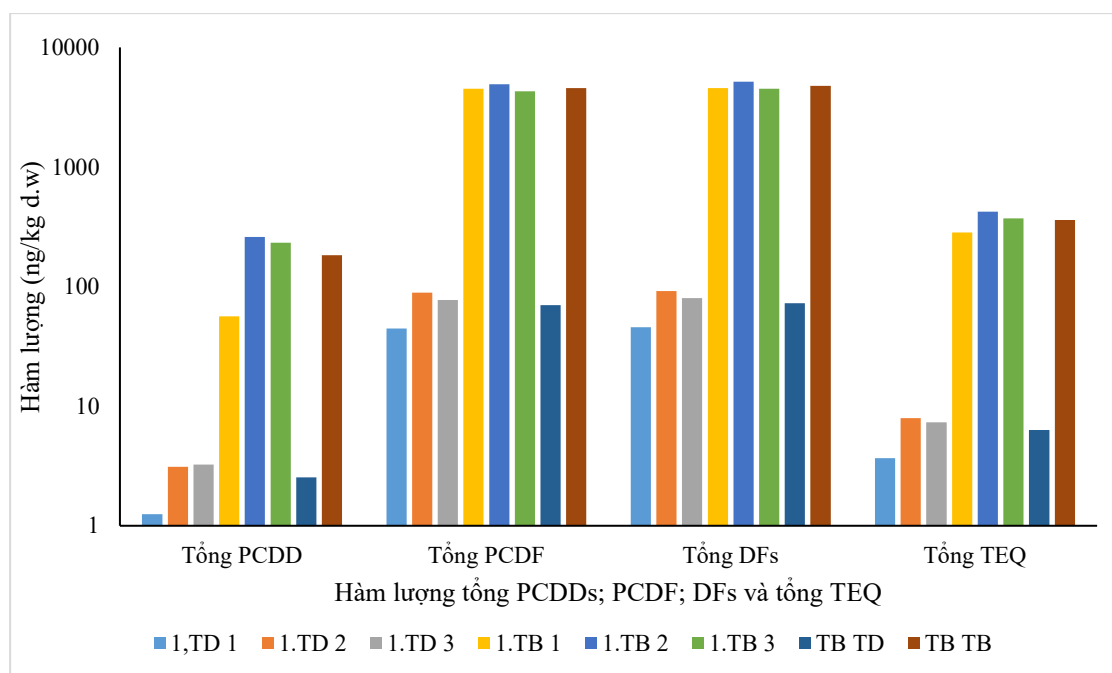


Hình 3.8: Hàm lượng trung bình PCDD/F trong mẫu tro tại làng tái chế nhôm
(TB TD = trung bình nồng độ PCDD/F trong mẫu tro đáy; TB TB = trung bình nồng độ PCDD/F trong mẫu tro bay)

Hình 3.8 thể hiện sự phân bố hàm lượng các đồng loại độc dioxin/furan trong mẫu tro bay và tro đáy. Hàm lượng của tất cả 17 đồng loại 2,3,7,8-PCDD/Fs trong mẫu tro bay cao hơn nhiều so với mẫu tro đáy. Đặc điểm này tương tự với sự phân bố hàm lượng dioxin/furan trong tro bay và tro đáy tại các lò nấu chảy nhôm phế liệu ở đồng bằng sông Hồng, Việt Nam [40]. Mẫu tro bay trong lò tái chế nhôm ở

đồng bằng sông Hồng có giá trị TEQ của dioxin/furan trong tro bay lên tới tới 1540 ng TEQ/kg d.w, trong khi giá trị này trong tro đáy là 1,18 ng TEQ/kg d.w [40]. Sự chênh lệch lớn này phản ánh sự phân bố dioxin/furan trong mẫu tro bay vượt trội mẫu tro đáy. Tro bay có kích thước hạt rất nhỏ, thường trong khoảng vài micromet hoặc thậm chí nhỏ hơn, dẫn đến tổng diện tích bề mặt rất lớn. Điều này tạo điều kiện thuận lợi cho việc hấp phụ dioxin/furan lên bề mặt các hạt tro bay. Các phân tử dioxin/furan là những hợp chất kỵ nước, có xu hướng bám dính lên các bề mặt rắn, đặc biệt là những bề mặt có tính ái lực cao như cacbon vô định hình hoặc thành hữu cơ chưa bị cháy trong hạt tro bay. Ngược lại, tro đáy thường gồm các hạt có kích thước hạt lớn hơn, nặng hơn, chủ yếu lắng xuống đáy buồng đốt do không được cuốn theo dòng khí thải. Do diện tích bề mặt riêng thấp hơn, khả năng hấp phụ các phân tử dioxin/furan của tro đáy cũng thấp hơn tro bay. Bên cạnh đó, tro bay còn có thể trải qua quá trình làm nguội nhanh và tương tác với khí thải giàu dioxin/furan trong điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ và ổn định hóa các chất này trên bề mặt. Hàm lượng dioxin/furan trong tro bay thường cao hơn rõ rệt so với trong tro đáy, không chỉ do khả năng hấp phụ cao mà còn vì nguyên nhân đến từ quá trình tạo thành theo cơ chế *de novo* trên các bề mặt chứa cacbon và kim loại xúc tác như đồng (Cu) diễn ra trên bề mặt hạt tro bay.

Trong phế liệu để tái chế, thu hồi nhôm là các loại thiết bị điện tử hỏng, các dây điện, vỏ lon... ngoài thành phần chính là nhôm còn có các loại sơn, các lớp mạ, lớp phủ cách điện cách nhiệt là các chất hữu cơ, polyme. Trong quá trình nấu chảy phế liệu, các vật chất có nguồn gốc hữu cơ dưới điều kiện nhiệt độ cao và sự có mặt của các kim loại đóng vai trò xúc tác, của hợp chất chlor,... là điều kiện thuận lợi cho việc tạo thành dioxin/furan. Các hợp chất dioxin/furan có thể được tạo thành trong pha khí thải hoặc pha rắn trên bề mặt các hạt tro, đặc biệt là tro bay.

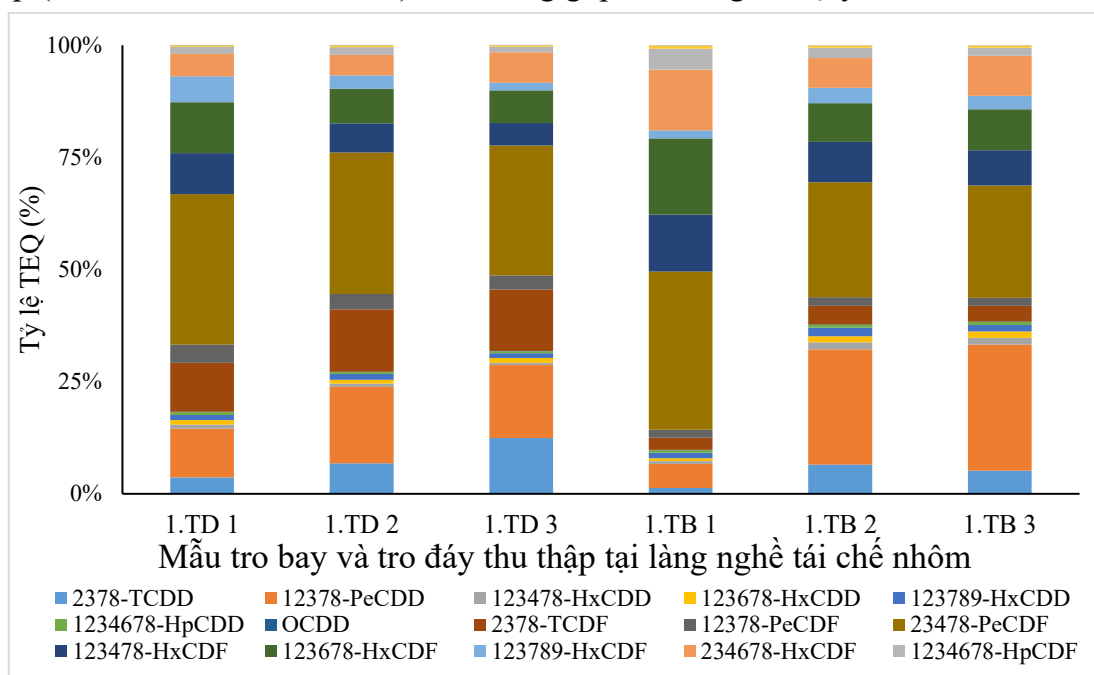


Hình 3.9: Phân bố PCDD/F trong các loại mẫu tro tại làng tái chế nhôm

Hình 3.9 thể hiện tổng hàm lượng PCDD; PCDF, tổng PCDD/Fs và tổng TEQ của các đồng loại độc của dioxin trong mẫu tro bay và tro đáy thu thập ở các ống khói tại làng nghề tái chế nhôm. Qua hình 3.9 cho thấy, tổng hàm lượng PCDF luôn cao hơn tổng PCDD. Điều này cho thấy dioxin/furan trong mẫu tro bay và tro đáy được hình thành chủ yếu qua cơ chế *de novo*. Tro đáy có tổng hàm lượng dioxin/furan nhỏ hơn so với tro bay. Dioxin/furan được tạo ra ở trong khoảng nhiệt độ cao từ 200 - 450°C, và có xu hướng bám dính vào các hạt bụi mịn trong khí thải, chính là tro bay. Do đó, tro bay thường chứa hàm lượng dioxin cao hơn và cũng dễ phát tán ra môi trường hơn. Điều này cho thấy tro bay là thành phần có chứa nhiều dioxin cao hơn tro đáy, do đó cần được quản lý cẩn thận hơn tro đáy.

Hình 3.10 thể hiện tỷ lệ đóng góp vào tổng TEQ của 17 đồng loại độc của dioxin/furan trong mẫu tro bay và tro đáy thu thập tại lò luyện ở làng nghề tái chế nhôm. Kết quả cho thấy đồng loại thì 2,3,4,7,8-PeCDF là đồng loại có đóng góp tỷ lệ cao nhất trong vào tổng TEQ của các đồng loại độc PCDD/F. Đặc điểm này tương tự như đóng góp của các đồng loại vào tổng TEQ của dioxin/furan trong các công bố trước đây trong các nhà máy tái chế nhôm ở đồng bằng sông Hồng- Việt Nam và một số nước khác trên thế giới [40], [106], [107], [109], [110], [111]. Tiếp đó, đồng loại 1,2,3,7,8-PeCDD là đồng loại có mức đóng góp cao thứ hai vào tổng TEQ. Trong khi đó, 2,3,7,8-TCDD – đồng loại có hệ số độc tương đương (TEF) cao nhất lại chỉ chiếm tỷ lệ rất nhỏ, không đóng góp đáng kể vào tổng TEQ. Ngoài ra, một

số đồng loại tuy có hàm lượng nồng độ tương đối cao, nhưng do sở hữu hệ số TEF thấp (ví dụ như OCDD, OCDF), nên đóng góp vào tổng TEQ tỷ lệ rất nhỏ.



Chú thích: (TD = tro đáy; TB = tro bay)

Hình 3.10: Tỷ lệ (%) TEQ của PCDD/Fs trong mẫu tro bay và tro đáy

Tóm lại, mẫu tro bay và tro đáy thu thập tại ống khói của các lò tái chế nhôm có sự hiện diện của các đồng loại độc của dioxin/furan với tổng hàm lượng từ 45,8 ng/kg d.w đến 4522 ng/kg d.w. Cơ chế *de novo* là cơ chế hình thành chủ đạo dioxin/furan. 2,3,4,7,8-PeCDF là đồng loại đóng góp nhiều nhất vào tổng TEQ. Các đồng loại thế nhiều nguyên tử chlorine có tỷ lệ hàm lượng khối cao tuy nhiên đóng góp tổng TEQ tỷ lệ rất nhỏ.

Bảng 3.21: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu tro bay và tro đáy tại làng nghề tái chế nhôm

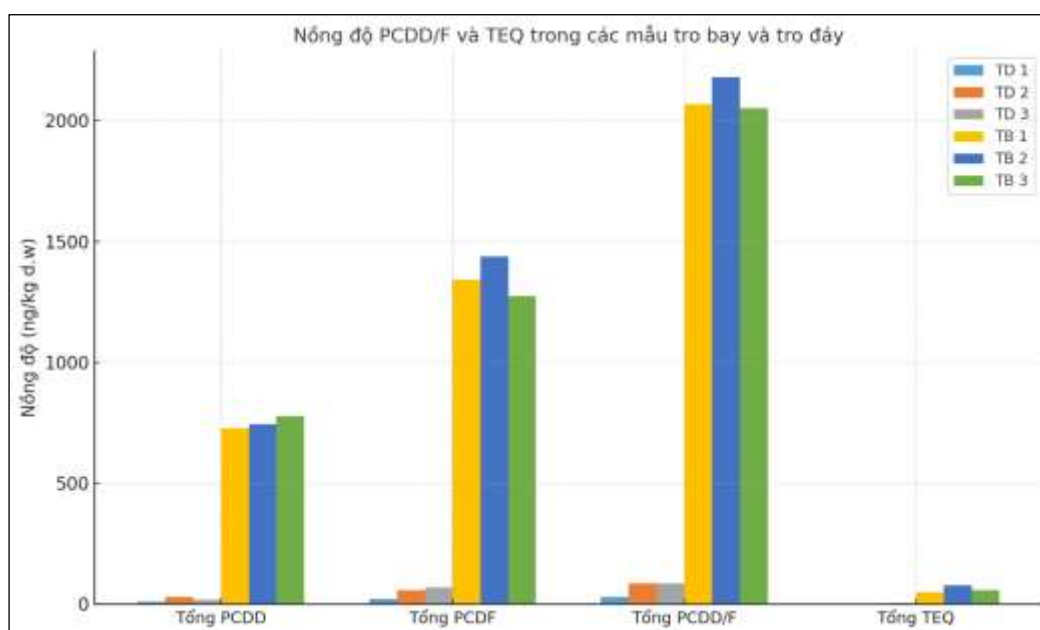
<i>Loại mẫu</i>	<i>Tro đáy</i>						<i>Tro bay</i>							
<i>Kí hiệu mẫu</i>	<i>1.TD 1</i>	<i>1.TD 2</i>	<i>1.TD 3</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>TB TD</i>	<i>KDB</i>	<i>1.TB 1</i>	<i>1.TB 2</i>	<i>1.TB 3</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>TB TB</i>	<i>KDB</i>
<i>Tên chất</i>	<i>ng/kg d.w</i>													
2,3,7,8-TCDD	0,134	0,538	0,916	0,134	0,916	0,529	0,130	3,78	27,6	19,2	16,9	3,78	27,6	4,03
1,2,3,7,8-PeCDD	4,03	11,0	10,1	4,03	11	8,39	1,26	76,9	175	131	128	76,9	175	16,4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,401	1,35	1,12	0,401	1,35	0,983	0,165	15,1	109	104	75,9	15,1	109	17,6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4,95	9,06	7,61	4,95	9,06	7,21	0,695	168	268	222	219	168	268	16,7
1,2,3,7,8,9-HxCDD	4,13	8,35	7,11	4,13	8,35	6,53	0,723	334	361	309	335	309	361	8,67
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,344	0,577	0,344	0,344	0,577	0,422	0,045	17,9	68,6	57,3	48	17,9	68,6	8,87
OCDD	0,368	0,649	0,798	0,368	0,798	0,605	0,073	19,7	54,8	51,9	42,1	19,7	54,8	6,49
2,3,7,8-TCDF	0,422	1,02	0,766	0,422	1,02	0,736	0,100	34,2	82,4	53,9	56,9	34,2	82,4	8,08
1,2,3,7,8-PeCDF	3,35	5,15	3,67	3,35	5,15	4,06	0,320	361	380	291,8	344	291,8	380	15,5
2,3,4,7,8-PeCDF	4,20	6,08	5,33	4,20	6,08	5,20	0,315	483	367	338,9	396	338,9	483	25,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,12	2,38	1,24	1,24	2,38	1,91	0,199	51,3	144	113	103	51,3	144	15,7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,84	3,62	5,02	1,84	5,02	3,49	0,531	384	282	331	332	282	384	17,0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,35	3,61	3,26	2,35	3,61	3,07	0,217	170	303	270	248	170	303	23,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	5,63	13,9	8,86	5,63	13,9	9,46	1,39	1320	959	659	979	659	1320	110
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,40	2,95	2,24	1,40	2,95	2,19	0,259	208	216	181	202	181	216	6,11
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	7,85	11,7	11,0	7,85	11,7	10,2	0,684	225	407	3878	339	225	3878	686
OCDF	2,35	9,88	10,8	2,35	10,8	7,66	1,55	702	962	1001	888	702	1001	54,2
Tổng PCDD	14,3	31,6	28,1	14,3	31,6	24,7	3,05	636	1063	894	864	636	1063	71,7
Tổng PCDF	31,5	60,3	52,2	31,5	60,3	47,9	4,95	3939	4102	3627	3890	3627	4102	80,5
Tổng DFs	45,8	91,9	80,2	45,8	91,9	72,7	7,99	4575	5166	4522	4754	4522	5166	119
Tổng TEQ	3,17	7,93	7,38	3,17	7,93	6,16	0,868	284	423	371	359	284	423	23,4

TD = Tro đáy; TB = Tro bay; TB TD = trung bình tro đáy; TB TB trung bình tro bay; KDB = Độ không đảm bảo đo

b, Làng nghề đúc đồng

Kết quả phân tích 17 đồng loại độc dioxin/furan của PCDD/F trong mẫu tro bay và tro đáy thu thập ở làng nghề đúc đồng được trình bày trong bảng 3.22. Mẫu tro đáy có tổng hàm lượng 17 đồng loại độc dao động từ 44,8 đến 164 ng/kg d.w, với giá trị trung bình là 101 ng/kg d.w. Tương ứng, tổng TEQ của dioxin/furan trong các mẫu tro đáy nằm trong khoảng từ 2,84 đến 6,08 ng TEQ/kg d.w, trung bình đạt 4,90 ng TEQ/kg d.w.

Trong khi đó, mẫu tro bay có tổng hàm lượng các đồng loại độc PCDD/Fs dao động từ 2008 đến 2131 ng/kg d.w (trung bình 2065 ng/kg d.w), cao hơn từ 300 đến 700 lần so với tro đáy. Tổng TEQ tương ứng nằm trong khoảng từ 47,7 đến 77,2 ng TEQ/kg d.w, với giá trị trung bình là 60,8 ng TEQ/kg d.w.



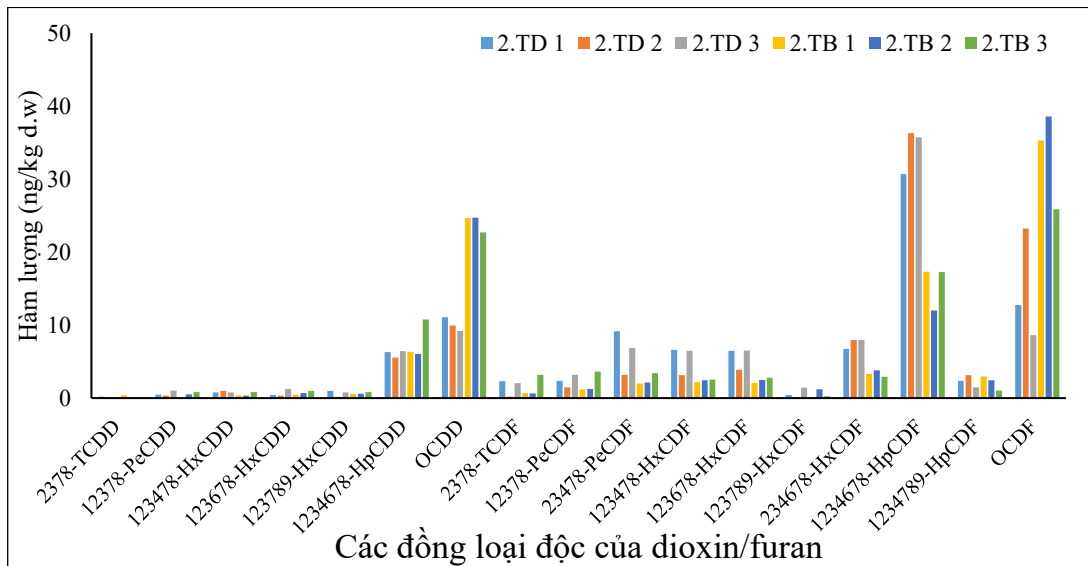
Hình 3.11: Phân bố dioxin và furan trong mẫu tro bay và tro đáy tại làng đúc đồng
TD = Tro đáy; TB = Tro bay; TB TD = trung bình tro đáy; TB TB trung bình tro bay

Hình 3.11 thể hiện tổng hàm lượng PCDD; PCDF, PCDD/F và tổng TEQ của dioxin/furan trong mẫu tro bay và tro đáy tại làng nghề đúc đồng. Hình vẽ cho thấy, PCDF là nhóm chất chiếm ưu thế trong tổng PCDD/F trong hai loại mẫu tro thu thập tại làng nghề này. Sự chiếm ưu thế của tổng PCDF được giải thích là do cơ chế *de novo* là cơ chế hình thành chủ đạo nguồn dioxin/furan trong tro bay và tro đáy tại lò đúc đồng trong làng này. Tương tự đặc điểm của dioxin/furan trong mẫu tro bay tại làng tái chế nhôm, cơ chế *de novo* là cơ chế tạo thành dioxin chủ đạo trong mẫu tro đáy.

Tổng TEQ của PCDD/Fs trong mẫu tro bay tại làng đúc đồng thấp hơn tổng TEQ trong mẫu tro bay tại lò luyện đồng ở Hàn Quốc (16818 ng TEQ/kg d.w), và lò

tái chế đồng tại Trung Quốc (29300 ng TEQ/kg d.w) [106], [107]. Nguyên nhân nằm ở sự khác nhau về công nghệ tái chế và kỹ thuật xử lý khí thải ở các lò đúc đồng ở làng nghề so với các lò tái chế ở Hàn Quốc và Trung Quốc.

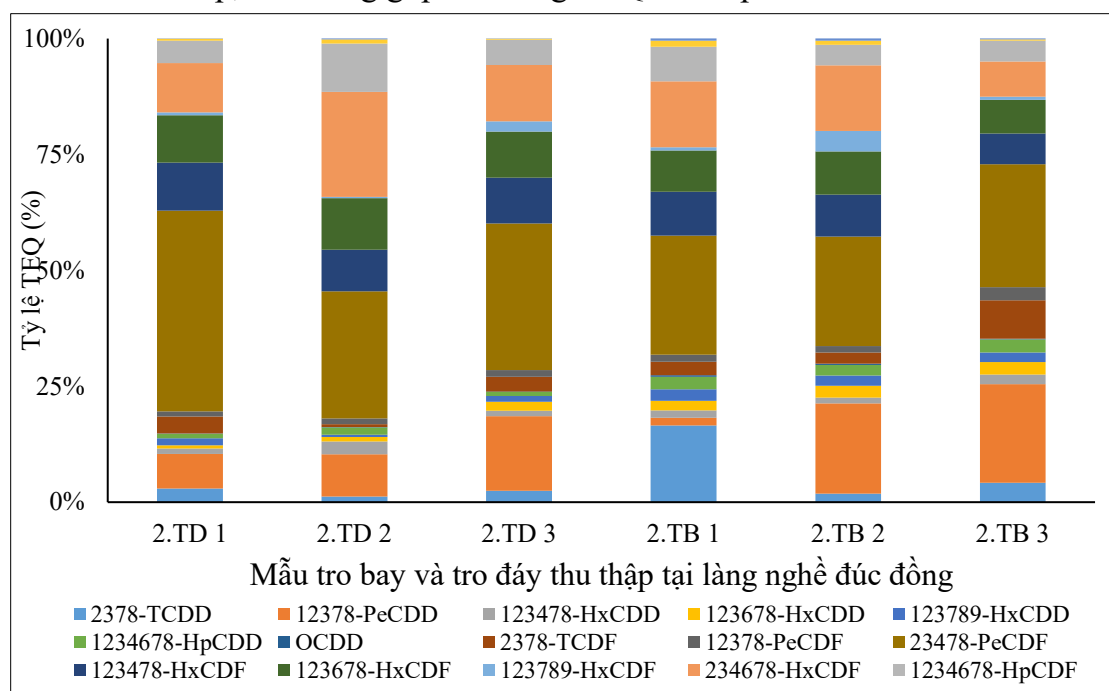
Hình 3.12 thể hiện tỷ lệ thành phần các đồng loại của 2,3,7,8 PCDD/Fs trong mẫu tro bay và tro đáy, tất cả các mẫu đều cho thấy xu hướng là có đồng loại thể nhiều nguyên tử chlorine như OctaChlorinated DibenzoFuran; 1,2,3,4,6,7,8-HeptaChlorinated DibenzoFuran, OctaChlorinated Dibenzo-*p*-Dioxin và 1,2,3,4,7,8-HeptaChlorinated Dibenzo-*p*-Dioxin có hàm lượng cao vượt trội các đồng loại độc còn lại. Các đồng loại có độ độc cao như 2,3,7,8-TCDD và 1,2,3,7,8-PeCDD có hàm lượng thấp so với các đồng loại khác. Các đồng loại có cùng số nguyên tử chlorine thì nhóm PCDF có hàm lượng cao hơn so với nhóm PCDD.



Hình 3.12: Tỷ lệ (%) hàm lượng PCDD/F trong mẫu tro tại làng đúc đồng
(TD = tro đáy; TB = tro bay)

Hình 3.13 thể hiện tỷ lệ đóng góp của các đồng loại độc dioxin/furan vào tổng TEQ trong mẫu tro bay và tro đáy tại làng nghề đúc đồng. Dựa trên hình 3.13, có thể thấy sự khác biệt khá rõ rệt về cấu trúc tỷ lệ đóng góp độc tính (TEQ) của các đồng loại PCDD/F trong tro bay và tro đáy tại làng nghề đúc đồng. Trong cả hai loại mẫu, 2,3,4,7,8-PeCDF là đồng loại chiếm tỷ lệ đóng góp cao nhất vào tổng TEQ, cho thấy đây là hợp chất đặc biệt đáng lưu ý về mặt độc tính sinh học. Đồng loại này có hệ số độc tương đương (TEF=0,3) cao nên mặc dù không có hàm lượng cao nhất nhưng lại đóng góp nhiều nhất vào tổng TEQ. Đóng góp tỷ lệ cao tiếp theo vào tổng TEQ là 1,2,3,7,8-PeCDD và 2,3,4,6,7,8-HxCDF, cũng là những đồng loại có độc tính và hàm lượng trung bình. Bên cạnh các đồng loại đóng góp tỷ lệ cao, hình 3.13 cũng cho thấy đồng loại 2,3,7,8-TCDD có mức đóng góp vào tổng TEQ là không đáng kể. 2,3,7,8-TCDD là đồng loại có độc tính cao tuy nhiên do trong các mẫu tro bay và tro đáy,

chất này có hàm lượng rất thấp. Trong khi đó, OCDF và OCDD là hai đồng loại có mức chlor hóa cao nhất và có hàm lượng lớn trong mẫu tro bay và tro đáy, nhưng lại có hệ số TEF thấp, nên đóng góp vào tổng TEQ rất thấp.



Hình 3.13: Tỷ lệ TEQ (%) các đồng loại độc PCDD/Fs trong mẫu tro bay và tro đáy

Như vậy, mẫu tro bay và tro đáy thu thập tại làng nghề đúc đồng ở tỉnh Bắc Ninh có trung bình tổng hàm lượng các đồng loại độc của dioxin/furan lần lượt là 2066 ng/kg d.w và 101 ng/kg d.w. Các đồng loại có nhiều nguyên tử chlorine là các đồng loại chiếm ưu thế về nồng độ, 2,3,4,7,8-PeCDF là đồng loại chiếm ưu thế về tổng TEQ.

Bảng 3.22: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu tro bay và tro đáy tại làng đúc đồng

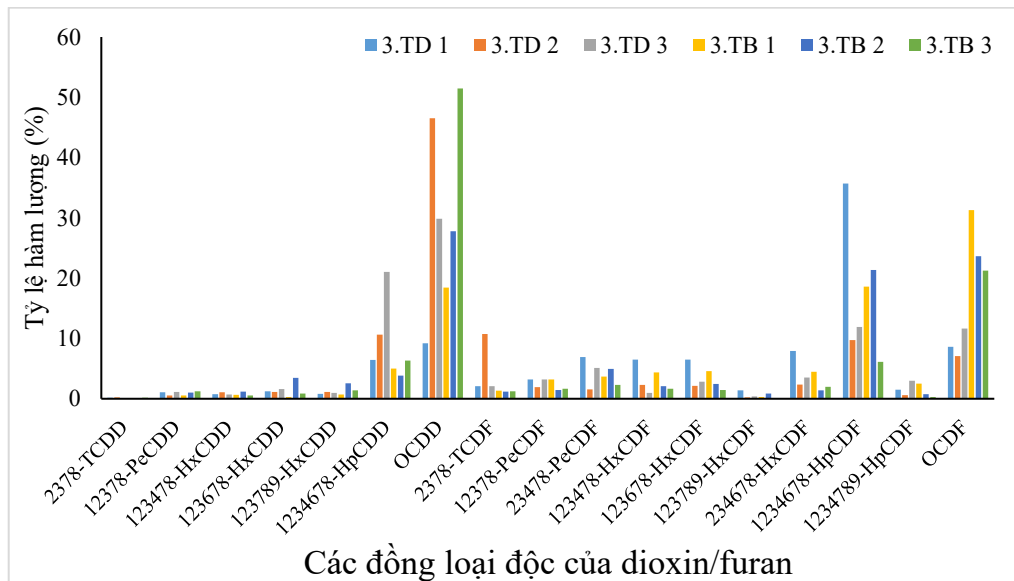
<i>Loại mẫu</i>	Mẫu tro đáy							Mẫu tro bay						
<i>Kí hiệu</i>	<i>2.TD₁</i>	<i>2.TD 2</i>	<i>2.TD 3</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>TB TD</i>	<i>KDB</i>	<i>2.TB 1</i>	<i>2.TB 2</i>	<i>2.TB 3</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>TB TB</i>	<i>KDB</i>
<i>Tên chất</i>	<i>ng/kg d.w</i>													
2,3,7,8-TCDD	0,084	0,071	0,148	0,071	0,148	0,101	0,014	7,91	1,06	3,23	1,06	7,91	4,07	1,17
1,2,3,7,8-PeCDD	0,211	0,525	0,982	0,211	0,982	0,573	0,129	0,768	11,2	16,4	0,768	16,4	9,46	2,65
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,340	1,60	0,710	0,340	1,60	0,883	0,216	7,61	7,16	16,1	7,16	16,1	10,3	1,68
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,190	0,551	1,17	0,190	1,17	0,638	0,165	9,93	14,8	20,3	9,93	20,3	15	1,73
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,437	0,253	0,739	0,253	0,739	0,476	0,082	11,8	12,6	16,2	11,8	16,2	13,5	0,781
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,82	9,14	5,97	2,82	9,14	5,98	1,05	130	129	216	129	216	159	16,6
OCDD	4,96	16,3	8,57	4,96	16,3	9,95	1,93	508	527	456	456	527	497	12,3
2,3,7,8-TCDF	1,04	0,356	1,92	0,356	1,92	1,1	0,261	13,8	13,9	64,2	13,8	64,2	30,6	9,69
1,2,3,7,8-PeCDF	1,05	2,39	2,97	1,05	2,97	2,14	0,328	24,4	26,9	72,9	24,4	72,9	41,4	9,10
2,3,4,7,8-PeCDF	4,10	5,26	6,41	4,10	6,41	5,26	0,385	40,8	45,2	68,2	40,8	68,2	51,4	4,90
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,95	5,19	6,02	2,95	6,02	4,72	0,529	45,0	51,9	50,9	45	51,9	49,3	1,24
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,91	6,40	6,06	2,91	6,40	5,12	0,641	42,8	53,3	56,2	42,8	56,2	50,8	2,35
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,182	0,136	1,32	0,136	1,32	0,546	0,224	3,01	25,6	5,29	3,01	25,6	11,3	4,15
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3,02	13,1	7,34	3,02	13,1	7,83	1,69	68,2	80,9	58,4	58,4	80,9	69,1	3,76
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	13,8	59,7	33,2	13,8	59,7	35,5	7,68	356	256	346	256	356	319	18,4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,05	5,18	1,38	1,05	5,18	2,53	0,765	60,9	52,0	20,9	20,9	60,9	44,6	7,00
OCDF	5,71	38,2	8,01	5,71	38,2	17,3	6,04	726	822	519	519	822	689	51,6
Tổng PCDD	9,03	28,5	18,3	9,03	28,5	18,6	3,25	676	702	745	676	745	708	11,6
Tổng PCDF	35,8	136	74,7	35,8	136	82,1	16,8	1382	1428	1263	1263	1428	1358	28,4
Tổng PCDD/Fs	44,8	164	92,9	44,8	164	101	20,0	2057	2131	2008	2008	2131	2066	20,6
Tổng TEQ	2,84	5,76	6,08	2,84	6,08	4,9	0,595	47,7	57,4	77,2	47,7	77,2	60,8	5,01

c, Làng nghề kim khí:

Hàm lượng 17 đồng loại độc, tổng hàm lượng PCDD và PCDF và tổng TEQ của các đồng loại độc dioxin/furan trong thành phần mẫu tro bay và tro đáy thu thập tại làng nghề kim khí dưới bảng 3.23. Kết quả cho thấy, mẫu tro bay và tro đáy có trung bình tổng hàm lượng 17 đồng loại độc của PCDD/Fs lần lượt là 3278 ng/kg d.w và 48,8 ng/kg d.w, tương đương với trung bình tổng độ độc là 125 và 2,59 ng TEQ/kg d.w. Tương tự như tại lò tái chế nhôm và đúc đồng, tổng hàm lượng dioxin/furan trong mẫu tro bay cao vượt trội mẫu tro đáy.

Tổng TEQ của PCDD/F trong mẫu tro đáy cao hơn so với tổng TEQ của PCDD/F trong mẫu tro đáy trong lò luyện thép tại miền Bắc Việt Nam [40]. Đối với mẫu tro bay, tổng TEQ của mẫu tro bay tại làng nghề kim khí thấp hơn mẫu tro bay trong nhà máy thép ở Việt Nam (4290 ng TEQ/kg d.w) [40]. Trong khi đó, tổng TEQ của PCDD/F trong mẫu tro bay tại làng nghề kim khí lại cao hơn so với tổng TEQ của dioxin/furan trong tro bay ở nhà máy thép tại Hàn Quốc (hàm lượng trung bình 0,641 ng TEQ/kg d.w) [107].

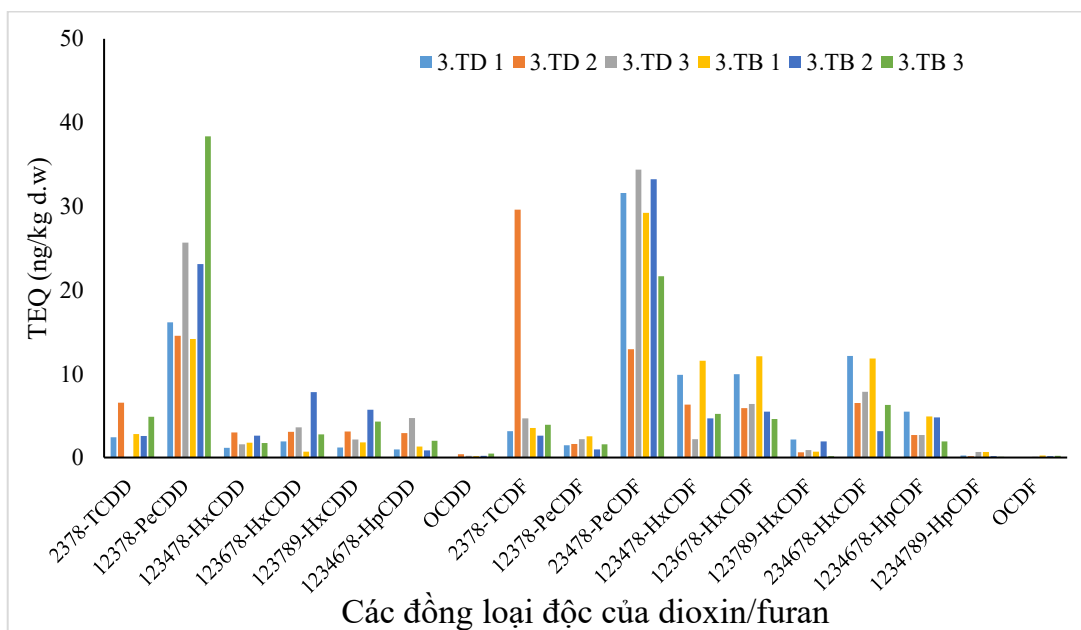
Kết quả tổng hàm lượng PCDD và PCDF trong mẫu tro bay và tro đáy (bảng 3.22) cho thấy, tổng hàm lượng PCDD nhỏ hơn tổng hàm lượng PCDF trong tất cả các mẫu tro bay và tro đáy thu thập tại các lò tái chế kim loại. Điều này được giải thích là do nguồn dioxin/furan trong tro bay và tro đáy ở đây chủ yếu được hình thành theo cơ chế *de novo*. Dấu hiệu này tương tự như nguồn dioxin/furan trong mẫu tro bay và tro đáy tại các lò tái chế nhôm và đúc đồng ở làng tái chế nhôm và đồng ở tỉnh Bắc Ninh được trình bày ở phần trên.



Hình 3.14: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu tro bay và tro đáy tại làng nghề kim khí
(TD = Tro đáy; TB = Tro bay)

Hình 3.14 cho thấy tỷ lệ (%) hàm lượng các đồng loại độc của dioxin/furan trong mẫu tro bay và tro đáy thu thập tại làng nghề kim khí. Hai loại mẫu đều có sự phân bố các đồng loại độc của PCDD/F tương tự nhau. Trong số 17 đồng loại độc trong mẫu tro tại làng nghề kim khí cho thấy OCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF và OCDF là các đồng loại chiếm tỷ lệ hàm lượng cao nhất, đây cũng là các đồng loại có mức độ chlor hóa cao. Điều này cũng nhìn thấy trong nguồn dioxin/furan trong mẫu tro bay và tro đáy thu thập tại làng nghề tái chế nhôm và làng nghề đúc đồng. Ở chiều ngược lại, 2,3,7,8-TCDD, chỉ xuất hiện với hàm lượng rất thấp.

Hình 3.15 thể hiện tỷ lệ đóng góp của các đồng loại độc vào tổng TEQ của dioxin/furan trong mẫu tro bay và tro đáy tại làng nghề kim khí. Kết quả cho thấy tỷ lệ (%) TEQ của đồng loại 2,3,4,7,8-PeCDF và 1,2,3,7,8-PeCDD trong mẫu tro bay và tro đáy là cao nhất, theo sau bởi các đồng loại 2,3,4,7,8-HxCDF và 1,2,3,6,7,8-HxCDF. Đặc điểm này tương tự như trong lò tái chế nhôm, lò đúc đồng, lò luyện thép trong các nghiên cứu về dioxin/furan trước đây ở Việt Nam và các nước khác trên thế giới [40], [109], [111], [112], [113], [114]. Ngoại trừ mẫu 2.TD 2, đồng loại 2,3,7,8-TCDF là chất đóng góp vượt trội vào tổng TEQ cùng với các đồng loại 1,2,3,7,8-PeCDD và 2,3,4,7,8-PeCDF.



Hình 3.15: Tổng TEQ của PCDD/F trong mẫu tro tại làng kim khí

Kết quả phân tích 17 đồng loại độc của dioxin/furan trong mẫu tro bay và tro đáy thu thập từ ba làng nghề gồm: tái chế nhôm, đúc đồng và nghề kim khí trên địa bàn tỉnh Bắc Ninh cho thấy một số đặc điểm đặc trưng về sự hiện diện và đặc tính của hợp chất dioxin/furan. Thứ nhất, tất cả các mẫu tro bay và tro đáy lấy tại ống khói từ các lò tái chế kim loại như đồng, nhôm đều phát hiện có chứa các hợp chất

dioxin/furan trong thành phần mẫu, với hàm lượng trong tro bay cao hơn đáng kể so với tro đáy. Thứ hai, thành phần các đồng loại của PCDD/F trong cả hai loại mẫu đều ghi nhận sự ưu thế về hàm lượng của các đồng loại chlor hóa cao như OCDD, OCDF và 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. Tuy nhiên, khi xét đến đóng góp vào độc tính tương đương (TEQ), 2,3,4,7,8-PeCDF lại là đồng loại chiếm tỷ lệ cao nhất, do có hệ số TEF tương đối lớn và thường hiện diện ở hàm lượng tương đối. Thứ ba, cơ chế hình thành *de novo* là cơ chế chủ đạo trong quá trình sinh dioxin/furan tại các lò luyện kim loại ở các làng nghề.

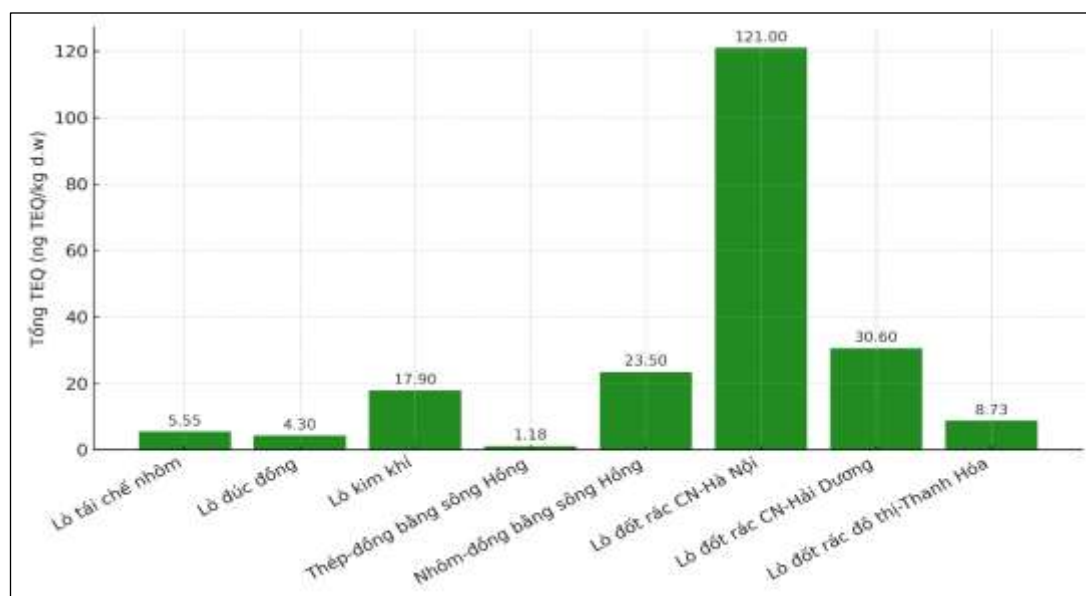
Bảng 3.23: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu tro bay và tro đáy tại làng nghề kim khí

<i>Loại mẫu</i>	Tro đáy							Tro bay						
<i>Kí hiệu mẫu</i>	<i>3.TD 1</i>	<i>3.TD 2</i>	<i>3.TD 3</i>	<i>TB TD</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>KDB</i>	<i>3.TB 1</i>	<i>3.TB 2</i>	<i>3.TB 3</i>	<i>TB TB</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>KDB</i>
<i>Tên chất</i>	<i>ng/kg d.w</i>													
2,3,7,8-TCDD	0,118	0,092	N,D	KPH	0,092	0,118	0,006	3,16	4,01	5,17	4,11	3,16	5,17	0,336
1,2,3,7,8-PeCDD	0,785	0,204	0,383	0,457	0,204	0,785	0,099	16,1	35,9	40,8	30,9	16,1	40,8	4,36
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,568	0,421	0,238	0,409	0,238	0,568	0,055	20	40,5	18,2	26,3	18,2	40,5	4,13
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,937	0,429	0,539	0,635	0,429	0,937	0,089	8,01	121,2	29,3	52,9	8,01	121,2	20,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,591	0,434	0,322	0,449	0,322	0,591	0,045	20,7	88,8	45,7	51,7	20,7	88,8	11,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4,78	4,11	7,05	5,31	4,11	7,05	0,514	150	134	212	165	134	212	13,7
OCDD	6,85	17,9	10	11,6	6,85	17,9	1,90	554	970	1719	1081	554	1719	197
2,3,7,8-TCDF	1,54	4,15	0,699	2,13	0,699	4,15	0,600	40,3	40,3	41,5	40,7	40,3	41,5	0,231
1,2,3,7,8-PeCDF	2,38	0,751	1,08	1,4	0,751	2,38	0,287	96,3	50,2	56,2	67,6	50,2	96,3	8,35
2,3,4,7,8-PeCDF	5,13	0,604	1,71	2,48	0,604	5,13	0,787	111	172	76,8	120	76,8	172	16,1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4,81	0,887	0,328	2,01	0,328	4,81	0,814	131	72,5	55,2	86,3	55,2	131	13,2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4,85	0,828	0,955	2,21	0,828	4,85	0,762	138	85,1	48,8	90,5	48,8	138	15,0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,06	0,088	0,134	0,426	0,088	1,06	0,183	7,81	29,8	1,72	13,1	1,72	29,8	4,92
1,2,3,7,8,9-HxCDF	5,91	0,912	1,17	2,67	0,912	5,91	0,938	134	48,9	66,7	83,3	48,9	134	15,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	26,6	3,76	3,99	11,4	3,76	26,6	4,37	558	746	205	503	205	746	91,6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,11	0,236	1,01	0,782	0,236	1,11	0,159	75,4	25,8	9,27	36,9	9,27	75,4	11,5
OCDF	6,41	2,73	3,91	4,35	2,73	6,41	0,626	939	825	710	824	710	939	38,2
Tổng PCDD	14,6	23,7	18,5	18,9	14,6	23,7	1,52	771	1395	2070	1412	771	2070	217
Tổng PCDF	59,7	14,9	15	29,9	14,9	59,7	8,61	2231	2096	1271	1866	1271	2231	173
Tổng PCDD/Fs	74,4	38,6	33,5	48,8	33,5	74,4	7,43	3002	3491	3341	3278	3002	3491	83,5
Tổng TEQ	4,86	1,40	1,49	2,59	1,40	4,86	0,657	114	155	106	125	106	155	8,76

TD = Tro đáy; TB = Tro bay; TB TD = trung bình tro đáy; TB TB = trung bình tro bay, KDB = độ không đảm bảo đo

Hình 3.16 thể hiện tổng độ TEQ của 17 đồng loại PCDD/Fs trong mẫu tro đáy của một số lò đốt khác nhau tại đồng bằng sông Hồng, Bắc Ninh, Hà Nội, Hải Dương và Thanh Hóa theo công bố của Văn phòng ban chỉ đạo 33 thuộc, Bộ Tài nguyên và Môi trường (2014) và tác giả Phạm Thị Ngọc Mai và cộng sự (2019) [4], [40]. Khi so sánh tổng TEQ (ng TEQ/kg d.w) của dioxin/furan giữa ba loại hình tái chế kim loại điển hình, bao gồm tái chế nhôm, đúc đồng và gia công kim khí, có thể thấy sự khác biệt về mức độ phát thải dioxin/furan. Cụ thể, mẫu tro đáy thu thập tại làng nghề kim khí có tổng TEQ cao nhất, đạt 17,9 ng TEQ/kg d.w. Mẫu tro đáy tại làng nghề tái chế nhôm có tổng TEQ ở mức 5,55 ng TEQ/kg d.w, thấp hơn đáng kể so với gia công kim khí. Cuối cùng, tro đáy tại làng nghề đúc đồng cho kết quả tổng TEQ thấp nhất trong nhóm, với giá trị 4,30 ng TEQ/kg d.w.

Khi so sánh với các loại hình xử lý chất thải bao gồm các lò đốt rác công nghiệp và đô thị, có thể thấy ba loại hình tái chế kim loại này đều có mức tổng TEQ thấp hơn đáng kể. Cụ thể, tổng TEQ của dioxin/furan trong tro đáy tại một số lò đốt rác thải rắn công nghiệp có thể trong khoảng từ 30,6 ng TEQ/kg d.w tới 121 ng TEQ/kg d.w, cao hơn so với giá trị TEQ của dioxin trong mẫu tro đáy lấy tại lò tái chế kim loại trong nghiên cứu này [4]. Đối với lò đốt rác đô thị tại Thanh Hóa, mẫu tro đáy ở đây có tổng TEQ thấp hơn so với tro đáy ở làng nghề kim khí tuy nhiên cao hơn tro đáy ở hai làng nghề còn lại. Mẫu tro đáy ở cả ba làng nghề có tổng TEQ thấp hơn mẫu tro đáy ở lò tái chế nhôm ở đồng bằng sông Hồng. Như vậy, là tổng TEQ của dioxin/furan trong tro đáy tại các làng nghề thấp hơn so với lò đốt rác công nghiệp tại Hà Nội và lò tái chế nhôm ở đồng bằng sông Hồng.



Hình 3.16: Tổng TEQ của PCDD/F trong mẫu tro đáy ở một số loại lò đốt

Tro bay, với đặc điểm là các hạt mịn có kích thước siêu nhỏ, có diện tích bề mặt riêng lớn, đóng vai trò là một trong những pha hấp phụ chính của các hợp chất hữu cơ như PCDD/F. Nhờ cấu tạo đặc thù này, các phân tử dioxin/furan dễ dàng bị kết dính trên bề mặt hạt tro bay thông qua cơ chế hấp phụ vật lý đặc thù. Điều này khiến tro bay trở thành một trong những thành phần chất thải rắn có hàm lượng dioxin/furan trên đó và sau đó phát tán ra môi trường nếu không có biện pháp xử lý hoặc quản lý đúng cách [103].

Trung bình tổng độ độc tương đương của PCDD/Fs trong mẫu tro bay thu thập tại lò tái chế nhôm (359 ng TEQ/kg d.w), lò đúc đồng (60,8 ng TEQ/kg d.w) và lò luyện kim tại làng nghề kim khí (125 ng TEQ/kg d.w) ở tỉnh Bắc Ninh đều nằm dưới ngưỡng giới hạn cho phép của dioxin/furan đối với chất thải nguy hại quy định trong QCVN 07:2009/BTNMT và thấp hơn so với tổng TEQ của dioxin/furan trong mẫu tro bay tại nhà máy sản xuất thép (873-2930 ng TEQ/kg d.w) và tái chế nhôm ở đồng bằng sông Hồng (1740 ng TEQ/kg d.w) theo công bố của tác giả Phạm Thị Ngọc Mai và cộng sự (2019) [40].

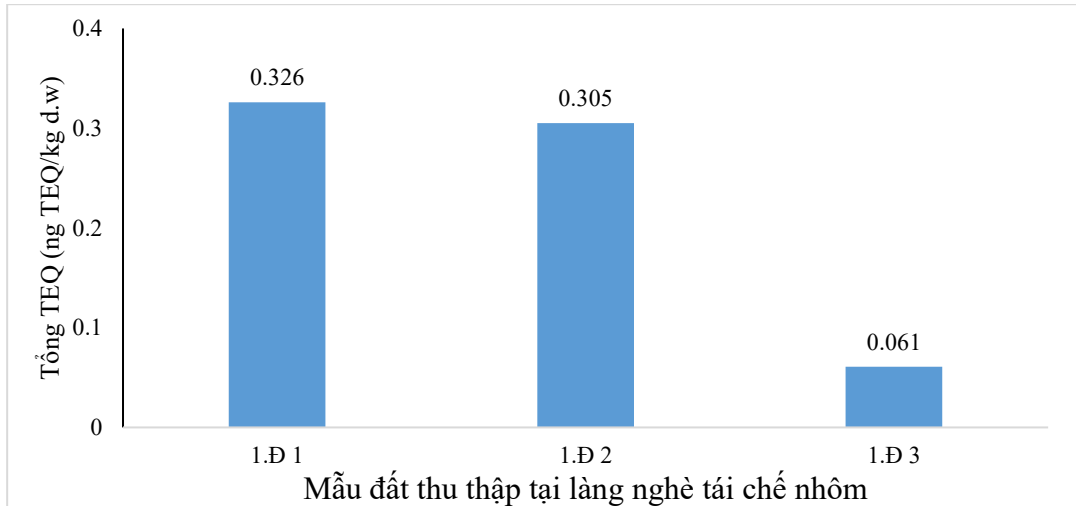
3.5.3. Mẫu đất

Môi trường đất xung quanh các nhà máy, lò đốt rác và các cơ sở mà quá trình sản xuất có khả năng phát thải dioxin/furan luôn tiềm ẩn nguy cơ ô nhiễm cao hợp chất nguy hiểm này. Dioxin/furan được hình thành trong quá trình đốt cháy không hoàn toàn có thể phát tán vào không khí, sau đó lắng đọng xuống đất thông qua cả lắng đọng khô (bụi mang dioxin/furan rơi trực tiếp xuống bề mặt đất) và lắng đọng ướt (dioxin/furan theo nước mưa, sương lắng xuống bề mặt đất). Bên cạnh đó, nước thải hoặc chất thải từ cơ sở sản xuất có chứa dioxin cũng có thể xâm nhập trực tiếp vào đất. Trong nghiên cứu này mẫu đất thu thập tại các làng nghề tái chế kim loại được tiến hành phân tích 17 đồng loại 2,3,7,8-PCDD/Fs theo quy trình tóm tắt trong phần 3.4.1. Kết quả phân tích mẫu đất tại các làng nghề như sau:

a, Làng tái chế nhôm:

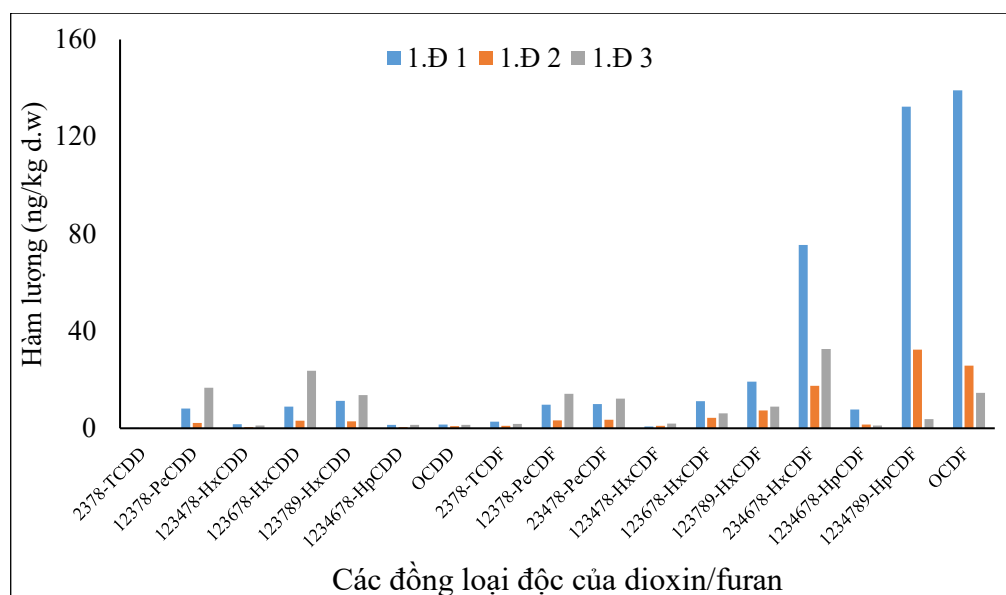
Kết quả phân tích 17 đồng loại độc PCDD/Fs trong các mẫu đất thu thập tại làng tái chế nhôm được trình bày trong bảng 3.24. Cụ thể, tổng hàm lượng PCDD/Fs trong ba vị trí lấy mẫu — bao gồm khu vực trong làng, ngoài cụm công nghiệp và ngoài ruộng — lần lượt là 441 ng/kg d.w, 107 ng/kg d.w và 155 ng/kg d.w. Tương ứng với các giá trị này, tổng độ độc tính tương đương (TEQ) đo được là 10,9 ng TEQ/kg d.w, 3,01 ng TEQ/kg d.w và 12,0 ng TEQ/kg d.w. Mẫu đất trong làng (1.D 1) và mẫu đất trên ruộng (1.D 3) cao hơn mẫu đất ngoài cụm công nghiệp, như vậy là mẫu đất trong làng nghề và ở ruộng gần làng nghề bị nhiễm dioxin/furan cao hơn so với mẫu

ở xa làng nghề (mẫu ở cụm công nghiệp – 1.Đ 2). Hình 3.17 thể hiện tổng độ độc tương đương trong mẫu đất lấy tại các làng nghề tái chế kim loại, trong đó tổng độ độc tương đương của PCDD/Fs trong mẫu đất tại làng nghề tái chế nhôm đều thấp hơn so với ngưỡng cho phép của QCVN 45:2012/BTNMT về ngưỡng giới hạn cho phép của dioxin/furan trong một số loại đất đối với đất sử dụng vào mục đích trồng cây hàng năm (40 ng TEQ/kg d.w) và đất ở nông thôn (120 ng TEQ/kg d.w).



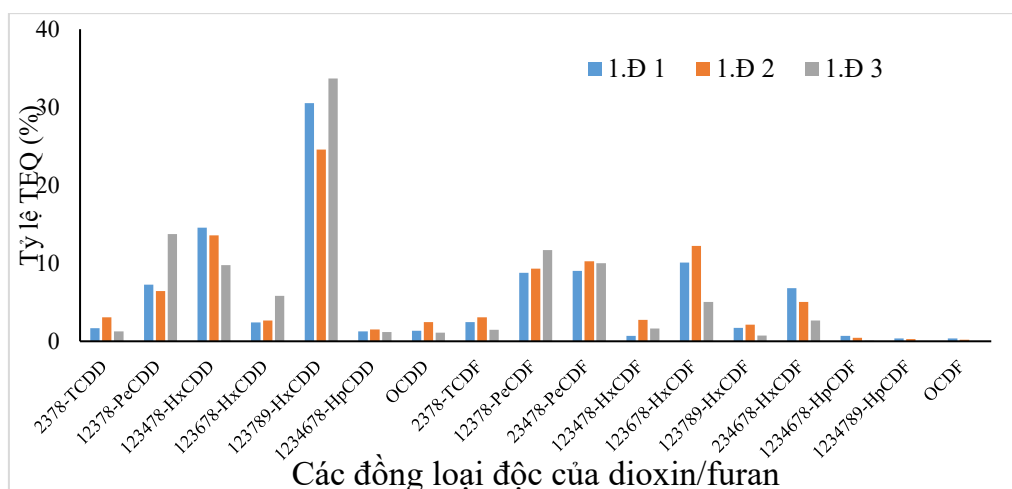
Hình 3.17: Trung bình TEQ của mẫu đất tại làng nghề tái chế nhôm

Thành phần các đồng loại PCDD/F trong mẫu đất tại làng tái chế nhôm được trình bày trong hình 3.18 cho thấy sự khác biệt đáng kể giữa các vị trí lấy mẫu, phản ánh đặc điểm cơ chế lắng đọng dioxin/furan từ không khí xuống môi trường đất theo các cơ chế khác nhau. Cụ thể, trong mẫu đất lấy tại khu vực bên trong làng (1.Đ 1) và tại cụm công nghiệp (2.Đ 2), các đồng loại có mức độ clo hóa cao như OCDD, OCDF và 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF chiếm tỷ lệ vượt trội, cho thấy sự chi phối của cơ chế lắng đọng khô từ không khí — quá trình thường làm tích tụ các đồng loại Hepta- và Octa-CDD/Fs. Ngược lại, mẫu đất tại khu vực ruộng (2.Đ 3) lại thể hiện sự hiện diện ưu thế của các đồng loại có mức độ clo hóa thấp hơn, bao gồm 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,7,8-TCDF và 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, đặc trưng cho cơ chế lắng đọng ướt. Những đặc điểm này hoàn toàn phù hợp với nhận định từ nghiên cứu của Lohmann và cộng sự (1998), trong đó chỉ ra rằng lắng đọng khô có xu hướng tích tụ các hợp chất dioxin có trọng lượng phân tử cao hơn (Hepta- và Octa-CDD/Fs), trong khi lắng đọng ướt ưu tiên lắng đọng các hợp chất nhẹ hơn [115].



Hình 3.18: Tỷ lệ (%) hàm lượng PCDD/F trong mẫu đất tại làng tái chế nhôm

Hình 3.19 thể hiện tỷ lệ đóng góp của từng đồng loại trong nhóm 17 hợp chất PCDD/Fs vào tổng độc tính tương đương (TEQ) của các mẫu đất thu thập tại làng nghề tái chế nhôm. Kết quả phân tích cho thấy 1,2,3,7,8,9-HxCDD là đồng loại chiếm tỷ lệ đóng góp lớn nhất vào tổng TEQ trong tất cả các mẫu đất, khẳng định vai trò chi phối của hợp chất này trong việc xác định độc tính tổng thể. Đồng loại 1,2,3,7,8-PeCDD, thuộc nhóm dioxin có hệ số TEF cao, cũng thể hiện mức đóng góp đáng kể, đứng thứ hai về tỷ lệ TEQ. Một số đồng loại furan khác như 1,2,3,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF và 2,3,4,6,7,8-HxCDF đóng góp ở mức trung bình, cho thấy phổ phân bố TEQ tương đối đa dạng giữa các mẫu. 2,3,7,8-TCDD là đồng loại có hệ số TEF cao nhất, hàm lượng của hợp chất này trong các mẫu đất lại thấp, dẫn đến tỷ lệ đóng góp vào tổng TEQ không đáng kể. Mặt khác, các đồng loại có mức độ chlor hóa cao như OCDD và OCDF dù thường chiếm tỷ lệ hàm lượng cao trong tổng PCDD/F nhưng lại có đóng góp thấp nhất vào tổng TEQ, do hệ số TEF rất thấp.



Hình 3.19: Tỷ lệ (%) TEQ của PCDD/F trong mẫu đất tại làng tái chế nhôm

Thành phần hàm lượng các đồng loại độc PCDD/F trong mẫu đất thu thập tại làng tái chế nhôm (Hình 3.18) cho thấy sự chiếm ưu thế rõ rệt của các đồng loại có mức độ clo hóa cao như OCDD, OCDF và 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. Xu hướng phân bố này tương đồng với thành phần đồng loại ghi nhận trong mẫu tro bay và tro đáy tại cùng khu vực làng nghề tái chế nhôm, phản ánh tương đồng về đặc điểm dioxin/furan tại nguồn và trong môi trường xung quanh. Ngoài ra, đặc điểm này cũng được ghi nhận trong khí thải, tro bay và tro đáy của các lò nấu chảy nhôm khác tại khu vực đồng bằng sông Hồng-Việt Nam cũng như tại các cơ sở tái chế nhôm ở các tỉnh Shandong và Hebei, Trung Quốc [40], [41].

Về tổng TEQ, các đồng loại đóng góp chủ yếu trong cả mẫu đất, tro bay và tro đáy tại làng tái chế nhôm là 2,3,4,7,8-PeCDF và 1,2,3,7,8-PeCDD. Đây là hai đồng loại có hệ số độc tính cao (TEF lần lượt là 0,3 và 1,0). Xu hướng phân bố của các đồng loại tương tự cũng được ghi nhận trong khí thải và tro bay từ các nhà máy tái chế nhôm tại Trung Quốc và Đài Loan, cho thấy tính phổ quát của hai đồng loại này như những thành phần độc tính chiếm ưu thế trong tổng TEQ của PCDD/F tại các cơ sở làm nghề tái chế kim loại màu [106], [108], [116], [117]. Điều này cho thấy có sự tương đồng về thành phần các đồng loại của 17 đồng loại 2,3,7,8-dioxin/furan trong đất tại làng nghề tái chế nhôm và dioxin trong mẫu tro bay và tro đáy ở làng nghề này.

Bảng 3.24: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu đất tại làng tái chế nhôm

<i>Tên chất</i>	<i>1.Đ 1</i>	<i>1.Đ 2</i>	<i>1.Đ 3</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>TB</i>	<i>KDB</i>
	<i>ng/kg d.w</i>						
2,3,7,8-TCDD	0,187	0,107	0,153	0,107	0,187	0,147	0,013
1,2,3,7,8-PeCDD	1,62	0,474	1,19	0,474	1,62	1,40	0,193
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,41	0,534	1,46	0,534	1,46	1,13	0,174
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,51	0,855	1,37	0,855	1,51	1,25	0,115
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,73	1,07	1,79	1,07	2,73	1,86	0,277
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	19,2	7,37	8,92	7,37	19,2	11,8	2,14
OCDD	132	32,3	3,76	3,76	132	56,1	22,4
2,3,7,8-TCDF	8,07	2,24	16,7	2,24	16,7	9,02	2,43
1,2,3,7,8-PeCDF	8,93	3,08	23,6	3,08	23,6	11,9	3,52
2,3,4,7,8-PeCDF	11,3	2,86	13,7	2,86	13,6	9,27	1,90
1,2,3,4,7,8-HxCDF	9,76	3,25	14,2	3,25	14,2	9,08	1,84
1,2,3,6,7,8-HxCDF	10,0	3,57	12,2	3,57	12,2	8,58	1,49
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,753	0,959	1,97	0,75	1,97	1,23	0,22
1,2,3,7,8,9-HxCDF	11,2	4,26	6,15	4,26	11,2	7,2	1,20
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	75,4	17,5	32,6	17,5	75,4	41,9	10,0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	7,69	1,59	1,1	1,1	7,69	3,46	1,22
OCDF	139	25,8	14,5	14,5	139	59,8	23,0
Tổng PCDD	159	42,7	18,6	18,6	159	73,4	25,0
Tổng PCDF	282	65,1	137	65,1	282	161	36,8
Tổng DF	441	107	155	107	441	234	60,2
Tổng TEQ	10,9	3,01	12,0	3,01	12,0	8,64	1,63

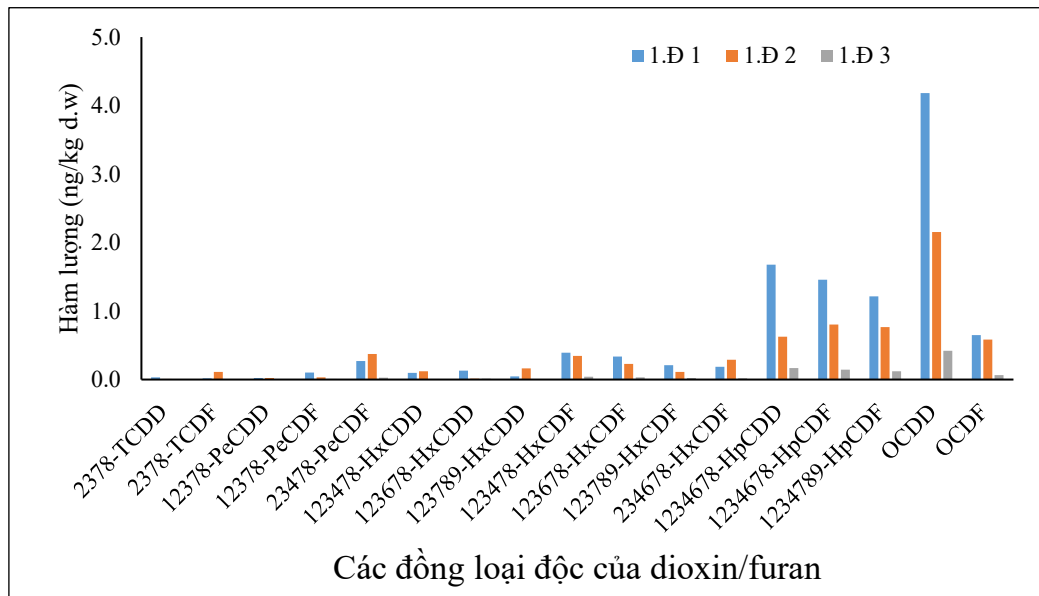
Đ = đất; TB= trung bình, Min = giá trị nhỏ nhất; Max = giá trị lớn nhất;

KDB = độ không đảm bảo đo

b, Làng nghề đúc đồng

Nhiều nghiên cứu về dioxin/furan ở nước ta và trên thế giới đã xác định rằng các lò luyện đồng là một trong những nguồn phát thải đáng lưu ý dioxin/furan ra môi trường xung quanh. Quá trình luyện đồng diễn ra ở nhiệt độ cao, kết hợp với sự có mặt của hợp chất hữu cơ, chlor và xúc tác kim loại (như đồng, sắt), là điều kiện thuận lợi tạo thành dioxin/furan [95], [106], [107], [114], [118]. Tại làng đúc đồng, đồng phế liệu được thu mua và nấu chảy trong các lò luyện. Kết quả nghiên cứu tiến hành

phân tích ba mẫu đất thu thập tại các vị trí trong làng, ngoài ruộng trồng cây hoa màu và ruộng lúa thể hiện trong bảng 3.25. Kết quả hàm lượng tổng 17 đồng loại độc của dioxin trong ba mẫu đất 1.Đ 1; 1.Đ 2 và 1.Đ 3 lần lượt là 11,0; 6,75 và 2,20 ng/kg d.w tương ứng với giá trị TEQ lần lượt là 0,326; 0,305 và 0,061 ng TEQ/kg d.w. Kết quả phân tích cho thấy, giá trị tổng TEQ của PCDD/Fs trong 03 mẫu đất bao gồm: mẫu 2.Đ 1 lấy trong làng và mẫu 2.Đ 2 lấy đất trồng màu cao hơn so với mẫu lấy ngoài ruộng lúa 2.Đ 3 đều thấp hơn ngưỡng giá trị giới hạn cho phép của QCVN 45: 2012/BTNMT về ngưỡng giới hạn cho phép của dioxin trong một số loại đất đối với đất trồng cây hàng năm (ngưỡng giới hạn cho phép là 40 ng TEQ/kg d.w).

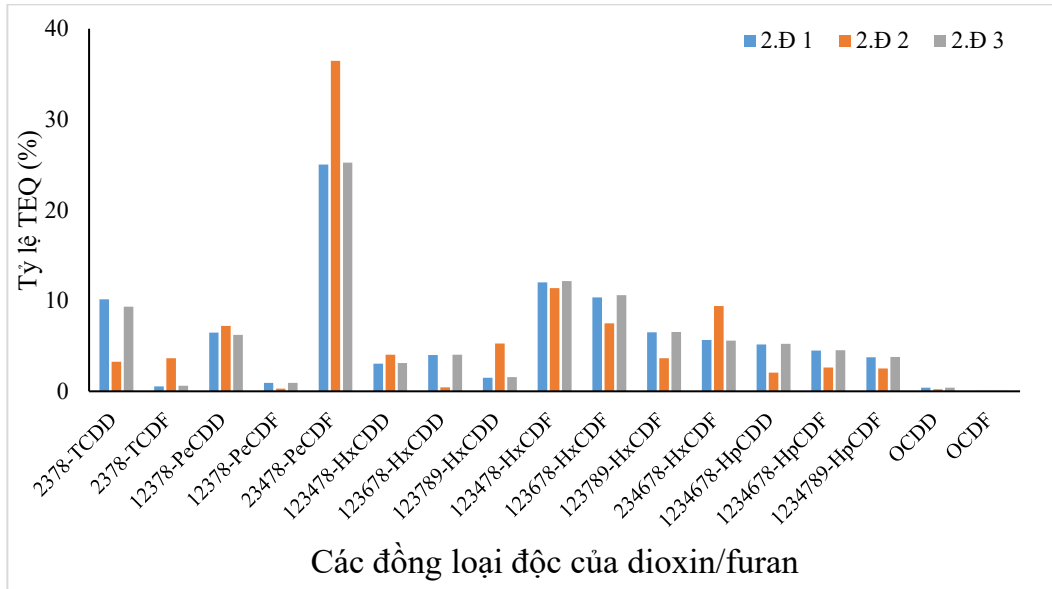


Hình 3.20: Hàm lượng của PCDD/F trong mẫu đất tại làng nghề đúc đồng

Hàm lượng các đồng loại độc của PCDD/F trong mẫu đất thu thập tại làng nghề đúc đồng được trình bày tại hình 3.20. Kết quả cho thấy, OCDD là đồng loại chiếm tỷ lệ cao nhất trong tổng hàm lượng của các đồng loại độc PCDD/F. Tiếp theo đó là các đồng loại 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF và OCDF, đều là các đồng loại có 7 hoặc 8 nguyên tử clo trong phân tử điều này phản ánh xu hướng tích lũy của các hợp chất có mức độ chlor hóa cao trong môi trường đất tại khu vực này. Ngược lại, các đồng loại có mức độ chlor hóa thấp hơn, đặc biệt là những đồng loại chứa 4 nguyên tử clo (như TCDD hoặc TCDF), chỉ chiếm một tỷ lệ rất nhỏ, cho thấy mức độ hình thành hoặc tích tụ của các đồng loại này trong môi trường đất là không đáng kể.

Hình 3.21 thể hiện sự đóng góp vào tổng độc tính tương đương (TEQ) của các đồng loại PCDD/Fs. Theo đó, 2,3,4,7,8-PeCDF là đồng loại đóng góp lớn nhất vào tổng TEQ, do đồng loại này có hàm lượng tương đối cao, đồng thời hệ số TEF của hợp chất này khá cao. Các đồng loại 1,2,3,4,7,8-HxCDF và 1,2,3,6,7,8-HxCDF cũng

có mức đóng góp TEQ tương đối lớn. Đáng chú ý, mặc dù có hàm lượng thấp nhưng hợp chất 2,3,7,8-TCDD – đồng loại độc nhất với hệ số TEF bằng 1 – vẫn đóng góp đáng kể vào TEQ tổng do mức độ độc tính cao. Kết quả này chỉ ra rằng, không chỉ nồng độ, mà đặc tính độc học riêng biệt của từng đồng loại cũng đóng vai trò quan trọng sự đóng góp vào độc tính tổng thể của các mẫu đất tại làng nghề đúc đồng.



Hình 3.21: Tỷ lệ (%)TEQ của PCDD/F trong mẫu đất ở làng nghề đúc đồng

Bảng 3.25: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu đất tại làng nghề đúc đồng

<i>Tên chất</i>	<i>2.Đ 1</i>	<i>2.Đ 2</i>	<i>2.Đ 3</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>TB</i>	<i>KDB</i>
	<i>ng/kg d.w</i>						
2,3,7,8-TCDD	0,033	0,010	0,003	0,003	0,033	0,016	0,005
1,2,3,7,8-PeCDD	0,021	0,022	0,002	0,002	0,022	0,015	0,004
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,099	0,123	0,010	0,010	0,123	0,077	0,020
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,130	0,013	0,013	0,013	0,13	0,052	0,023
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,048	0,161	0,005	0,005	0,161	0,072	0,027
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,68	0,627	0,168	0,168	1,68	0,825	0,258
OCDD	4,18	2,15	0,418	0,418	4,18	2,252	0,628
2,3,7,8-TCDF	0,017	0,111	0,002	0,002	0,111	0,043	0,020
1,2,3,7,8-PeCDF	0,100	0,031	0,010	0,010	0,100	0,047	0,016
2,3,4,7,8-PeCDF	0,271	0,371	0,027	0,027	0,371	0,223	0,059
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,391	0,347	0,039	0,039	0,391	0,259	0,064
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,337	0,229	0,034	0,034	0,337	0,200	0,051
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,211	0,111	0,021	0,021	0,211	0,114	0,032
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,184	0,287	0,018	0,018	0,287	0,163	0,045
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,46	0,805	0,146	0,146	1,46	0,802	0,219
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,22	0,766	0,122	0,122	1,22	0,701	0,184
OCDF	0,647	0,585	0,065	0,065	0,647	0,432	0,107
Tổng PCDD	6,19	3,11	0,619	0,619	6,19	3,31	0,930
Tổng PCDF	4,83	3,64	0,484	0,484	4,83	2,99	0,749
Tổng DF	11,0	6,75	2,20	2,20	11,0	6,66	1,47
Tổng TEQ	0,326	0,305	0,061	0,061	0,326	0,23	0,049

Đ = đất; *TB* = trung bình, *Min* = giá trị nhỏ nhất; *Max* = giá trị lớn nhất;

KDB = Độ không đảm bảo đo

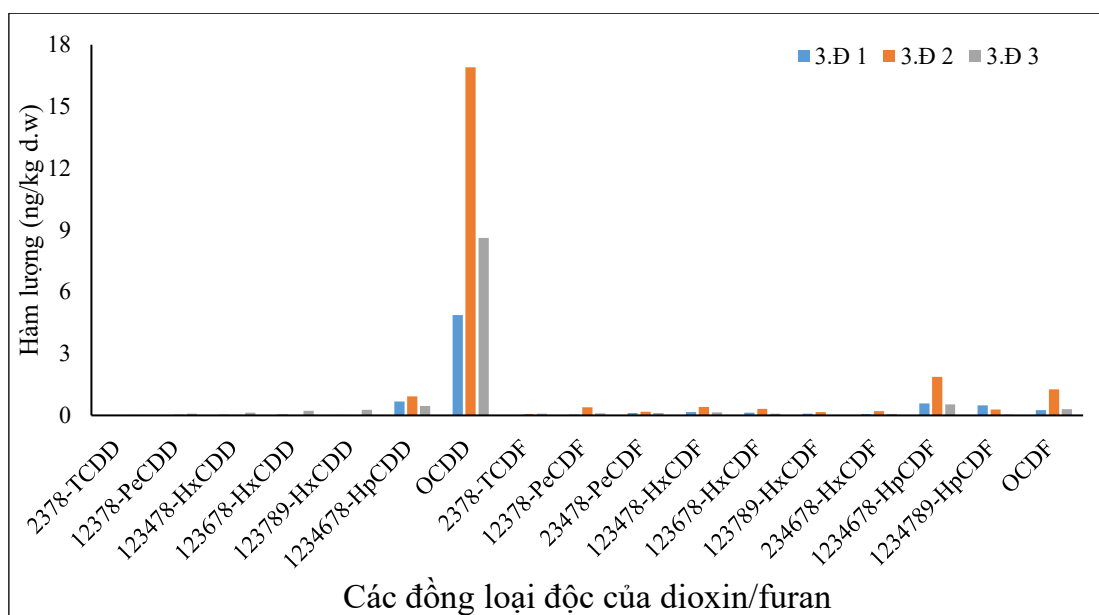
Tổng độ độc tương đương (TEQ) trong mẫu đất tại làng nghề đúc đồng thấp hơn đáng kể so với các nghiên cứu tương tự tại các khu vực có hoạt động luyện kim. Cụ thể, hàm lượng TEQ trung bình trong mẫu đất tại đây thấp hơn khoảng 26 lần so với mẫu đất xung quanh nhà máy luyện đồng tại Iran (6,8 ng TEQ/kg chất khô), và thấp hơn khoảng 32 lần so với mẫu đất tại khu vực luyện kim ở Shandong, Trung Quốc (18,3 ng TEQ/kg chất khô) [114]. Điều này cho thấy, mặc dù tồn tại hoạt động làng nghề thủ công nhưng mức độ phát thải dioxin/furan vào môi trường đất tại làng

nghe vẫn ở mức thấp hơn rõ rệt so với một số cơ sở công nghiệp luyện kim ở nước ngoài.

c, Làng nghề kim khí

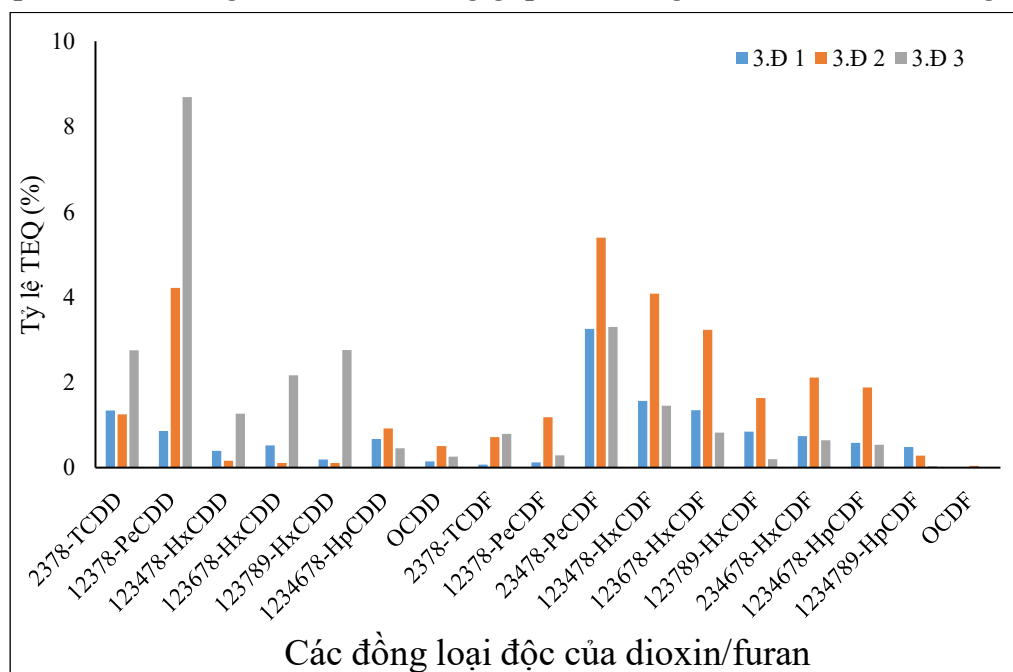
Ngành công nghiệp khai thác, chế tạo sắt thép là ngành công nghiệp đóng vai trò vô cùng quan trọng của đất nước, song song với đó, quá trình sản xuất sắt thép cũng đồng thời phát thải ra dioxin, một chất hữu cơ độc hại và bền vững vô cùng nguy hiểm cho con người và hệ sinh vật [113], [119]. Thông qua các hiện tượng thời tiết, dioxin/furan sẽ lắng đọng, tích lũy xuống môi trường đất xung quanh khu vực các lò luyện thép [113]. Trong nghiên cứu này, 03 mẫu đất tại làng nghề được thu thập để phân tích dioxin. Vị trí lấy mẫu thể hiện trên hình 3.3. Bảng 3.26 thể hiện nồng độ của PCDD/Fs trong mẫu đất tại làng nghề kim khí. Phân tích mẫu đất tại làng nghề kim khí cho kết quả tổng hàm lượng PCDD/F trong khoảng từ 7,61 đến 23,1 ng/kg d.w, tương đương giá trị TEQ trong khoảng từ 0,027 đến 0,131 ngTEQ/kg d.w. Giá trị TEQ của mẫu đất tại đây thấp hơn rất nhiều so với ngưỡng cho phép của QCVN 45: 2012/BTNMT về ngưỡng cho phép của dioxin trong một số loại đất, áp dụng với đất trồng cây hàng năm (40 ng TEQ/kg d.w).

Hình 3.22 thể hiện hàm lượng của các đồng loại độc của dioxin/furan của dioxin trong mẫu đất thu thập tại làng nghề kim khí. Đặc điểm nổi bật của PCDD/F trong mẫu đất tại đây là tỷ lệ đồng loại OCDD chiếm tỷ lệ rất cao trong tổng số 17 đồng loại thế chlor vị trí 2,3,7,8 của PCDD/F (Hình 3.22). Các đồng loại thế nhiều chlor khác như OCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF và 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD đóng góp tỷ lệ tiếp theo tuy nhiên vẫn thấp hơn rất nhiều so với OCDD. 2,3,7,8-TCDD đồng loại có hệ số độc cao nhất trong số 17 đồng loại độc của PCDD/F và các đồng loại khác đóng góp tỷ lệ hàm lượng rất nhỏ.



Hình 3.22: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu đất làng nghề kim khí

Hình 3.23 thể hiện đóng góp vào tổng TEQ của 17 đồng loại độc của dioxin/furan trong mẫu đất ở làng nghề kim khí. Trong tổng TEQ, 02 mẫu đất 3.D 1 và số 3.D 2 thì đồng loại 1,2,3,7,8-PeCDF đóng góp tỷ lệ lớn nhất, những đồng loại khác đóng góp tỷ lệ nhỏ. Mặt khác, đóng góp cho tổng TEQ của dioxin/furan trong mẫu đất số 3.D 3 thì đồng loại 1,2,3,7,8-PeCDD đóng góp tỷ lệ cao. Các đồng loại khác như 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF và 2,3,7,8-TCDD có tỷ lệ đóng góp cao tiếp theo, các đồng loại còn lại đóng góp rất ít tổng TEQ của dioxin trong mẫu.



Hình 3.23: Tỷ lệ (%) TEQ của PCDD/F trong mẫu đất tại làng nghề kim khí

Bảng 3.26: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu đất tại làng nghề kim khí

<i>Tên chất</i>	<i>3.Đ 1</i>	<i>3.Đ 2</i>	<i>3.Đ 3</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>TB</i>	<i>KDB</i>
	<i>ng/kg d.w</i>						
2,3,7,8-TCDD	0,013	0,012	0,028	0,012	0,028	0,018	0,003
1,2,3,7,8-PeCDD	0,009	0,042	0,087	0,009	0,087	0,046	0,013
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,04	0,016	0,126	0,016	0,126	0,06	0,019
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,052	0,011	0,217	0,011	0,217	0,093	0,036
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,019	0,011	0,276	0,011	0,276	0,102	0,050
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,672	0,917	0,455	0,455	0,917	0,681	0,077
OCDD	4,87	16,9	8,62	4,87	16,9	10,1	2,05
2,3,7,8-TCDF	0,007	0,072	0,079	0,007	0,079	0,053	0,013
1,2,3,7,8-PeCDF	0,04	0,394	0,096	0,04	0,394	0,177	0,063
2,3,4,7,8-PeCDF	0,108	0,18	0,11	0,108	0,18	0,133	0,014
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,156	0,408	0,145	0,145	0,408	0,236	0,050
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,135	0,323	0,082	0,082	0,323	0,180	0,042
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,084	0,163	0,02	0,02	0,163	0,089	0,024
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,074	0,212	0,064	0,064	0,212	0,116	0,028
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,582	1,9	0,536	0,536	1,880	0,999	0,254
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,486	0,281	0,031	0,031	0,486	0,266	0,076
OCDF	0,259	1,26	0,304	0,259	1,26	0,608	0,188
Tổng PCDD	5,68	17,9	9,81	5,68	17,9	11,1	2,07
Tổng PCDF	1,93	5,17	1,47	1,47	5,73	2,86	0,672
Tổng DFs	7,61	23,1	11,3	7,61	23,1	13,9	2,70
Tổng TEQ	0,131	0,027	0,042	0,027	0,131	0,067	0,019

Đ = đất làng nghề tái chế nhôm; *TB*= trung bình, *Min* = giá trị nhỏ nhất;

Max = giá trị lớn nhất, *KDB*= độ không đảm bảo đo

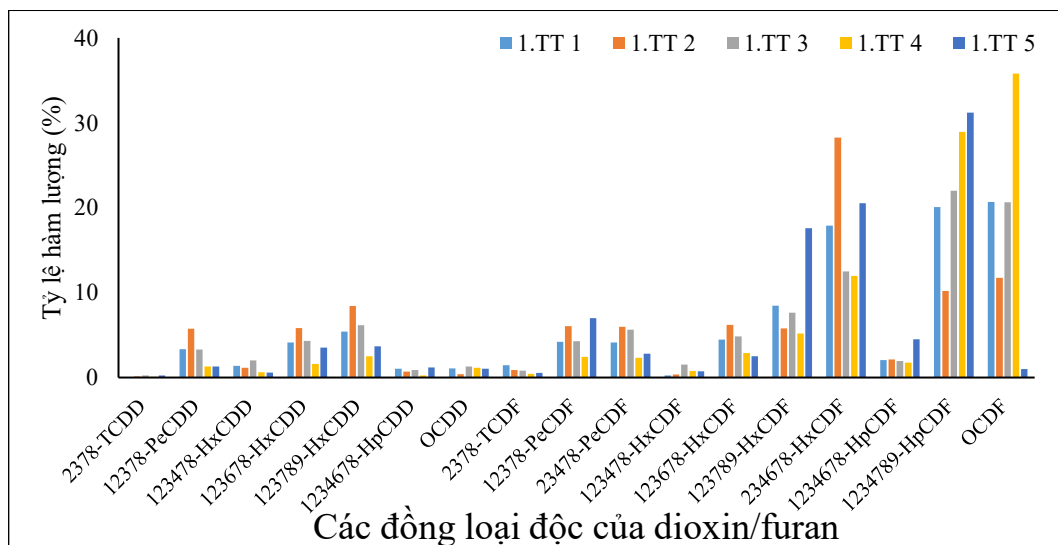
3.5.4. Mẫu trầm tích

Trầm tích là môi trường tiếp nhận các chất ô nhiễm do hoạt động của con người thải ra. Chất ô nhiễm có thể hiện diện trong trầm tích bằng các con đường khác nhau như thông qua nước thải chứa chất ô nhiễm và lắng đọng xuống trầm tích, sự rửa trôi trên bề mặt như vùng đất, nhà máy ô nhiễm, mưa gió lũ lụt sẽ mang theo chất ô nhiễm xuống lưu vực và từ sự lắng đọng các chất ô nhiễm từ không khí [115], [120]. Dioxin/furan với đặc tính ít tan trong nước, bền vững trong môi trường, khi được hình thành trong hoạt động sản xuất của con người, thông qua các hiện tượng thời tiết sẽ

tích lũy trong môi trường trầm tích. So với đất bề mặt, trầm tích không chỉ tiếp nhận nguồn ô nhiễm lắng đọng trực tiếp từ không khí, trầm tích còn tiếp nhận nguồn ô nhiễm từ nguồn nước thải trên phạm vi rộng hơn đổ dồn về các lưu vực thông qua dòng nước, kênh mương dẫn nước thải nên mức độ tích lũy ô nhiễm cũng cao hơn.

a) Mẫu trầm tích tại làng nghề tái chế nhôm

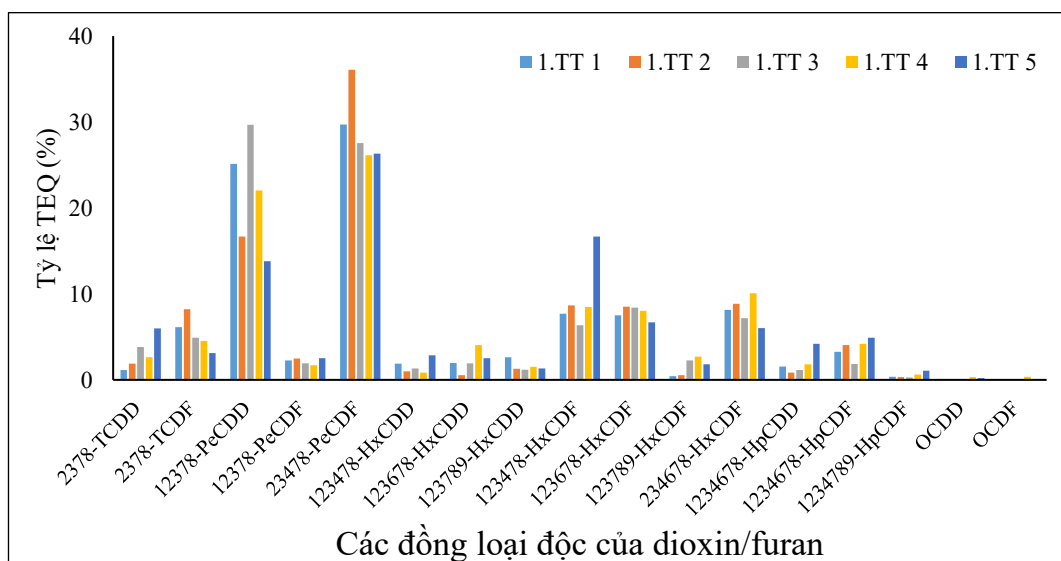
Mẫu trầm tích được thu thập trên điểm đầu nối mương dẫn nước thải, trên ao chứa nước thải, nằm trong khu tập trung chất thải sau sản xuất của làng, trong ao tại bãi tập trung chất thải và trên mương dẫn nước gần cụm công nghiệp. Vị trí lấy mẫu cụ thể các mẫu được biểu diễn bằng hình ảnh trên hình 3.1. Kết quả hàm lượng của các đồng loại độc của dioxin/furan trong mẫu trầm tích tại làng nghề tái chế nhôm thể hiện dưới bảng 3.27. Trong đó, mẫu trầm tích tại mương dẫn nước trong cụm công nghiệp là mẫu có hàm lượng thấp nhất (Tổng hàm lượng = 4,43 ng/kg d.w, tương đương tổng độ độc 0,02 ng TEQ/kg d.w). Các mẫu trầm tích thu thập trên mương dẫn nước trong làng và trên ao chứa nước thải chung của làng có hàm lượng từ 243 ng/kg d.w đến 676 ng/kg d.w, tương đương tổng TEQ từ 16,7 - 23 ng TEQ/kg d.w. Như vậy, trầm tích trong làng tái chế nhôm có hàm lượng PCDD/Fs cao gấp từ 55 đến 153 lần mẫu trầm tích ngoài cụm công nghiệp. Kết quả tổng TEQ của mẫu trầm tích tại đây cho thấy, 4/5 mẫu có kết quả thấp hơn ngưỡng cho phép của QCVN 43:2017/BTNMT về chất lượng trầm tích (giới hạn cho phép 21,5 ng TEQ/kg d.w). Mẫu trầm tích 1.TT 3 thu thập trên ao chứa nước thải là có tổng TEQ cao hơn giới hạn cho phép của QCVN 43:2017/BTNMT, tuy nhiên không đáng kể. Nhìn chung giá trị TEQ của dioxin/furan trong hầu hết mẫu trầm tích trong làng đều nằm dưới ngưỡng giới hạn cho phép của QCVN 43:2017/BTNMT, ngoại trừ mẫu trầm tích ngoài cụm công nghiệp.



Hình 3.24: Tỷ lệ (%) hàm lượng dioxin/furan trong trầm tích tại làng tái chế nhôm

Tỷ lệ hàm lượng các đồng loại độc của PCDD/F trong mẫu trầm tích ở làng nghề tái chế nhôm ở tỉnh Bắc Ninh thể hiện dưới hình 3.24. Về tỷ lệ hàm lượng các đồng loại đóng góp vào tổng hàm lượng PCDD/Fs, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF và 2,3,4,6,7,8-HxCDF là 03 đồng loại có tỷ lệ hàm lượng cao nhất trong các mẫu trầm tích trong làng nghề (1.TT 1, 1.TT 2, 1.TT 3 và 1.TT 4), còn mẫu trầm tích 1.TT 5 lấy ngoài cụm công nghiệp thì 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF và 1,2,3,7,8,9-HxCDF là 03 đồng loại có tỷ lệ đóng góp vào tổng hàm lượng cao nhất. Như vậy, mẫu trầm tích trong làng nghề và mẫu trầm tích ngoài cụm công nghiệp có sự khác biệt về tỷ lệ của các đồng loại khác nhau trong 17 đồng loại độc. Qua đây, có thể thấy hoạt động làng có sự phát thải dioxin/furan có tỷ lệ các đồng loại khác với cụm công nghiệp.

Về thành phần các đồng loại của dioxin/furan trong mẫu trầm tích khi so sánh với mẫu tro bay và tro đáy tại ống khói và mẫu đất tại khu vực trong làng. Trong mẫu tro bay và tro đáy tại lò tái chế nhôm, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF và OCDD là ba đồng loại có tỷ lệ cao nhất; trong khi đó mẫu trầm tích có sự phân biệt rõ ràng nhất giữa mẫu trong làng và cụm công nghiệp là tỷ lệ đóng góp cao của 2,3,4,6,7,8-HxCDF, OCDF và 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, trong khi mẫu còn lại thu thập tại ruộng lại cho thấy sự vượt trội của những đồng loại sau 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 2,3,4,6,7,8-PeCDF và 1,2,3,7,8,8-HxCDF. Như vậy, thành phần các đồng loại độc của dioxin/furan trong mẫu trầm tích thu thập tại làng nghề tái chế nhôm không thể hiện sự tương đồng với nhau và với thành phần các đồng loại độc trong mẫu tro bay và tro đáy.



Hình 3.25: Tỷ lệ (%) TEQ của PCDD/F trong trầm tích tại làng nghề tái chế nhôm

Hình 3.25 thể hiện sự đóng góp của các đồng loại vào tổng độ độc TEQ của dioxin/furan trong mẫu trầm tích thu thập tại làng nghề tái chế nhôm. Kết quả phân

tích cho thấy 2,3,4,7,8-PeCDF và 1,2,3,7,8-PeCDD là hai đồng loại có sự đóng góp lớn nhất vào tổng TEQ của PCDD/F trong các mẫu trầm tích nghiên cứu phân tích. Đáng chú ý, 2,3,4,7,8-PeCDF là hợp chất chiếm tỷ lệ TEQ lớn nhất không chỉ trong mẫu đất, mà còn trong cả mẫu tro bay và tro đáy thu thập từ các lò đốt tại làng nghề tái chế nhôm và các làng nghề khác trong nghiên cứu này. Trong khi đó, các đồng loại thế nhiều chlor đóng góp nhiều về hàm lượng cao, nhưng lại đóng góp rất thấp vào tổng TEQ. Đồng loại 2,3,7,8-TCDD – có giá trị TEF cao nhất nhưng có hàm lượng rất nhỏ nên mức đóng góp TEQ rất thấp trong toàn bộ các mẫu trầm tích, đất và tro tại làng nghề tái chế nhôm. Đặc điểm này cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa nguồn ô nhiễm tại làng nghề tái chế nhôm và nguồn dioxin/furan tại các điểm nóng ô nhiễm chất độc da cam do chiến tranh, khu vực sân bay Biên Hòa, theo công bố trước đây của tác giả Nguyễn Văn Thường và cộng sự 2015 [47].

Tóm lại, mẫu trầm tích thu thập trên các ao, hồ kênh mương ở khu vực làng nghề tái chế nhôm có tổng giá trị TEQ hầu hết thấp hơn ngưỡng quy định về ngưỡng giới hạn cho phép của QCVN 43:2017/BTNMT về chất lượng trầm tích. Các đồng loại thế nhiều chlor nhóm furan là các đồng loại chiếm ưu thế về hàm lượng và 2,3,7,8-PeCDF là đồng loại chiếm ưu thế về TEQ.

Bảng 3.27. Hàm lượng PCDD/F trong mẫu trầm tích ở làng nghề tái chế nhôm

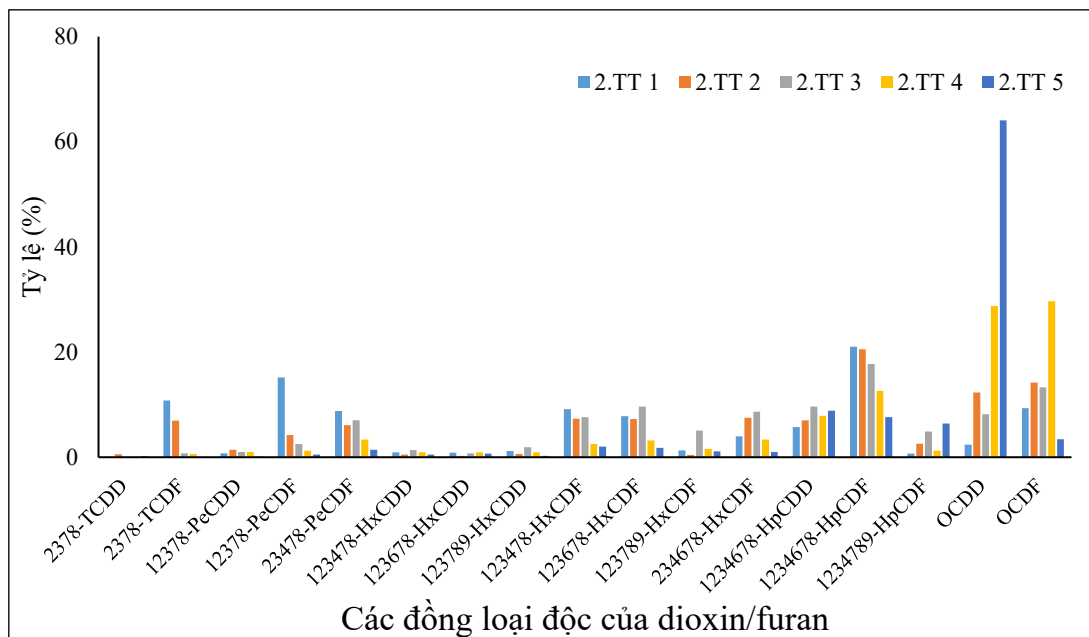
<i>Tên chất</i>	<i>1.TT 1</i>	<i>1.TT 2</i>	<i>1.TT 3</i>	<i>1.TT 4</i>	<i>1.TT 5</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>TB TT</i>	<i>KDB</i>
	<i>ng/kg d.w</i>								
2,3,7,8-TCDD	0,217	0,321	0,88	0,513	0,016	0,016	0,88	0,389	0,066
1,2,3,7,8-PeCDD	4,76	2,84	6,82	4,27	0,037	0,037	6,82	3,75	0,503
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3,54	1,69	3,02	1,66	0,076	0,076	3,54	1,99	0,271
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3,73	0,948	4,39	7,8	0,067	0,067	7,8	3,39	0,613
1,2,3,7,8,9-HxCDD	4,99	2,19	2,7	2,93	0,036	0,036	5	2,57	0,355
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	29,3	14,1	26	35,1	1,12	1,12	35,1	21,14	2,71
OCDD	69,5	24,8	75	196	1,99	2	196	73,4	15,0
2,3,7,8-TCDF	11,6	13,9	11,3	8,76	0,083	0,083	13,9	9,14	1,07
1,2,3,7,8-PeCDF	14,3	14,2	14,7	10,9	0,226	0,226	14,7	10,9	1,23
2,3,4,7,8-PeCDF	18,8	20,5	21,1	16,9	0,235	0,235	21,1	15,5	1,74
1,2,3,4,7,8-HxCDF	14,6	14,8	14,6	16,4	0,446	0,446	16,4	12,2	1,32
1,2,3,6,7,8-HxCDF	14,2	14,5	19,3	15,6	0,179	0,179	19,3	12,8	1,46
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,815	0,912	5,19	5,26	0,048	0,048	5,26	2,45	0,51
1,2,3,7,8,9-HxCDF	15,4	15,1	16,5	19,5	0,161	0,161	19,5	13,4	1,51
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	61,9	68,8	42,7	81	1,31	1,31	81	51,2	6,22
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	7,12	5,23	6,62	11,8	0,287	0,287	11,8	6,22	0,826
OCDF	71,5	28,5	70,4	242	0,065	0,065	242	82,5	18,8
Tổng PCDD	116	46,8	119	248	3,35	3,35	119	107	18,6
Tổng PCDF	230	197	223	428	3,04	3,04	231	216	30,1
Tổng DFs	346	244	342	676	6,39	6,4	676	323	48,2
Tổng TEQ	18,7	16,7	23	19,4	0,02	0,02	23	15,6	1,80

TT = Trầm tích; Min = Giá trị nhỏ nhất; Max = Giá trị lớn nhất; TB = Giá trị trung bình, KDB = Độ không đảm bảo đo

b) Mẫu trầm tích tại làng nghề đúc đồng

Tại làng đúc đồng mỹ nghệ ở tỉnh Bắc Ninh trong nghiên cứu này, đồng phế liệu được thu mua, loại bỏ một phần tạp chất rồi nấu chảy trong các lò nung trước khi đổ vào các khuôn đúc các sản phẩm đồng mỹ nghệ. Để đánh giá mức độ và đặc điểm dioxin/furan trong trầm tích tại đây, 03 mẫu trầm tích được thu thập trên kênh dẫn nước chảy xuyên qua làng đúc đồng và 02 mẫu trên ao chứa nước, nơi chứa nước thải, nước mưa từ trong làng đổ vào. Kết quả phân tích PCDD/F trong mẫu trầm tích lấy tại làng đúc đồng thể hiện dưới bảng 3.28. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng PCDD/F trong tất cả các mẫu trầm tích nằm trong khoảng 8,34 – 98,6 ng/kg d.w, làm lượng trung bình là 41,29 ng/kg d.w. Mẫu trầm tích 1.TT 2 thu thập trên vị trí giữa kênh dẫn nước giữa làng có tổng hàm lượng PCDD/F cao nhất (98,6 ng/kg d.w). Mẫu 1.TT 3 lấy trên ao số 1 có tổng hàm lượng PCDD/F thấp nhất (8,34 ng/kg d.w). Mẫu trầm tích trên kênh (2.TT 1; 2.TT 2 và 2.TT 5) có tổng hàm lượng dioxin/furan cao hơn so với mẫu trầm tích tại ao trong làng (2.TT 3 và 2.TT 4).

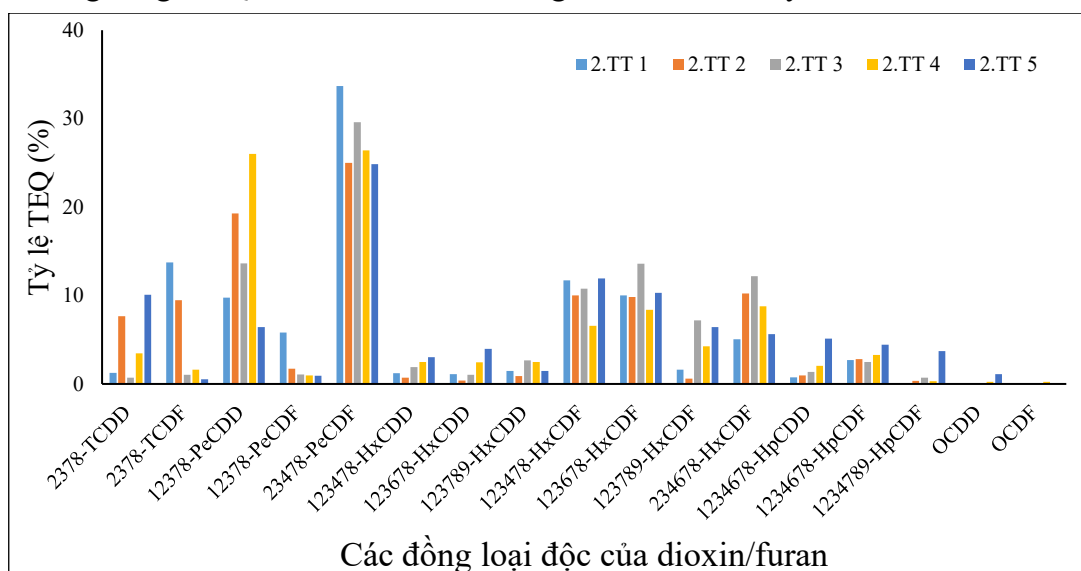
Hình 3.26 thể hiện thành phần của 17 đồng loại độc của PCDD/F trong mẫu trầm tích thu thập tại làng nghề đúc đồng ở tỉnh Bắc Ninh. Trong đó, OCDD; OCDF và 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF là ba đồng loại đóng góp nhiều nhất vào tổng hàm lượng các đồng loại độc của dioxin/furan trong trầm tích tại đây. Mẫu trầm tích 2.TT 5 có tỷ lệ hàm lượng đồng loại OCDD đóng góp vào tổng hàm lượng PCDD/F rất cao (Hình 3.26), đặc điểm này xuất hiện trong thành phần dioxin/furan trong trầm tích bị tích tụ theo con đường sự lắng đọng từ không khí [115], [120], [121].



Hình 3.26: Tỷ lệ (%) hàm lượng PCDD/F trong mẫu trầm tích tại làng đúc đồng

Về TEQ của PCDD/Fs trong mẫu trầm tích tại làng nghề đúc đồng thể hiện trong bảng 3.17 cho thấy, giá trị này nằm trong khoảng từ 0,319 ng TEQ/kg d.w đến 6,99 ng TEQ/kg d.w. Tổng TEQ trong tất cả các mẫu trầm tích tại làng nghề đều thấp hơn ngưỡng giới hạn cho phép của QCVN 43: 2017/BTNMT về chất lượng trầm tích (21,5 ng TEQ/kg d.w).

Hình 3.27 thể hiện sự đóng góp của các đồng loại trong tổng độ độc tương của PCDD/Fs trong mẫu trầm tích tại làng đúc đồng. Tương tự như trầm tích tại làng tái chế nhôm, 2,3,4,7,8-PeCDF và 1,2,3,7,8-PeCDD là 02 đồng loại đóng góp nhiều nhất vào tổng tổng độ độc tương của dioxin/furan trong mẫu trầm tích tại làng nghề đúc đồng ở tỉnh Bắc Ninh. Tiếp đến là đóng góp của đồng loại nhóm hexa-furans. Các đồng loại thế 7 và 8 nguyên tử clo đóng góp không đáng kể vào TEQ do hệ số độc thấp mặc dù nồng độ khối lớn. Hợp chất độc nhất 2,3,7,8-TCDD đóng góp tỷ lệ nhỏ vào trong tổng TEQ của dioxin/furan trong trầm tích tại đây.



Hình 3.27: Tỷ lệ (%) TEQ của PCDD/F trong trầm tích tại làng đúc đồng

Bảng 3.28: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu trầm tích ở làng nghề đúc đồng

<i>Tên chất</i>	<i>2.TT 1</i>	<i>2.TT 2</i>	<i>2.TT 3</i>	<i>2.TT 4</i>	<i>2.TT 5</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>TB</i>	<i>KDB</i>
	<i>ng/kg d.w</i>								
2,3,7,8-TCDD	0,251	0,049	0,011	0,033	0,027	0,011	0,251	0,074	0,020
1,2,3,7,8-PeCDD	0,632	0,954	0,083	0,021	0,226	0,021	0,954	0,383	0,080
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,227	1,33	0,079	0,099	0,088	0,079	1,33	0,365	0,109
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,126	0,736	0,078	0,130	0,414	0,078	0,736	0,297	0,056
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,292	1,87	0,079	0,048	0,155	0,048	1,87	0,489	0,156
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3,13	9,49	0,655	1,68	1,86	0,655	9,49	3,36	0,707
OCDD	5,51	8,07	2,40	12,2	10,4	2,40	12,2	7,72	0,778
2,3,7,8-TCDF	3,11	0,721	0,052	0,017	0,464	0,017	3,11	0,87	0,257
1,2,3,7,8-PeCDF	1,89	2,48	0,103	0,100	0,58	0,100	2,48	1,03	0,218
2,3,4,7,8-PeCDF	2,73	6,90	0,281	0,271	0,895	0,271	6,90	2,22	0,561
1,2,3,4,7,8-HxCDF	3,28	7,53	0,21	0,391	0,87	0,21	7,53	2,46	0,618
1,2,3,6,7,8-HxCDF	3,23	9,49	0,267	0,337	0,826	0,267	9,49	2,83	0,783
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,203	5,02	0,136	0,211	0,279	0,136	5,02	1,17	0,431
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3,36	8,51	0,28	0,184	1,04	0,184	8,51	2,67	0,701
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	9,17	17,5	1,05	1,46	4,29	1,05	17,5	6,69	1,37
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,16	4,84	0,101	1,22	0,627	0,101	4,84	1,59	0,375
OCDF	6,35	13,1	2,48	0,647	12,8	0,647	13,1	7,08	1,15
Tổng PCDD	10,2	22,5	3,38	14,2	13,1	3,38	22,5	12,7	1,38
Tổng PCDF	34,5	76,1	4,96	4,83	22,7	4,83	76,1	28,6	5,87
Tổng DFs	44,7	98,6	8,34	19,0	35,8	8,21	98,6	41,3	7,01
Tổng TEQ	3,28	6,99	0,319	0,328	1,03	0,319	6,99	2,39	0,569

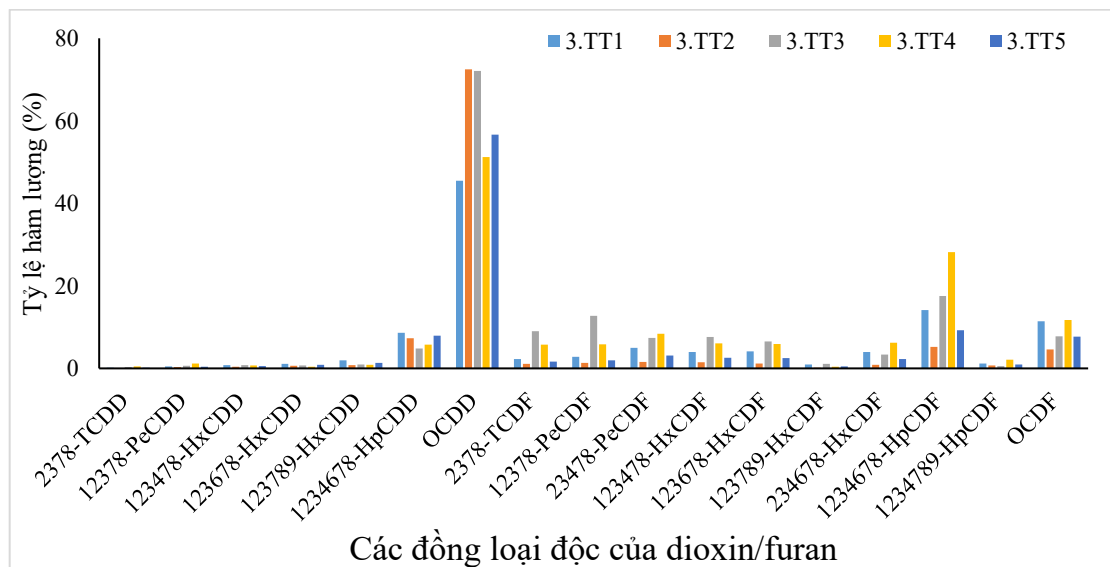
TT = Trầm tích; Min = Giá trị nhỏ nhất; Max = Giá trị lớn nhất; TB = Giá trị trung bình, KDB= Độ không đảm bảo đo

Như vậy, các mẫu trầm tích trên kênh và ao tại làng đúc đồng đều có tổng TEQ trong tất cả các mẫu thấp hơn giá trị giới hạn cho phép của QCVN 43:2017/BTNMT về chất lượng trầm tích đối với thông số tổng TEQ của dioxin/furan (21,5 ng TEQ/kg d.w). Các đồng loại có nhiều nguyên tử chlorine trong phân tử các các đồng loại chiếm ưu thế về hàm lượng, trong khi hợp chất 2,3,4,7,8-PeCDF là đồng loại chiếm ưu thế về TEQ.

c) Mẫu trầm tích tại làng nghề kim khí

Làng nghề kim khí nằm ở tỉnh Bắc Ninh, là một làng nghề truyền thống ra đời từ hàng trăm năm trước, trước đây chuyên sản xuất các nông cụ, dụng cụ và đồ dùng trong gia đình. Phế liệu kim loại như đồng, nhôm và sắt được thu mua, nung chảy và tái chế. Quá trình này có thể tạo ra các hợp chất độc hại như PCDD/F trong tro và khí thải, sau đó phát tán ra môi trường đất, nước, trầm tích.

Trong nghiên cứu này, năm mẫu trầm tích được thu thập dọc theo khu vực làng nghề để đánh giá mức độ ô nhiễm dioxin/furan trong môi trường trầm tích tại làng nghề này. Vị trí lấy mẫu được thể hiện trong hình 2.3. Bảng 3.29 thể hiện kết quả phân tích 17 đồng loại độc của dioxin/furan trong mẫu trầm tích thu thập tại làng nghề kim khí ở tỉnh Bắc Ninh. Kết quả phân tích cho thấy, trung bình tổng hàm lượng của PCDD/F trong các mẫu trầm tích tại làng nghề kim khí này là 289 ng/kg d.w, khoảng dao động từ 257 đến 344 ng/kg d.w. Tương ứng, giá trị TEQ trung bình là 10,8 ng TEQ/kg d.w. Giá trị tổng TEQ của 17 đồng loại độc của dioxin/furan trong tất cả các mẫu trầm tích thu thập được đều nằm dưới ngưỡng giới hạn cho phép áp dụng theo QCVN 43:2017/BTNMT về chất lượng trầm tích, (21,5 ng TEQ/kg d.w).

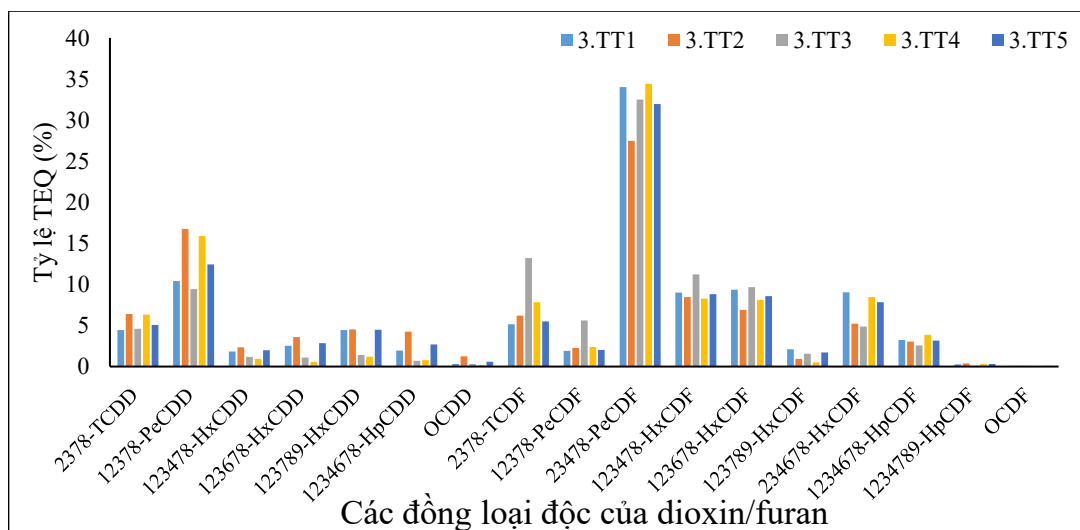


Hình 3.28: Tỷ lệ (%) hàm lượng PCDD/F trong mẫu trầm tích làng kim khí

Hình 3.28 thể hiện tỷ lệ (%) hàm lượng của các đồng loại độc trong tổng hàm lượng các đồng loại độc của PCDD/F trong mẫu trầm tích thu thập tại làng nghề kim

khí. Kết quả phân tích hàm lượng dioxin trong các mẫu trầm tích (3.TT 1 đến 3.TT 5) cho thấy sự hiện diện phổ biến của các đồng loại dioxin/furan với mức độ biến động đáng kể giữa các mẫu. Đồng loại OCDD chiếm ưu thế tuyệt đối so với các đồng loại khác trong số các đồng loại độc, với tỷ lệ đều trên 40% tất cả các mẫu. Một số đồng loại như 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, OCDF và 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD có hàm lượng tương đối cao tại các mẫu 3.TT 2, 3.TT 4 và 3.TT 5. Đặc biệt, mẫu 3.TT 2 ghi nhận giá trị 1234789-HpCDF có hàm lượng tương đối cao. Đồng loại độc nhất 2,3,7,8-TCDD có hàm lượng rất thấp.

Hình 3.29 thể hiện tỷ lệ đóng vào tổng TEQ của các 17 đồng loại PCDD/F trong mẫu trầm tích. 2,3,4,7,8-PeCDF là đồng loại có tỷ lệ đóng góp vào tổng TEQ vượt trội với các đồng loại khác với tỷ lệ xấp xỉ 30% vào tổng TEQ. 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF và 2,3,4,6,7,8-HxCDF là các đồng loại đóng góp tương đối cao vào tổng TEQ dao động trong khoảng từ 10% đến dưới 20% tổng TEQ, ngoại trừ mẫu 3.TT 3 đồng loại 2,3,7,8-TCDF là đồng loại đóng góp thứ 2 sau 2,3,4,7,8-PeCDF với tỷ lệ khoảng hơn 10%. Các đồng loại OCDD, OCDF là các đồng loại có tỷ lệ đóng góp thấp nhất vào tổng TEQ, tỷ lệ đóng góp đều đóng góp không đáng kể. 2,3,7,8-TCDD đồng loại độc nhất trong số 17 đồng loại độc của dioxin/furan có tỷ lệ đóng góp xấp xỉ 5% vào tổng độ độc của dioxin/furan trong trầm tích tại làng nghề kim khí.



Hình 3.29: Tỷ lệ (%) TEQ của PCDD/F trong trầm tích tại làng nghề kim khí

Bảng 3.29: Hàm lượng PCDD/F trong mẫu trầm tích ở làng nghề kim khí

<i>Tên chất</i>	3.TT 1	3.TT 2	3.TT 3	3.TT 4	3.TT 5	Min	Max	TB	KDB
	<i>ng/kg d.w</i>								
2378-TCDD	0,467	0,318	0,581	1,13	0,393	0,318	1,13	0,578	0,065
12378-PeCDD	1,09	0,837	1,19	2,84	0,962	0,837	2,84	1,38	0,165
123478-HxCDD	1,92	1,16	1,46	1,7	1,54	1,16	1,92	1,56	0,057
123678-HxCDD	2,64	1,78	1,37	0,948	2,21	0,948	2,64	1,79	0,134
123789-HxCDD	4,67	2,25	1,79	2,19	3,46	1,79	4,67	2,87	0,237
1234678-HpCDD	20,6	21,1	8,92	14,1	20,9	8,92	21,1	17,1	1,09
OCDD	109	210	134	125	150	24,8	210	145	7,79
2378-TCDF	5,39	3,1	16,7	14	4,25	3,1	16,7	8,69	1,24
12378-PeCDF	6,72	3,79	23,6	14,2	5,25	3,79	23,6	10,7	1,65
23478-PeCDF	11,9	4,57	13,7	20,5	8,25	4,57	20,5	11,8	1,20
123478-HxCDF	9,44	4,22	14,2	14,8	6,83	4,22	14,8	9,9	0,919
123678-HxCDF	9,82	3,45	12,2	14,5	6,64	3,45	14,5	9,32	0,878
123789-HxCDF	2,19	0,462	1,97	0,912	1,32	0,462	2,19	1,37	0,144
234678-HxCDF	9,49	2,61	6,15	15,1	6,05	2,61	15,1	7,88	0,943
1234678-HpCDF	33,8	15,2	32,6	68,8	24,5	15,24	68,8	35	4,06
1234789-HpCDF	2,87	2,01	1,1	5,23	2,44	1,1	5,23	2,73	0,309
OCDF	27,3	13,2	14,5	28,6	20,3	13,2	29	20,8	1,42
Tổng PCDD	121	237	49	47,7	179	47,7	237	124	16,5
Tổng PCDF	119	53	137	197	85,8	52,7	197	120	10,9
Tổng DFs	240	290	286	344	265	100	434	244	7,70
Tổng TEQ	10,5	4,99	12,6	17,9	7,75	4,99	17,9	10,8	0,984

TT = Trầm tích; Min = Giá trị nhỏ nhất; Max = Giá trị lớn nhất; TB = Giá trị trung bình, KDB= Độ không đảm bảo đo

So sánh hàm lượng dioxin/furan trong trầm tích thu thập tại ba làng nghề đúc đồng, tái chế nhôm, làng nghề kim khí với một số khu vực khác ở Việt Nam như trầm tích thu thập ở lưu vực sông Cầu - ở tỉnh Bắc Giang, ở hồ Trúc Bạch, Hà Nội, trầm tích ở hồ Biên Hùng, Đồng Nai cho thấy: mẫu trầm tích ở làng đúc đồng có tổng hàm lượng các đồng loại độc của PCDD/Fs thấp nhất (41,3 ng/kg d.w), tiếp đến là tổng hàm lượng PCDD/F trong mẫu trầm tích thu thập ở lưu vực sông Cầu (266 ng/kg d.w), khu vực bị ảnh hưởng bởi nhiều khu vực rộng lớn có khả năng hình thái và phát thải ra dioxin/furan vào môi trường [105]. Trầm tích tại làng nghề kim khí có tổng hàm lượng 17 đồng loại độc của PCDD/Fs (289 ng/kg d.w) thấp hơn so với trầm tích ở làng tái chế nhôm (322 ng/kg d.w) và trầm tích thu thập trên sông Cầu [105]. Tất cả mẫu trầm tích trong khu vực nghiên cứu này đều có giá trị tổng PCDD/F thấp hơn tổng dioxin/furan trong mẫu trầm tích trong hồ Trúc Bạch ở Hà Nội (390 ng/kg d.w) theo công bố của Kishida và cộng sự, hồ Trúc Bạch [49]. Mặt khác, mẫu trầm tích lấy tại hồ Biên Hùng, thành phố Biên Hòa, Đồng Nai nơi gần với khu vực điểm nóng chất da cam sân bay Biên Hòa, Đồng Nai có hàm lượng TEQ của dioxin/furan (8590 ng/kg d.w) [47], giá trị này cao gấp 27 lần tổng TEQ của dioxin trong trầm tích tại làng tái chế nhôm, 30 lần trầm tích tại làng nghề kim khí và 208 lần trầm tích tại làng đúc đồng. Bên cạnh đó là sự khác biệt về tỷ lệ đóng góp vào tổng TEQ trong mẫu trầm tích, trong 2,3,4,7,8-PeCDF là đồng loại đóng góp lớn nhất vào tổng TEQ của dioxin/furan trong trầm tích tại các làng nghề trong nghiên cứu này thì mẫu trầm tích tại hồ Biên Hùng, đồng loại độc nhất 2,3,7,8-TCDD là chất đóng góp nhiều nhất vào tổng TEQ [47].

Khi so sánh hàm lượng của PCDD/F trong trầm tích tại các làng nghề trong nghiên cứu với với một số khu vực khác trên thế giới như trên trầm tích trên sông Kankazi ở thành phố Osaka, Nhật Bản; mẫu trầm tích trong hồ Dongting, Trung Quốc cho thấy. Trầm tích tại trên sông Kankazi, ngoại ô Osaka, Nhật Bản có hàm lượng PCDD/F trong trầm tích cao hơn trung bình hàm lượng của PCDD/Fs trong trầm tích ở đúc đồng nhưng thấp hơn không đáng kể ở làng tái chế nhôm và làng nghề kim khí, trong khi đó mẫu trầm tích cũng trên sông Kankazi nhưng trong khu vực đô thị thì lại cao gấp nhiều lần hàm lượng dioxin/furan trong tất cả các mẫu trầm tích tại các làng nghề [49]. Tương tự, là mẫu trầm tích trong hồ Dongting, Trung Quốc, nơi bị ảnh hưởng bởi nhà máy hóa chất, hàm lượng PCDD/Fs trong trầm tích cũng cao hơn nhiều so với hàm lượng dioxin/furan trong tất cả các mẫu trầm tích thu thập tại các làng nghề tái chế kim loại trong nghiên cứu này [122]. Bên cạnh đó là kết quả nghiên cứu trung bình hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu trầm tích lấy ở hồ Shihwa, Hàn Quốc là

941 ng/kg d.w cũng cao hơn nhiều so với trầm tích tại các làng nghề tái chế kim loại ở tỉnh Bắc Ninh [123].

Kết quả phân tích hàm lượng PCDD/F trong trầm tích tại các làng nghề tái chế kim loại ở tỉnh Bắc Ninh, cho thấy. Hầu hết các mẫu trầm tích đều có tổng TEQ của các đồng loại độc của dioxin/furan thấp hơn ngưỡng cho phép theo QCVN 43:2012/BTNMT về chất lượng trầm tích. Trong đó, làng tái chế nhôm ghi nhận mức độ tích lũy cao nhất, trong khi làng đúc đồng có mức thấp nhất. Về mặt thành phần đồng loại, các đồng loại có mức độ chlor hóa cao là những đồng loại chiếm tỷ lệ hàm lượng cao nhất trong trầm tích. So sánh với các khu vực khác, mức độ tích lũy dioxin trong trầm tích tại các làng nghề ở Bắc Ninh tương đương hoặc thấp hơn so với hồ Trúc Bạch (Hà Nội), biển Cần Giờ (TP.HCM), và khu vực sông Kankazi ngoại ô Osaka (Nhật Bản). Đồng thời, hàm lượng này thấp hơn đáng kể so với khu vực sông Kankazi chảy qua vùng đô thị Osaka, cũng như so với các khu vực bị ô nhiễm cao tại hồ Shihwa, Hàn Quốc và hồ Dongting ở Trung Quốc.

3.6. Đánh giá rủi ro đối với hệ sinh thái

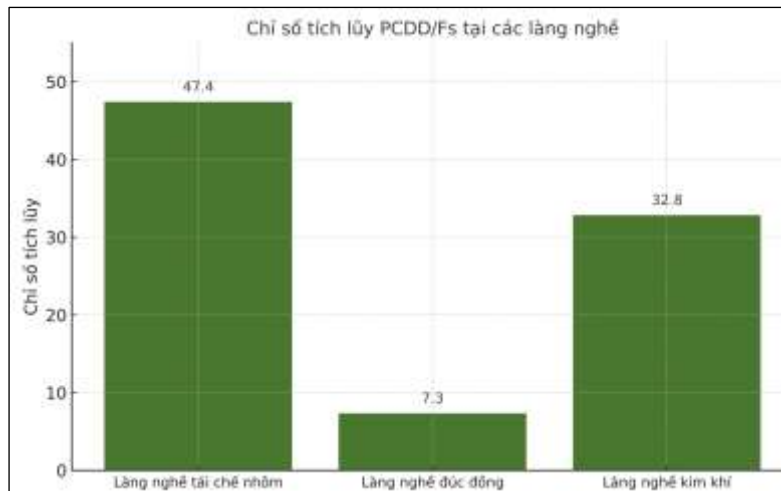
Dioxin/furan là hóa chất hữu cơ độc hại nhất mà con người đã từng đã tạo ra, chủ yếu là phát sinh không chủ đích trong các quá trình công nghiệp. Hợp chất này gây ra rủi ro cao cho các hệ sinh thái khi hiện diện trong thành phần trầm tích tại các ao hồ [27], [28], [29], [124]. Sự hình thành các đồng loại dioxin/furan trong các lò luyện kim, sau đó theo khí thải, nước thải và chất thải lan truyền ra các thành phần môi trường, gây suy giảm chất lượng môi trường. Đất, trầm tích là môi trường chủ yếu tiếp nhận và tồn lưu dioxin/furan lâu dài [112], [114], [125], [126], [127], [128], [129], [130]. Ngoài ra, tro thải trong quá trình sản xuất chứa lượng PCDD/F tương đối lớn trên bề mặt, đặc biệt tro bay, loại vật liệu có diện tích bề mặt lớn và có sự hình thành dioxin/furan trên bề mặt hạt bụi lơ lửng [131], [132], [133]. Trong nghiên cứu này, rủi ro đối với hệ sinh thái của dioxin trong các nền mẫu trầm tích sẽ được lượng hóa bằng phương pháp của Hakanson .

3.6.1. Ảnh hưởng của dioxin/furan trong trầm tích lên hệ sinh thái

Dioxin/furan có khả năng tích lũy sinh học trong thành phần mô mỡ của cơ thể sinh vật và khuếch đại sinh học qua các mắt xích tiêu thụ trong chuỗi thức ăn [3]. Nghiên cứu trên vật thí nghiệm là chuột đồng, chuột nhắt và chuột bạch syrian cho thấy, ăn thức ăn nhiễm 2,3,7,8-TCDD hoặc tiếp xúc qua da đều gây ung thư trên vật thí nghiệm [134], [135]. Một nghiên cứu khác ở trong trầm tích ở hồ chứa Rybnik, Ba Lan cho thấy dioxin/furan là tác nhân rủi ro cao lên sự ổn định của hệ sinh thái ở hồ này [27]. Một số nghiên cứu về ảnh hưởng của PCDD/F lên hệ sinh thái thủy sinh ở hồ Venice, Italy cho thấy độ tích lũy của dioxin/furan và chỉ số rủi ro sinh thái rất

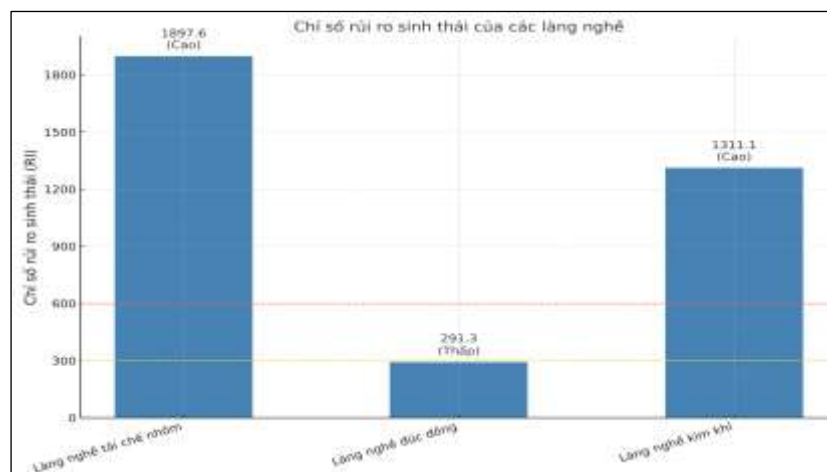
cao đối gây ra bởi dioxin/furan trong trầm tích với hệ sinh thái thủy sinh ở hồ này [28], [136]. Tác giả Hakanson đã lượng hóa các chỉ số ô nhiễm như kim loại nặng và PCB trong môi trường trầm tích để đánh giá các mức độ rủi ro với hệ sinh thái của các chất ô nhiễm lên hệ sinh thái thủy sinh tại đó. Trong nghiên cứu này phương pháp của Hakanson được áp dụng để đánh giá rủi ro về mặt phát triển bền vững cho hệ sinh thái thủy vực tại các làng nghề gây ra bởi dioxin/furan trong mẫu trầm tích.

Hình 3.30 thể hiện chỉ số tích lũy của dioxin/furan trong trầm tích tại các làng nghề tái chế kim loại trong nghiên cứu này. Chỉ số tích của dioxin/furan trong trầm tích tại làng nghề tái chế nhôm, đúc đồng và kim khí lần lượt là 47,4; 7,3 và 32,8. Hệ số tích lũy của dioxin/furan trong mẫu trầm tích ở làng tái chế nhôm là 47,4, ở mức rất cao khi so sánh với bảng qui chiếu của Hakason về độ tích lũy, theo đó hệ số tích lũy lớn hơn 6 là mức rất cao. Trong khi đó, độ tích lũy của PCDD/F trong trầm tích thu thập ở các lưu vực ở làng đúc đồng và làng nghề kim khí ở mức cao.



Hình 3.30: Chỉ số tích lũy PCDD/F tại các làng nghề tái chế kim loại

Chỉ số thể hiện rủi ro về mặt sinh thái gây ra bởi các đồng loại độc của dioxin/furan trong trầm tích thu thập trên các lưu vực thuộc phạm vi các làng nghề chuyên về tái chế một số loại kim loại phân bố ở tỉnh Bắc Ninh trong nghiên cứu này thể hiện trong hình 3.31. Kết quả cho thấy, chỉ số rủi ro đối với hệ sinh thái của dioxin/furan trong trầm tích tại các làng nghề cho thấy, RI ở làng tái chế nhôm và làng nghề kim khí đều ở mức rất cao (> 600), trong khi ở làng đúc đồng lại ở mức vừa phải (150 – 300) (Hình 3.31).



Hình 3.31: Chỉ số rủi ro sinh thái của PCDD/Fs tại các làng nghề.

Như vậy, việc phân tích đã phát hiện sự có mặt của dioxin/furan trong các mẫu trầm tích thu thập trên một số lưu vực tại các làng nghề tái chế kim loại trong phạm vi tỉnh Bắc Ninh và chính là nhân tố đã gây ra một số rủi ro cho hệ sinh thái thủy sinh trong khu vực. Hệ số tích lũy của dioxin/furan trong các làng nghề nằm từ cao (làng nghề đúc đồng và làng nghề kim khí) đến rất cao (làng nghề tái chế nhôm). Chỉ số rủi ro sinh thái tại làng nghề đúc đồng ở mức thấp trong khi chỉ số này ở làng nghề tái chế nhôm và làng nghề kim khí ở mức cao.

3.7. Đánh giá mức độ thân thiện môi trường

Để có thể áp dụng kỹ thuật chiết gia tốc dung môi trong quá trình chiết mẫu nền rắn cho phân tích dioxin thay thế cho phương pháp chiết truyền thống (chiết Soxhlet), bên cạnh đánh giá hiệu quả chiết, xác nhận giá trị sử dụng, nghiên cứu cũng đã tiến hành đánh giá điểm “xanh”. Các kết quả phân tích và đánh giá của hai phương pháp phân tích như sau.

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

Trong khi phương pháp chiết Soxhlet thực hiện quá trình chiết mẫu ở nhiệt độ thấp hơn điểm sôi của hỗn hợp dung môi DCM:hexane (95:5, v/v), với điểm sôi của DCM và hexane lần lượt là 39,6°C và 69°C, thì quá trình chiết ASE trong nghiên cứu này được tiến hành ở 150°C. Ở nhiệt độ cao, khả năng hòa tan của dung môi đối với các chất phân tích tăng lên, đồng thời tốc độ khuếch tán của chất tan trong dung môi cũng được đẩy nhanh, làm suy yếu liên kết giữa chất phân tích và mẫu. Ngoài ra, nhiệt độ cao còn làm giảm độ nhớt của dung môi, giúp giải phóng và hòa tan chất hữu cơ cụ thể là dioxin/furan từ mẫu vào dung môi chiết nhanh hơn [52], [91], [137], [138], [139].

Về áp suất, phương pháp chiết Soxhlet diễn ra ở áp suất khí quyển (1 atm), trong khi phương pháp chiết ASE được thực hiện dưới áp suất cao (1500 psi, xấp xỉ

102 atm). Phương pháp Soxhlet sử dụng bộ dụng cụ chiết bằng thủy tinh, bếp gia nhiệt và một hệ thống làm mát bằng nước. Phương pháp này cần đun sôi 300 mL dung môi trong 18 giờ, dẫn đến tiêu tốn khoảng 12600 W cho mỗi lần chiết bao gồm công suất của bếp đun 200 W/giờ; máy làm mát nước 500 W/giờ. Ngược lại, hệ thống ASE tích hợp toàn bộ quá trình chiết vào một thiết bị tự động duy nhất. Bằng cách sử dụng chỉ 70 mL toluene và các thông số cài đặt sẵn, ASE hoàn thành quá trình chiết chỉ trong 40 phút, tiêu tốn 1.000 W điện.

Kết quả này cho thấy phương pháp ASE thực hiện quá trình chiết nhanh hơn 27 lần, sử dụng ít dung môi hơn 4 lần, đồng thời giảm điện năng sử dụng tới 12,6 lần so với phương pháp Soxhlet. Thiết bị chiết mẫu ASE giúp hạn chế thất thoát các dung môi có tính độc hại cao trong quá trình chiết mẫu như DCM, toluene ra môi trường không khí. 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. Do đó, phương pháp ASE phù hợp với các nguyên tắc chính của hóa học xanh, nhờ khả năng tiết kiệm thời gian, giảm tiêu thụ năng lượng, tăng cường tính thân thiện với môi trường và nâng cao mức độ an toàn cho người sử dụng [83], [85].

3.7.2 Đánh giá điểm “xanh” môi trường của phương pháp

Điểm “xanh” của hai phương pháp chiết được đánh giá dựa trên thời gian chiết, lượng dung môi sử dụng, năng lượng tiêu thụ, mức độ an toàn và tự động hóa. Điểm “xanh” được tính toán bằng phần mềm AGREE Prep

Hình 3.32 và hình 3.33 trình bày điểm “xanh” của hai phương pháp phân tích dioxin/furan bằng phương pháp chiết ASE và Soxhlet. Kết quả cho thấy phương pháp dựa trên ASE có điểm xanh cao hơn (0,5) so với phương pháp dựa trên Soxhlet (0,31), với những lợi thế về thời gian chiết mẫu, lượng hóa chất tiêu tốn, mức độ tự động hóa và mức năng lượng tiêu tốn. Chi tiết điểm số xanh của hai phương pháp thể hiện dưới hình 3.22 và hình 3.34 dưới đây.

a, Vị trí chuẩn bị mẫu: phương pháp này ưu tiên các phương pháp phân tích trực tiếp ngoài môi trường hoặc các phương pháp phân tích nhanh, tuy nhiên cả hai phương pháp trong nghiên cứu này đều phải tiến hành phân tích trong phòng thí nghiệm nên đều không có điểm.

b, sử dụng dung môi hóa chất an toàn: phương pháp ưu tiên sử dụng các hóa chất thân thiện với môi trường. Nếu sử dụng trên 10 g hoặc 10 mL thì sẽ không có điểm. Trong mục này hai phương pháp đều đạt 1 điểm

c, sử dụng các vật tư, hóa chất bền vững, có khả năng tái tạo hoặc tái sử dụng được ưu tiên hơn các loại chỉ sử dụng một lần. Trong mục này cả hai phương pháp đều không có điểm.

d, tối thiểu chất thải: phương pháp chấm điểm dựa trên lượng chất thải tạo ra trong quá trình chuẩn bị mẫu. Phương pháp chiết ASE sử dụng ít dung môi hơn nên điểm xanh của phương pháp ASE (0,15) cũng thấp hơn so với phương pháp chiết Soxhlet (0)

e, lượng mẫu sử dụng: phương pháp chấm điểm “xanh” hướng tới sử dụng càng ít mẫu càng tốt. Trong mục này điểm số lần lượt của hai phương pháp chiết ASE và Soxhlet lần lượt là 0,57 và 0,43.

f, năng suất xử lý mẫu: chỉ số này đánh giá dựa trên công suất làm việc của phương pháp trong cùng một khoảng thời gian. Phương pháp chiết ASE chiết nhanh hơn, mỗi mẻ chiết chỉ cần 40 phút trong khi phương pháp chiết Soxhlet cần 18 giờ. Do vậy điểm “xanh” của phương pháp ASE cao hơn; 0,523 so với 0 điểm của phương pháp chiết Soxhlet.

g, tích hợp thao tác và mức độ tự động hóa: tiêu chí này dựa trên việc tích hợp các thao tác, đơn giản hóa các bước và tăng cường mức độ tự động hóa, điểm càng cao. Trong tiêu chí này, phương pháp ASE có lợi thế nhờ hệ thống chiết tự động, chỉ cần cân mẫu và chuẩn bị dung môi trong khi phương pháp Soxhlet cần chuẩn bị nhiều thao tác như bếp đun, nước làm mát. Điểm số phương pháp ASE là 0,5 điểm trong khi Soxhlet là 0,25 điểm.

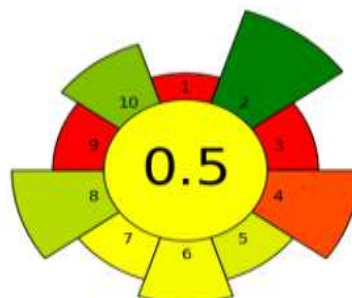
g, tiêu thụ năng lượng: tiêu chí này dựa vào lượng năng lượng cần thiết để chiết 1 mẫu, nên phương pháp chiết ASE sử dụng thiết bị công suất nhỏ hơn và thời gian nhanh hơn nên điểm xanh cũng cao hơn phương pháp Soxhlet có công suất lớn hơn và thời gian chiết dài hơn; 0,64 điểm của phương pháp ASE so với 0 điểm của phương pháp Soxhlet.

h, kỹ thuật phân tích “xanh”: tiêu chí này ưu tiên các phương pháp phân tích đơn giản, tuy nhiên cả hai phương pháp đều sử dụng phương pháp phân tích trên thiết bị HRGC/HRMS, thiết bị rất hiện đại nên điểm số “xanh” hai phương pháp đều 0 điểm

i, tính an toàn cho người vận hành: tiêu chí này được đánh giá dựa trên tính an toàn của phương pháp. Hai phương pháp đều có 1 yếu tố nguy hại cho người sử dụng do đều hoạt động ở nhiệt độ cao nên đều có điểm “xanh” là 0,75 điểm.

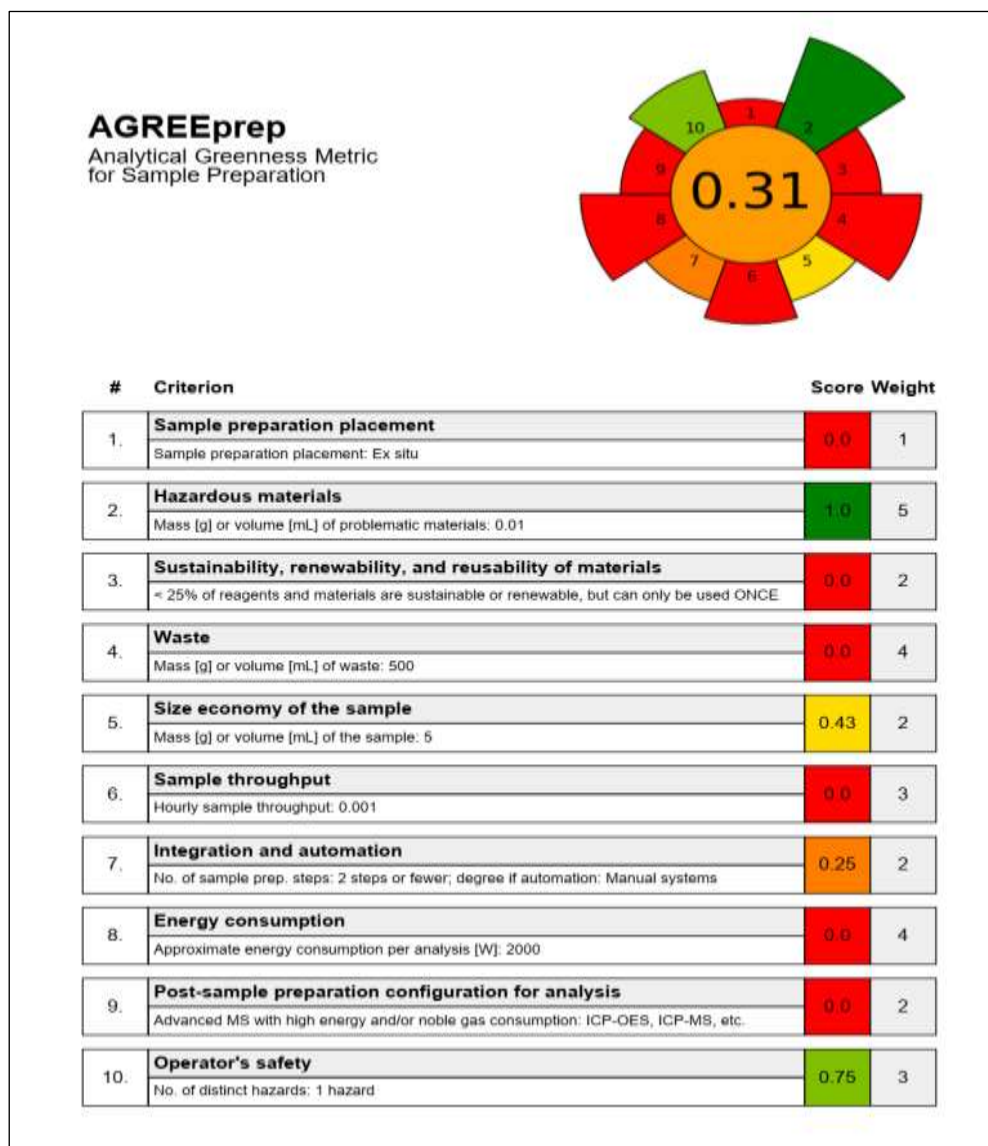
AGREEprepAnalytical Greenness Metric
for Sample Preparation

19/09/2025 14:39:47



#	Criterion	Score	Weight
1.	Sample preparation placement Sample preparation placement: Ex situ	0.0	1
2.	Hazardous materials Mass [g] or volume [mL] of problematic materials: 0.01	1.0	5
3.	Sustainability, renewability, and reusability of materials < 25% of reagents and materials are sustainable or renewable, but can only be used ONCE	0.0	2
4.	Waste Mass [g] or volume [mL] of waste: 20	0.15	4
5.	Size economy of the sample Mass [g] or volume [mL] of the sample: 2	0.57	2
6.	Sample throughput Hourly sample throughput: 9	0.52	3
7.	Integration and automation No. of sample prep. steps: 2 steps or fewer; degree of automation: Semi-automated systems	0.5	2
8.	Energy consumption Approximate energy consumption per analysis [W]: 40	0.64	4
9.	Post-sample preparation configuration for analysis Advanced MS with high energy and/or noble gas consumption: ICP-OES, ICP-MS, etc.	0.0	2
10.	Operator's safety No. of distinct hazards: 1 hazard	0.75	3

Hình 3.32 Điểm “xanh” của phương pháp chiết ASE



Hình 3.33: điểm “xanh” của phương pháp Soxhlet

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 ứng dụng kỹ thuật ASE là một giải pháp thay thế “xanh” hơn so với phương pháp chiết Soxhlet.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tối ưu và xác định thành công các bước thao tác cùng các thông số kỹ thuật để phân tích dioxin/furan trong các nền mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy, sử dụng thiết bị chiết gia tốc dung môi (ASE) và sắc ký khí ghép nối khối phổ phân giải cao (HRGC/HRMS).

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 lập và độ không đảm bảo đo theo yêu cầu của ISO 17025:2017. Tất cả các thông số đều đáp ứng quy định, đảm bảo độ tin cậy cho phân tích dioxin/furan.

Phương pháp được áp dụng để phân tích các mẫu đất, trầm tích, tro bay và tro đáy thu thập tại những làng nghề tái chế kim loại ở tỉnh Bắc Ninh, bao gồm tái chế nhôm, đúc đồng và kim khí. Kết quả cho thấy tổng TEQ của các đồng loại độc PCDD/F trong mẫu tro bay dao động trong khoảng 60,8 – 359 ng TEQ/kg d.w, trong khi ở mẫu tro đáy, giá trị này thấp hơn đáng kể, chỉ từ 2,59 – 6,16 ng TEQ/kg d.w. Đối với mẫu đất, tổng TEQ được xác định nằm trong khoảng 0,067 – 8,64 ng TEQ/kg d.w; Ở các mẫu trầm tích, tổng TEQ dioxin/furan tại ba làng nghề lần lượt đạt 15,6; 2,39 và 10,8 ng TEQ/kg d.w.

Nhìn chung, các giá trị TEQ đo được trong đất và trầm tích đều nằm dưới ngưỡng giới hạn cho phép của QCVN 45:2012/BTNMT (đất trồng cây hàng năm) và QCVN 43:2017/BTNMT (trầm tích). Đặc điểm phân bố đồng loại cho thấy các hợp chất chứa nhiều nguyên tử chlorine chiếm ưu thế, trong đó đồng loại 2,3,4,7,8-PeCDF đóng góp tỷ lệ lớn nhất vào tổng TEQ của các nền mẫu phân tích.

Kết quả phân tích trầm tích cho thấy hệ số tích lũy dioxin/furan trong trầm tích ở mức cao đến rất cao. Chỉ số rủi ro sinh thái đạt mức cao tại các làng nghề tái chế nhôm và kim khí, cho thấy tiềm ẩn nguy cơ ảnh hưởng đến hệ sinh thái thủy sinh.

So với chiết Soxhlet, phương pháp chiết ASE sử dụng ít dung môi, năng lượng và thời gian hơn, giúp giảm phát thải và tăng hiệu quả. Kết quả đánh giá theo phần mềm AGREE Prep cho thấy phương pháp ASE có điểm xanh cao hơn, chứng minh ưu thế về tính bền vững và thân thiện môi trường khi phân tích dioxin/furan.

KIẾN NGHỊ

Kết quả nghiên cứu cho thấy đặc điểm của PCDD/F tại một số làng nghề tái chế kim loại tiêu biểu ở tỉnh Bắc Ninh đã đưa những thông tin có giá trị về mức độ ô nhiễm dioxin/furan trong môi trường đất, trầm tích, tro bay, và tro đáy, cũng như ảnh hưởng của chúng đối với sức khỏe hệ sinh thái. Tuy nhiên, nghiên cứu còn có một số hạn chế về số lượng mẫu phân tích ít và đối tượng nghiên cứu chưa bao trùm hết tất cả các thành phần môi trường như nước, không khí. Dưới đây là một số kiến nghị để tiếp tục phát triển nghiên cứu trong tương lai:

✓ Mở rộng phạm vi mẫu: Các nghiên cứu tiếp theo nên mở rộng hơn nữa phạm vi và số lượng mẫu từ nhiều loại hình làng nghề khác trong khu vực Bắc Ninh cũng như các khu vực khác có đặc thù sản xuất tương tự. Điều này sẽ giúp đánh giá toàn diện, đầy đủ hơn mức độ ô nhiễm dioxin/furan trong đất và trầm tích, đồng thời so sánh với các khu vực chưa bị ô nhiễm hoặc có mức ô nhiễm thấp hơn. Ngoài ra, các thành phần môi trường khác như nước, không khí cần được thu thập và phân tích để có cái nhìn toàn diện hơn về hiện trạng dioxin/furan trong môi trường tại các làng nghề truyền thống trên địa bàn Bắc Ninh và toàn quốc.

✓ Kỹ thuật chiết ASE nên được nghiên cứu và đưa vào sử dụng trong quy trình phân tích dioxin/furan nói riêng và các hợp chất ô nhiễm hữu cơ khác trong các mẫu môi trường do “xanh” với môi trường hơn so với kỹ thuật chiết Soxhet.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

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 – Q1

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).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] International Agency for Research on Cancer, “A Review of Human Carcinogens. F. Chemical Agents and Related Occupations: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans,” 2012, Lyon, France.
- [2] Fiani, E., Karl, U., Umlauf, G., Assunção, J. V. de, Kakareka, S., Fiedler, H., Costner, P., & Weber, R. (2013). UNEP (2013) Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. In <https://toolkit.pops.int/>.
- [3] A. J. Schecter, J. A. Colacino, and L. S. Birnbaum, “Dioxins: health effects,” in *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, 2019.
- [4] Bộ Tài nguyên và Môi trường, “Báo cáo hiện trạng ô nhiễm dioxin trong môi trường Việt Nam,” 2014, Hà Nội.
- [5] Bộ Tài nguyên và Môi trường, “Báo cáo môi trường quốc gia 2008: Môi trường làng nghề Việt Nam,” 2008, Bộ TN&MT, Hà Nội.
- [6] S. S. White and L. S. Birnbaum, “An overview of the effects of dioxins and dioxin-like compounds on vertebrates, as documented in human and ecological epidemiology,” *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, vol. 27, no. 4, pp. 197–211, 2009.
- [7] K. Bawden, R. Ormerod, G. Starke, and K. Zeise, “Australian inventory of dioxin emissions,” 2004.
- [8] M. van den Berg, Birnbaum, L. S., Denison, M., de Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., & Haws, L. (2006). The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences*, 93(2), 223–241.
- [9] A. Schecter, L. Birnbaum, J. J. Ryan, and J. D. Constable, “Dioxins: an overview,” *Environ Res*, vol. 101, no. 3, pp. 419–428, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.12.003>.
- [10] K. J. Friesen, J. Vilks, and D. C. G. Muir, “Aqueous solubilities of selected 2, 3, 7, 8-substituted polychlorinated dibenzofurans (PCDFs),” *Chemosphere*, vol. 20, no. 1–2, pp. 27–32, 1990.
- [11] K. J. Friesen, L. P. Sarna, and G. R. B. Webster, “Aqueous solubility of polychlorinated dibenzo-p-dioxins determined by high pressure liquid chromatography,” *Chemosphere*, vol. 14, no. 9, pp. 1267–1274, 1985.
- [12] D. Mackay, W. Y. Shiu, and K.-C. Ma, *Illustrated handbook of physical-chemical properties of environmental fate for organic chemicals*, vol. 5. CRC press, 1997.
- [13] A. Åberg, M. MacLeod, and K. Wiberg, “Physical-chemical property data for dibenzo-p-dioxin (DD), dibenzofuran (DF), and chlorinated DD/Fs: a critical review and recommended values,” *J Phys Chem Ref Data*, vol. 37, no. 4, pp. 1997–2008, 2008.
- [14] OECD No, “107: Partition Coefficient (n-octanol/water): Shake flask method,” OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section, vol. 1, no. 1, 1995.

- [15] R. W. Walters and A. Guiseppi-Elie, "Sorption of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin to soils from water/methanol mixtures," *Environ Sci Technol*, vol. 22, no. 7, pp. 819–825, 1988.
- [16] M. Van den Berg, L. Birnbaum, A. T. Bosveld, B. Brunstrom, P. Cook, and M. Feeley, "Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife," *Environmental Health Perspectives Journal*, 1998.
- [17] K. Steenland, P. Bertazzi, A. Baccarelli, and M. Kogevinas, "Dioxin revisited: developments since the 1997 IARC classification of dioxin as a human carcinogen," *J Environmental health perspectives*, vol. 112, no. 13, pp. 1265–1268, 2004.
- [18] X. Zhao, M. Zheng, B. Zhang, Q. Zhang, and W. Liu, "Evidence for the transfer of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans from soil into biota," *Science of the Total Environment*, vol. 368, no. 2–3, pp. 744–752, 2006.
- [19] J. J. Diliberto, J. A. Jackson, and L. S. Birnbaum, "Comparison of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) disposition following pulmonary, oral, dermal, and parenteral exposures to rats," *Toxicol Appl Pharmacol*, vol. 138, no. 1, pp. 158–168, 1996.
- [20] J. R. Olson, "Pharmacokinetics of dioxins and related chemicals," in *Dioxins and health*, Springer, 1994, pp. 163–197.
- [21] T. V Beischlag, J. L. Morales, B. D. Hollingshead, and G. Perdew, "The aryl hydrocarbon receptor complex and the control of gene expression," *Critical Reviews Eukaryotic Gene Expression*, vol. 18, no. 3, 2008.
- [22] Pirkle, J. L., Wolfe, W. H., Patterson, D. G., Needham, L. L., Michalek, J. E., Miner, J. C., Peterson, M. R., & Phillips, D. L. (1989). Estimates of the half-life of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Vietnam veterans of Operation Ranch Hand. *J. of Toxicology and Environmental Health*, 27(2), 165–171.
- [23] R. Weber, L. Bell, A. Watson, J. Petrlik, M. C. Paun, and J. Vijgen, "Assessment of pops contaminated sites and the need for stringent soil standards for food safety for the protection of human health," *Environmental Pollution*, vol. 249, pp. 703–715, 2019.
- [24] Petrlik, J., Bell, L., DiGangi, J., Allo'o, S. M. A., Kuepouo, G., Ochola, G. O., Grechko, V., Jelinek, N., Strakova, J., & Skalsky, M. (2022). Monitoring dioxins and PCBs in eggs as sensitive indicators for environmental pollution and global contaminated sites and recommendations for reducing and controlling releases and exposure. *Emerging Contaminants*, 8, 254–279.
- [25] Bertazzi, P. A., Consonni, D., Bachetti, S., Rubagotti, M., Baccarelli, A., Zocchetti, C., & Pesatori, A. C. J A. (2001). Health effects of dioxin exposure: a 20-year mortality study. *journal of epidemiology*, 153(11), 1031–1044.
- [26] Bộ Lao động-Thương binh và Xã hội - Bộ Y tế, "Thông tư liên tịch số 20/2016/TTLT-BYT-BLĐTBXH ngày 30/6/2016 của Liên Bộ Y tế, Bộ Lao động - Thương binh và Xã hội."
- [27] Baran, A., Mierzwa-Hersztek, M., Urbaniak, M., Gondek, K., Tarnawski, M., Szara, M., & Zieliński, M. (2020). An assessment of the concentrations of PCDDs/Fs in contaminated bottom sediments and their sources and ecological risk. *Journal of Soils and Sediments*, 20, 2588–2597.

- [28] Wenning, R., Dodge, D., Peck, B., Shearer, K., Luksemburg, W., della Sala, S., & Scazzola, R. J C. (2000). Screening-level ecological risk assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediments and aquatic biota from the Venice Lagoon, Italy. *Chemosphere*, 40(9–11), 1179–1187..
- [29] Huang, C.-W., Huang, W.-Y., Lin, C., Li, Y.-L., Huang, T.-P., Bui, X.-T., & Ngo, H. H. (2023). Ecological risk assessment and corrective actions for dioxin-polluted sediment in a chemical plant's brine water storage pond. *Science of The Total Environment*, 859, 160239.
- [30] US EPA, "Locating and estimating air emissions from source of dioxins and furans," 1997.
- [31] T. Shibamoto, A. Yasuhara, and T. Katami, "Dioxin formation from waste incineration," *Reviews of environmental contamination reviews, toxicology*, pp. 1–41, 2007.
- [32] A. Buekens, E. Cornelis, H. Huang, and T. C. Dewettinck, "Fingerprints of dioxin from thermal industrial processes," *Chemosphere*, vol. 40, no. 9–11, pp. 1021–1024, 2000.
- [33] 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 - International*, 14, 225–226.
- [34] Wei, J., Li, H., Liu, J., & Zhong, R. (2022). National and provincial dioxin emissions from municipal solid waste incineration in China. *Science of The Total Environment*, 851, 158128.
- [35] H. Huang and A. Buekens, "On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes," *Chemosphere*, vol. 31, no. 9, pp. 4099–4117, 1995.
- [36] K. Olie, R. Addink, and M. Schoonenboom, "Metals as catalysts during the formation and decomposition of chlorinated dioxins and furans in incineration processes," *Journal of the Air Association, Waste Management*, vol. 48, no. 2, pp. 101–105, 1998.
- [37] E. R. Altwicker, "Relative rates of formation of polychlorinated dioxins and furans from precursor and de novo reactions," *Chemosphere*, vol. 33, no. 10, pp. 1897–1904, 1996.
- [38] E. R. Altwicker and M. S. Milligan, "Formation of dioxins: competing rates between chemically similar precursors and de novo reactions," *Chemosphere*, vol. 27, no. 1–3, pp. 301–307, 1993.
- [39] D. R. Anderson and R. Fisher, "Sources of dioxins in the United Kingdom: the steel industry and other sources," *Chemosphere*, vol. 46, no. 3, pp. 371–381, 2002.
- [40] M. T. N. Pham, A. Q. Hoang, X. T. Nghiem, B. M. Tu, T. N. Dao, and D. N. Vu, "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*, vol. 26, pp. 17719–17730, 2019.
- [41] M. T. N. Pham, H. Q. Anh, X. T. Nghiem, B. M. Tu, T. N. Dao, and M. H. Nguyen, "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*, vol. 225, pp. 238–246, 2019.

- [42] Y. Peng, S. Lu, X. Li, J. Yan, and K. Cen, "Formation, measurement, and control of dioxins from the incineration of municipal solid wastes: Recent advances and perspectives," *Energy & Fuels*, vol. 34, no. 11, pp. 13247–13267, 2020.
- [43] W. E. Halperin, P. A. Honchar, and M. A. Fingerhut, "Dioxin: an overview," *Am Stat*, vol. 36, no. 3b, pp. 285–289, 1982.
- [44] US EPA, "Background document to the intergrated risk assessment for dioxin and furans from chlorine bleaching in pulp and paper mills. Office of toxic substances. EPA 560/5-90-014," 1990.
- [45] B. D. Eitzer and R. A. Hites, "Vapor pressures of chlorinated dioxins and dibenzofurans," *Environ Sci Technol*, vol. 22, no. 11, pp. 1362–1364, 1988.
- [46] S. Sinkkonen and J. Paasivirta, "Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling," *Chemosphere*, vol. 40, no. 9–11, pp. 943–949, 2000.
- [47] Nguyen Van Thuong, N., Hung, N. X., Mo, N. T., Thang, N. M., Huy, P. Q., V. Binh, H., Nam, V. D., van Thuy, N., Son, L. K., & Minh, N. H. (2015). Transport and bioaccumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans at the Bien Hoa Agent Orange hotspot in Vietnam. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(19), 14431–14441.
- [48] Shiozaki, A., Someya, M., Kunisue, T., Takahashi, S., Tuyen, B. C., Takada, H., & Tanabe, S. (2009). Contamination status of dioxins in sediments from Saigon River estuary, Vietnam. *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry — Environmental Research in Asia*, 31–45.
- [49] 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), 127–133.
- [50] Nguyen Hung Minh, Tu, B. M., Watanabe, M., Kunisue, T., Monirith, I., Tanabe, S., Sakai, S., Subramanian, A., Sasikumar, K., & Pham, H. V. (2003). Open dumping site in Asian developing countries: a potential source of polychlorinated dibenz-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Environmental Science and Technology*, 37(8), 1493–1502.
- [51] 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), 98–108.
- [52] B. E. Richter, B. A. Jones, J. L. Ezzell, N. L. Porter, N. Avdalovic, and C. Pohl, "Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation," *Anal Chem*, vol. 68, no. 6, pp. 1033–1039, 1996.
- [53] M. D. L. de Castro and F. Priego-Capote, "Soxhlet extraction versus accelerated solvent extraction," 2012.
- [54] W. L. Harry and J. M. Christopher, *Experimental organic chemistry: principles and practice*. Wiley Blackwell, 1989.

- [55] M. D. L. De Castro and F. Priego-Capote, "Soxhlet extraction: Past and present panacea," *J Chromatogr A*, vol. 1217, no. 16, pp. 2383–2389, 2010.
- [56] T. T. Trinh, T. H. Nguyen, T. P. Bui, and T. Le Thi, "Assessment of the Distribution and Accumulation of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment in the Plastic Recycling Village of Minh Khai, Nhu Quynh Town, Hung Yen Province," *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*, vol. 34, no. 2, 2018.
- [57] C. Bandh, E. Björklund, L. Mathiasson, C. Näf, and Y. Zebühr, "Comparison of accelerated solvent extraction and Soxhlet extraction for the determination of PCBs in Baltic Sea sediments," *Environ Sci Technol*, vol. 34, no. 23, pp. 4995–5000, 2000.
- [58] W. Wang, B. Meng, X. Lu, Y. Liu, and S. Tao, "Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: a comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques," *Anal Chim Acta*, vol. 602, no. 2, pp. 211–222, 2007.
- [59] Richter, B. E., Ezzell, J. L., Knowles, D. E., Hoefler, F., Mattulat, A. K. R., Scheutwinkel, M., Waddell, D. S., Gobran, T., & Khurana, V. (1997). Extraction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from environmental samples using accelerated solvent extraction (ASE). *Chemosphere*, 34(5), 975–987. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00400-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00400-1).
- [60] Saito, K., Takekuma, M., Ogawa, M., Kobayashi, S., Sugawara, Y., Ishizuka, M., Nakazawa, H., & Matsuki, Y. (2003). Extraction and cleanup methods of dioxins in house dust from two cities in Japan using accelerated solvent extraction and a disposable multi-layer silica-gel cartridge. *Chemosphere*, 53(2), 137–142. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00305-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00305-9).
- [61] US EPA, "Method 1613: Tetra -through-Octa -Chlorinated Dioxins and Furans By Isotope Dilution HRGC/HRMS, Revision B," 1994.
- [62] M. H. Gordon, "Principles of gas chromatography," in *Principles and Applications of Gas Chromatography in Food Analysis*, M. H. Gordon, Ed., Boston, MA: Springer US, 1990, pp. 11–58. doi: 10.1007/978-1-4613-0681-8_1.
- [63] B. P. Ismail, "Basic Principles of Chromatography," *Food Analysis*, pp. 185–211, 2017.
- [64] E. De Hoffmann and V. Stroobant, *Mass spectrometry: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [65] H. M. McNair, J. M. Miller, and N. H. Snow, *Basic gas chromatography*. John Wiley & Sons, 2019.
- [66] V. N. Fishman, G. D. Martin, and M. Wilken, "Retention time profiling of all 136 tetra-through octa-chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on a variety of Si-Arylene gas chromatographic stationary phases," *Chemosphere*, vol. 84, no. 7, pp. 913–922, 2011.
- [67] V. N. Fishman, G. D. Martin, and L. L. Lamparski, "Comparison of Series 5 gas chromatography column performances from a variety of manufacturers for

- separation of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans using high-resolution mass spectrometry,” *J Chromatogr A*, vol. 1057, no. 1–2, pp. 151–161, 2004.
- [68] A. G. Marshall and C. L. Hendrickson, “High-resolution mass spectrometers,” *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 1, pp. 579–599, 2008..
- [69] J. Atherton, “Declaration by the metals industry on recycling principles,” *Int J Life Cycle Assess*, vol. 12, pp. 59–60, 2007.
- [70] T. L. Nguyen, “Environmental pollution in Vietnam’s craft villages,” *E3S Web of Conferences*, vol. 175, p. 6012, 2020, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202017506012>
- [71] L. Van Thang, N. H. Thanh, and N. Van Tuan, “Environment security for traditional craft villages in Bac Ninh province (Vietnam),” *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences*, vol. 48, no. 1, pp. 14–23, 2018.
- [72] T. T. H. Nguyen and D. D. Nguyen, “Identify some environmental conflicts of craft village Man Xa, Yen Phong district, Bac Ninh province,” *Journal of Geographical Research*, vol. 2, pp. 75–82, 2022.
- [73] J. Atherton, “Declaration by the metals industry on recycling principles,” *Int J Life Cycle Assess*, vol. 12, pp. 59–60, 2007.
- [74] N. T. Pho, “Application of ICP-MS method to determine and assess heavy metal pollutants (Cd, As, Pb, Zn) in solid waste, soil, and air dust at aluminum recycling Van Mon craft village, Yen phong, Bac Ninh,” *Journal of analytical sciences*, vol. 4, no. 28, p. 7, 2022.
- [75] T. B. T. Thanh, “Survey on total suspended particulate PM and SO₂ contents in Man Xa aluminum recycling craft village, Van Mon commune, Yen Phong district, Bac Ninh province,” *Scientific Journal of Natural Resources and Environment*, no. 43, pp. 132–138, 2022.
- [76] M. Herrador, T. T. Dat, D. D. Truong, L. T. Hoa, and K. Łobacz, “The Unique Case Study of Circular Economy in Vietnam Remarking Recycling Craft Villages,” *Sage Open*, vol. 13, no. 3, pp. 21582440231199940–21582440231199940, 2023, doi: 10.1177/21582440231199939.
- [77] N. C. Vinh and M. T. L. Anh, “Accumulation of heavy metals in the ground due to waste water from Yen Phong Aluminium- recycling village, Bac Ninh province,” *Science and Technology Magazine*, vol. 3, no. 43, pp. 46–51, 2007.
- [78] D. T. Nguyen, D. H. Nguyen, Y. L. Tran, and T. T. Q. Nguyen, “Assessing Health Damage Cost Due to Environmental Pollution in a Metal Recycling Village in Van Mon Commune, Yen Phong District, Bac Ninh Province,” *VNU JOURNAL OF ECONOMICS AND BUSINESS*, vol. 36, no. 3, pp. 64–74, 2020.
- [79] D. Rodier, S. Norton, and W. D. Environmental Protection Agency, “Framework for ecological risk assessment,” Environmental Protection Agency, Washington, DC (United States). Risk ..., 1992.
- [80] L. Hakanson, “An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach,” *Water Res*, vol. 14, no. 8, pp. 975–1001, 1980.
- [81] A. Aksu, D. Yasar, and O. Uslu, “Assessment of marine pollution in Izmir Bay: Heavy metal and organic compound concentrations in surficial sediments,”

- Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, vol. 22, no. 5, pp. 387–416, 1998.
- [82] CEPA, “Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Polychlorinated dioxins and furans (PCDD/Fs). In: Canadian environmental quality guidelines, 1999,” 2001.
 - [83] Anastas Paul and E. Nicolas, “Green Chemistry: Principles and Practice,” *Chem Soc Rev*, vol. 39, no. 1, pp. 301–312, 2010, doi: 10.1039/B918763B.
 - [84] S. Armenta, S. Garrigues, and M. de la Guardia, “Green analytical chemistry,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 27, no. 6, pp. 497–511, 2008.
 - [85] M. Tobiszewski, “Metrics for green analytical chemistry,” *Analytical methods*, vol. 8, no. 15, pp. 2993–2999, 2016.
 - [86] P. T. Anastas, “Green chemistry and the role of analytical methodology development,” *Crit Rev Anal Chem*, vol. 29, no. 3, pp. 167–175, 1999.
 - [87] US EPA, “Basics of Green Chemistry.”
 - [88] Yin, L., Yu, L., Guo, Y., Wang, C., Ge, Y., Zheng, X., Zhang, N., You, J., Zhang, Y., & Shi, M. (2024). Green analytical chemistry metrics for evaluating the greenness of analytical procedures. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 101013.
 - [89] US EPA, “Method 8290A- SW-846 Test Method 8290A: Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by High-Resolution Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS),” 2007.
 - [90] O. P. Heemken, N. Theobald, and B. W. Wenclawiak, “Comparison of ASE and SFE with Soxhlet, Sonication, and Methanolic Saponification Extractions for the Determination of Organic Micropollutants in Marine Particulate Matter,” *Anal Chem*, vol. 69, no. 11, pp. 2171–2180, Jun. 1997, doi: 10.1021/ac960695f.
 - [91] O. Zuloaga, N. Etxebarria, L. A. Fernández, and J. M. Madariaga, “Optimization and comparison of MAE, ASE and Soxhlet extraction for the determination of HCH isomers in soil samples,” *Fresenius J Anal Chem*, vol. 367, no. 8, pp. 733–737, 2000, doi: 10.1007/s002160000459.
 - [92] H. Yang, K. Comstock, and L. Lopez, “Comparison of Soxhlet and accelerated solvent extraction for leachable and extractable analysis of packing material,” *Thermo Scientific Application Note*, vol. 1108, pp. 1–9, 2014.
 - [93] Wang, P., Zhang, Q., Wang, Y., Wang, T., Li, X., Ding, L., & Jiang, G. (2010). Evaluation of Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction and microwave-assisted extraction for the determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soil and fish samples. *Analytica Chimica Acta*, 663(1), 43–48.
 - [94] Nguyen Thi, X., Nguyen Xuan, H., Chu, D. B., Bui, Q. M., Nguyen, T. D., le Hoang, T. A., Le, T. M., Tu, B. M., Tran, T. M., & Vu, D. N. (2023). Analysis of PCDD/Fs in environmental samples by using gas chromatography in combination with high resolution mass spectrometry: optimization of sample preparation. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1–17..

- [95] Nguyen Xuan, H., Phan Dinh, Q., Nguyen Thi, X., Mai Thi Hong, H., Nguyen Phuc, A., le Van, N., Bui Quang, M., Nguyen Quang, T., Chu Dinh, B., Nguyen Tien, D., Anh Le Hoang, T., & Vu Duc, N. (2024). Occurrence and Contamination Levels of Polychlorinated Dibenzo- P -Dioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) in Soil and Sediment in the Vicinity of Recycled Metal Casting Villages: A Case Study in Vietnam. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 1–26. <https://doi.org/10.1080/15320383.2024.2407643>.
- [96] V. N. Fishman, G. D. Martin, and L. L. Lamparski, “Comparison of a variety of gas chromatographic columns with different polarities for the separation of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by high-resolution mass spectrometry,” *J Chromatogr A*, vol. 1139, no. 2, pp. 285–300, 2007.
- [97] US EPA, “Definition and procedure for the determination of the method detection limit, Revision 2,” 2016.
- [98] E. W. Group, A. Williams, S. L. R. Ellison, and M. Rosslein, *EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement*. Eurachem, 2000.
- [99] F. Pena-Pereira, W. Wojnowski, and M. Tobiszewski, “AGREE—Analytical GREENness Metric Approach and Software,” *Anal Chem*, vol. 92, no. 14, pp. 10076–10082, Jul. 2020, doi: 10.1021/acs.analchem.0c01887.
- [100] W. D. C. Environmental Protection Agency United States, “Guidelines for ecological risk assessment,” 1998.
- [101] N. Klaas M. Faber, “Estimating the uncertainty in estimates of root mean square error of prediction: application to determining the size of an adequate test set in multivariate calibration,” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 49, no. 1, pp. 79–89, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(99\)00027-1](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(99)00027-1).
- [102] G. W. Dr. Latimer Jr., *Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL, Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements*. Oxford University Press, 2023. doi: 10.1093/9780197610145.001.0001.
- [103] S. S. Alterary and N. H. Marei, “Fly ash properties, characterization, and applications: A review,” *J King Saud Univ Sci*, vol. 33, no. 6, p. 101536, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101536>.
- [104] 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), 98–108.
- [105] Giuliani, S., Romanelli, M., Piazza, R., Vecchiato, M., Pizzini, S., Tranchida, G., D’Agostino, F., Romano, S., & Bellucci, L. G. (2019). Dataset for the assessment of selected POP’s pollution and effectiveness of environmental policies in the Bắc Giang Province and Cầu River (Northern Vietnam). *Data in Brief*, 27, 104689..

- [106] Ba Te, Zheng Minghui, Zhang Bing, Liu Wenbin, Xiao Ke, and Z. Lifei, "Estimation and characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from secondary copper and aluminum metallurgies in China," *Chemosphere*, vol. 75, no. 9, pp. 1173–1178, 2009.
- [107] B.-W. Yu, G.-Z. Jin, Y.-H. Moon, M.-K. Kim, J.-D. Kyoung, and Y.-S. Chang, "Emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from metallurgy industries in S. Korea," *Chemosphere*, vol. 62, no. 3, pp. 494–501, 2006.
- [108] Y. H. Wang, C. Lin, Y. C. Lai, and G. P. Chang-Chien, "Characterization of PCDD/Fs, PAHs, and heavy metals in a secondary aluminum smelter," *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, vol. 44, no. 13, pp. 1335–1342, 2009.
- [109] P. Łechtańska, G. Wielgoński, A. Grochowalski, M. Holtzer, and W. Ćwiąkański, "Dioxin emission from some metallurgical processes," *J. International Journal of Environment Pollution*, vol. 61, no. 3–4, pp. 261–277, 2017.
- [110] A. Buekens, L. Stieglitz, K. Hell, H. Huang, and P. Segers, "Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry," *Chemosphere*, vol. 42, no. 5–7, pp. 729–735, 2001.
- [111] H. Wang and P. Zhang, "Emission characteristics of PM, heavy metals, and dioxins in flue gases from sintering machines with wet and semi-dry flue gas desulfurization systems," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, pp. 46089–46099, 2021.
- [112] T. Zhou, X. Bo, J. Qu, L. Wang, J. Zhou, and S. Li, "Characteristics of PCDD/Fs and metals in surface soil around an iron and steel plant in North China Plain," *Chemosphere*, vol. 216, pp. 413–418, 2019.
- [113] Nguyen, H. X., Nguyen, X. T., Mai, H. T. H., Nguyen, H. T., Vu, N. D., Pham, T. T. P., Nguyen, T. Q., Nguyen, D. T., Duong, N. T., & Hoang, A. L. T. (2024). A Comprehensive Evaluation of Dioxins and Furans Occurrence in River Sediments from a Secondary Steel Recycling Craft Village in Northern Vietnam. *Molecules*, 29(8), 1788..
- [114] M. A. Gohari, R. Roshanak, S. Khabazi, and H. A. Hakimi, "Investigation of Dioxin/Furans, PAHs and Heavy Metals in Sarcheshmeh Copper Complex Soil, Iran," *Journal of Geoscience and Environment Protection*, vol. 5, no. 8, pp. 121–136, 2017.
- [115] R. Lohmann and K. C. Jones, "Dioxins and furans in air and deposition: a review of levels, behaviour and processes," *Science of The Total Environment*, vol. 219, no. 1, pp. 53–81, 1998.
- [116] Li, H., Liu, W., Tang, C., Lei, R., Wu, X., Gao, L., & Su, G. (2019). Emissions of 2, 3, 7, 8-substituted and non-2, 3, 7, 8-substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from secondary aluminum smelters. *Chemosphere*, 215, 92–100.
- [117] Wu, J., Hu, J., Wang, S., Jin, J., Wang, R., Wang, Y., & Jin, J. (2018). Levels, sources, and potential human health risks of PCNs, PCDD/Fs, and PCBs in an industrial area of Shandong Province, China. *Chemosphere*, 199, 382–389..
- [118] P. Łechtańska, G. Wielgoński, A. Grochowalski, M. Holtzer, and W. Ćwiąkański, "Dioxin emission from some metallurgical processes," *J.*

- International Journal of Environment Pollution*, vol. 61, no. 3–4, pp. 261–277, 2017.
- [119] Yang, Q., Yang, L., Shen, J., Yang, Y., Wang, M., Liu, X., Shen, X., Li, C., Xu, J., & Li, F. (2020). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) emissions from electric arc furnaces for steelmaking. *Emerging Contaminants*, 6, 330–336..
 - [120] O. Correa, L. Raun, H. Rifai, M. Suarez, T. Holsen, and L. Koenig, “Depositional flux of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in an urban setting,” *Chemosphere*, vol. 64, no. 9, pp. 1550–1561, 2006.
 - [121] M. M. Trinh and M. B. Chang, “Review on occurrence and behavior of PCDD/Fs and dl-PCBs in atmosphere of East Asia,” *Atmos Environ*, vol. 180, pp. 23–36, 2018.
 - [122] L. R. Gao, M. H. Zheng, B. Zhang, W. B. Liu, X. R. Zhao, and Q. H. Zhang, “Declining polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans levels in the sediments from Dongting Lake in China,” *Chemosphere*, vol. 73, no. 1, pp. S176–S179, 2008.
 - [123] H.-B. Moon, M. Choi, H.-G. Choi, and K. Kannan, “Severe pollution of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in sediments from Lake Shihwa, Korea: tracking the source,” *Mar Pollut Bull*, vol. 64, no. 11, pp. 2357–2363, 2012.
 - [124] C. Micheletti, A. Critto, and A. Marcomini, “Assessment of ecological risk from bioaccumulation of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in a coastal lagoon,” vol. 33, no. 1, pp. 45–55, 2007.
 - [125] Zhang, H., Ni, Y., Chen, J., Su, F., Lu, X., Zhao, L., Zhang, Q., & Zhang, X. (2008). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soils and sediments from Daliao River Basin, China. *Chemosphere*, 73(10), 1640–1648..
 - [126] Colombo, A., Benfenati, E., Bugatti, S. G., Celeste, G., Lodi, M., Rotella, G., Senese, V., & Fanelli, R. (2011). Concentrations of PCDD/PCDF in soil close to a secondary aluminum smelter. *Chemosphere*, 85(11), 1719–1724.
 - [127] Shen, C., Chen, Y., Huang, S., Wang, Z., Yu, C., Qiao, M., Xu, Y., Setty, K., Zhang, J., & Zhu, Y. (2009). Dioxin-like compounds in agricultural soils near e-waste recycling sites from Taizhou area, China: chemical and bioanalytical characterization. *Environment International*, 35(1), 50–55.
 - [128] N. T. H. Nhung, X.-T. T. Nguyen, V. D. Long, Y. Wei, and T. Fujita, “A review of soil contaminated with dioxins and biodegradation technologies: current status and future prospects,” *Toxics*, vol. 10, no. 6, p. 278, 2022.
 - [129] L. T. H. Le, N. D. Dat, N. H. Minh, and K.-A. Nguyen, “Characteristics of PCDD/Fs in soil and sediment samples collected from A-So former airbase in Central Vietnam,” *Sci Total Environ*, vol. 661, pp. 27–34, 2019.
 - [130] N. A. Kruse, J. Bowman, D. Lopez, E. Migliore, and G. P. Jackson, “Characterization and fate of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in soils and sediments at the Portsmouth Gaseous Diffusion Plant, Ohio,” *Chemosphere*, vol. 114, pp. 93–100, 2014.
 - [131] Li, W., Li, L., Wen, Z., Yan, D., Liu, M., Huang, Q., & Zhu, Z. (2023). Removal of dioxins from municipal solid waste incineration fly ash by low-

- temperature thermal treatment: Laboratory simulation of degradation and ash discharge stages. *Waste Management*, 168. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.05.044>.
- [132] W. S. Hinton and A. M. Lane, "Characteristics of municipal solid waste incinerator fly ash promoting the formation of polychlorinated dioxins," *Chemosphere*, vol. 22, no. 5–6, pp. 473–483, 1991.
- [133] M. M. Trinh and M. B. Chang, "Transformation of mono-to octa-chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in MWI fly ash during catalytic pyrolysis process," *Chemical Engineering Journal*, vol. 427, p. 130907, 2022.
- [134] J. Tuomisto, "Dioxins and dioxin-like compounds: toxicity in humans and animals, sources, and behaviour in the environment," *WikiJournal of Medicine*, vol. 6, no. 1, pp. 1–26, 2019.
- [135] Knutsen, H. K., Alexander, J., Barregård, L., Bignami, M., Brüschweiler, B., Ceccatelli, S., Cottrill, B., Dinovi, M., & Edler, L. (2018). Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food. *Efsa Journal*, 16(11), e05333–e05333..
- [136] L. G. Bellucci, M. Frignani, S. Raccanelli, and C. Carraro, "Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in surficial sediments of the Venice Lagoon (Italy)," *Mar Pollut Bull*, vol. 40, no. 1, pp. 65–76, 2000.
- [137] D. W. Green and R. H. Perry, "SOLUBILITIES," in *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*, 8th ed. /., New York: McGraw-Hill Education, 2008. [Online]. Available: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071422949/toc-chapter/chapter2/section/section18>
- [138] G. C. Pimentel and A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*. in A Series of chemistry books. W. H. Freeman; trade distributor: Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960. [Online]. Available: <https://books.google.com.vn/books?id=BsPQAAAAMAAJ>
- [139] H. J. Kreuzer and I. Tamblyn, *Thermodynamics*. in G - Reference, Information and Interdisciplinary Subjects Series. World Scientific, 2010. [Online]. Available: <https://books.google.com.vn/books?id=khzavUw-SqQC>

PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Chương trình nhiệt độ GC phân tích dioxin

Instrument Method: 2023 Cretech_Dioxin_60m column_5Windows_Full

TRACE 1300 Series GC Method

Acquisition Time

Use oven run time: Yes

Oven Method

Maximum temperature: 350.0 °C
 Prep-run timeout: 10.00 min
 Equilibration time: 0.50 min
 Ready delay: 0.00 min
 Oven on/off: On
 Cryogenics enable: Off
 Cryogenics threshold: 50.0 °C
 Cryogenics timeout: 60.00 min
 Initial temperature: 160.0 °C
 Initial hold time: 1.50 min
 Number of ramps: 3
 Ramp 01 rate: 30.0 °C/min
 Ramp 01 final temperature: 230.0 °C
 Ramp 01 hold time: 25.00 min
 Ramp 02 rate: 5.0 °C/min
 Ramp 02 final temperature: 240.0 °C
 Ramp 02 hold time: 7.00 min
 Ramp 03 rate: 5.0 °C/min
 Ramp 03 final temperature: 310.0 °C
 Ramp 03 hold time: 9.00 min

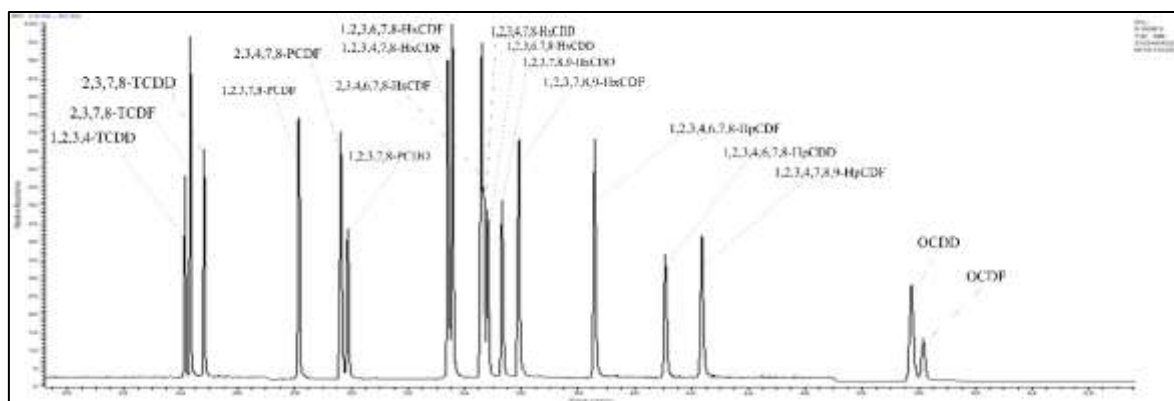
S/SL - Front Method

S/SL mode: Splitless
 Temperature enable: On
 Temperature: 290 °C
 Split flow enable: On
 Split flow: 70.0 mL/min
 Splitless time: 2.00 min
 Purge flow: 5.0 mL/min
 Constant septum purge: Off
 Stop purge for: 2.00 min
 Carrier mode: Constant Flow
 Carrier flow enable: On
 Carrier flow: 1.200 mL/min
 Vacuum compensation: On
 Carrier gas saver enable: On
 Carrier gas saver flow: 20.0 mL/min
 Carrier gas saver time: 6.00 min
 Backflush enable: On
 Backflush start time: 1.50 min
 Backflush duration: GC Run Time

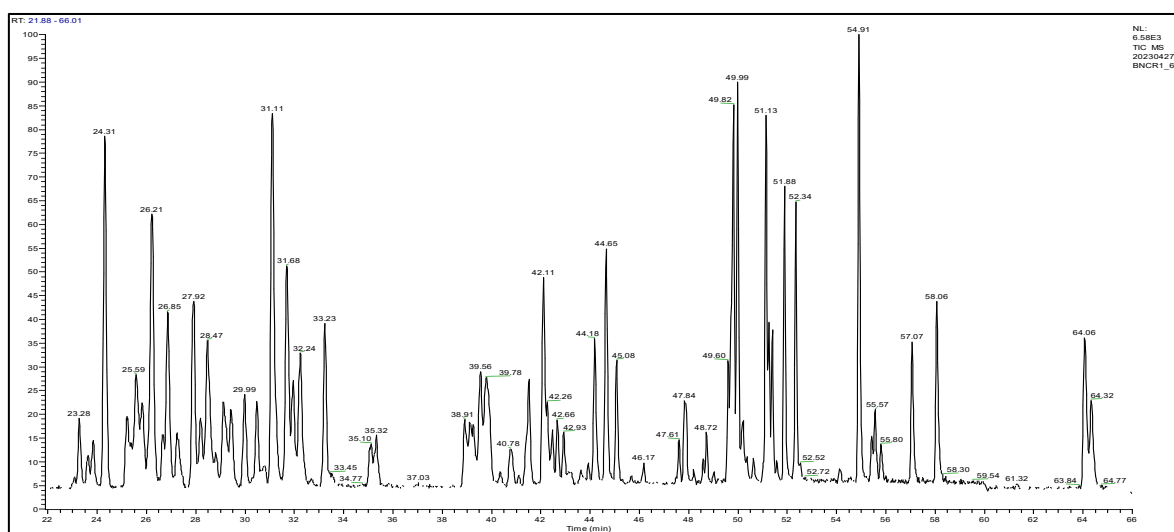
Aux. Zones Method

Aux. temperature #1 enable: On

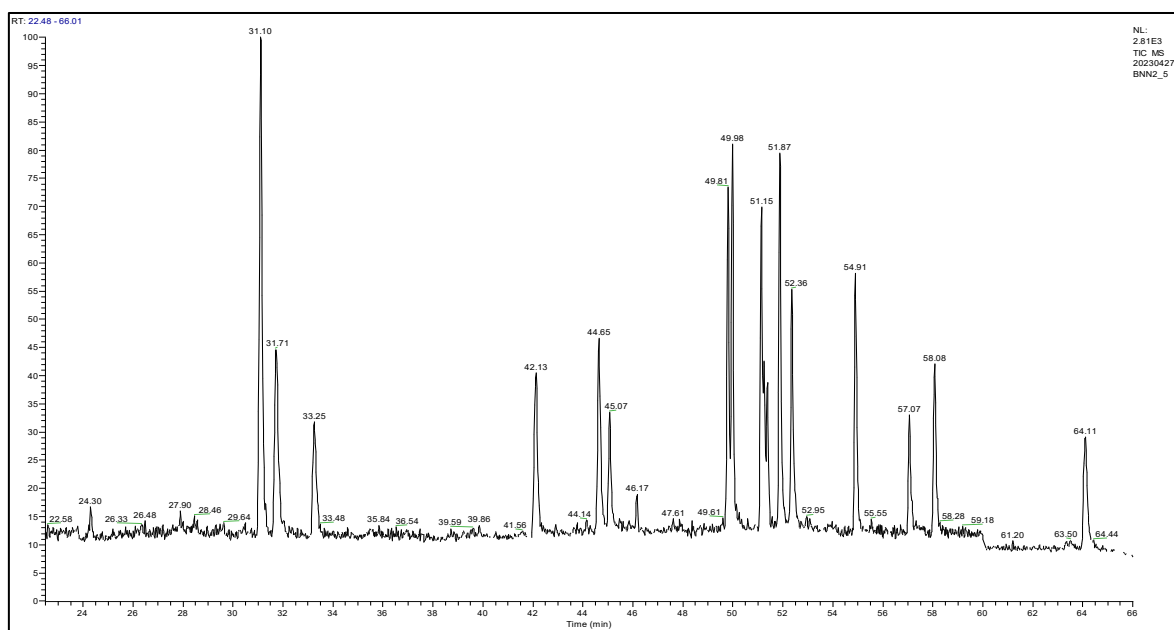
Phụ lục 2: Sắc đồ phân tích PCDD/Fs



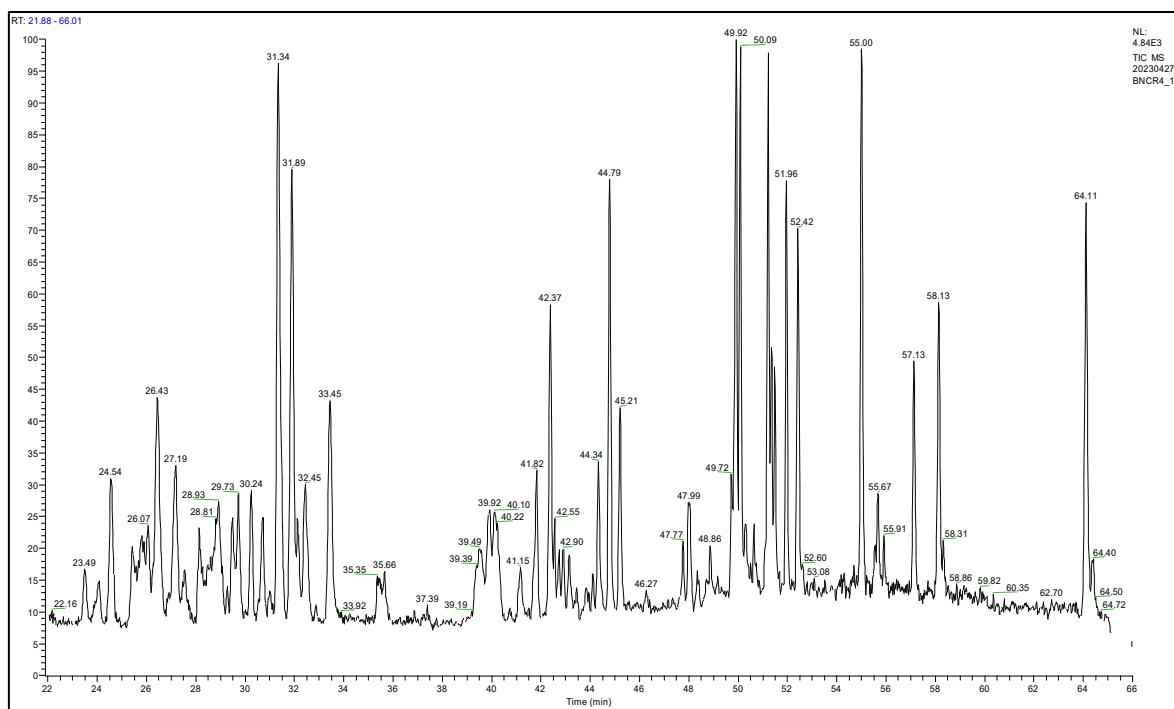
Hình P2.1 Sắc đồ phân tích mẫu chuẩn MCS 3



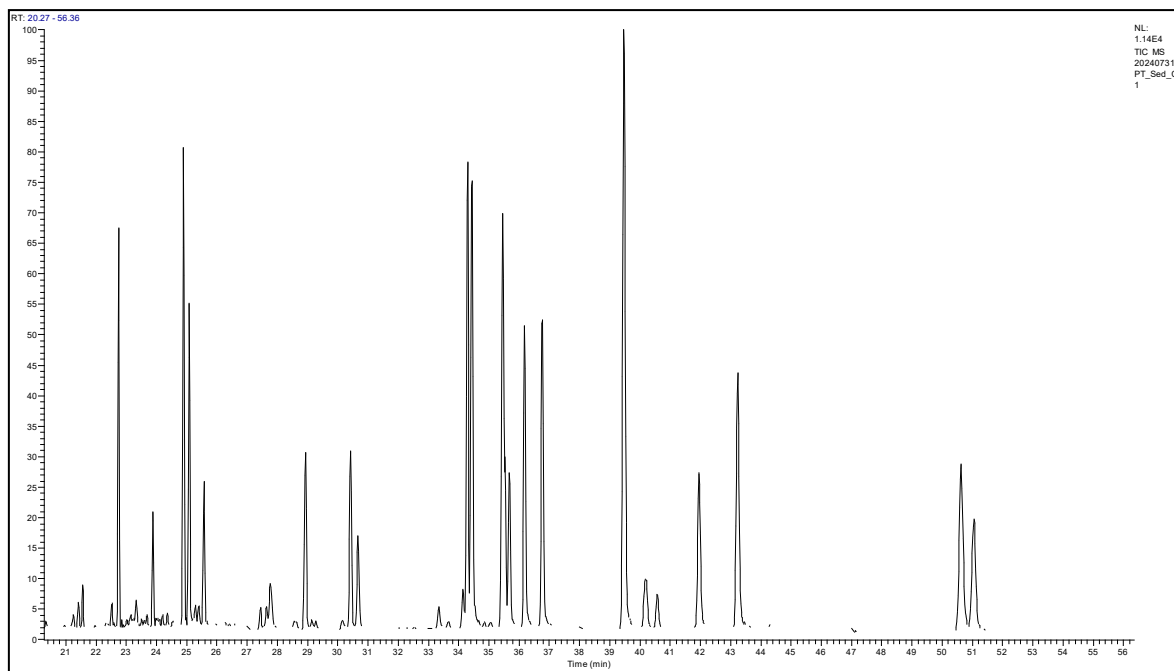
Hình P2.2: Sắc đồ phân tích mẫu tro bay



Hình P2.3: Sắc đồ phân tích mẫu đất



Hình P2.4: Sắc đồ phân tích mẫu trầm tích



Hình P2.4: Sắc đồ phân tích mẫu tro đáy

Phụ lục 3: Giao diện phần mềm AGREEprep

AGREEprep - Analytical Greenness Metric for Sample Preparation File About 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 Sample preparation placement Procedures that entail excessive sample transportation and apply sample preparation that is integrated in analytical procedures are favoured. Sample preparation placement: Select Modify the default weight: 1 2 3 4 5 	File About 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 Hazardous materials The use of toxic materials, including the use of acids and bases for derivatization and digestion, should be avoided. Input mass [g] or volume [mL] of problematic substances: Input Set Includes substances that practice via one of exposure pathways or labeled as bioaccumulative or persistent. Modify the default weight: 1 2 3 4 5 
File About 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 Sustainability, renewability, and reusability of materials The application of materials from sustainable and renewable sources should be prioritized. Data of the mass of sustainable and renewable materials to the total mass of materials used: Select Modify the default weight: 1 2 3 4 5 	File About 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 Waste In analytical chemistry, all material inputs, including the sample preparation stage, can be treated as waste. Input mass [g] or volume [mL] of waste: Input Set Modify the default weight: 1 2 3 4 5 
File About 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 Size economy of the sample Smaller sample sizes should be favoured, as long as sample representativeness is assured. Input mass [g] or volume [mL] of the sample: Input Set Modify the default weight: 1 2 3 4 5 	File About 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 Sample throughput Sample throughput determines the overall duration of the sample preparation stage. Input the number of samples that can be prepared in one hour: Input Set Modify the default weight: 1 2 3 4 5 
File About 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 Integration and automation Sample preparation should be simplified and automated if possible. 1. Select the number of discrete steps in the sample preparation procedure: Select 2. Select the degree of automation: Select Modify the default weight: 1 2 3 4 5 	File About 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 Energy consumption The power consumption per analysis should be minimized. Input the energy consumption [Wh] per sample, accounting for the sample throughput: Input Set Modify the default weight: 1 2 3 4 5 
File About 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 Post-sample preparation configuration for analysis The prepared sample matrix should be compatible with the analytical instrument, which in turn affects the overall environmental impact of the procedure. Select the final determination technique or its closest analogue: Select Modify the default weight: 1 2 3 4 5 	File About 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 Operator's safety Hazards associated with the procedure, including physical ones, should be minimized. The number of distinct hazards of chemical threats related to post-sample preparation (used chemicals and physical safety): Select Modify the default weight: 1 2 3 4 5 

Phụ lục 4: Một số hình ảnh lấy mẫu



Hình P4.1: Lò tái chế nhôm ở Mân Xá





Hình P4.2: Hình ảnh bãi chất thải và lấy mẫu đất