

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Đức Thắng

**NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ HAI PHƯƠNG PHÁP LẤY MẪU
CHỦ ĐỘNG VÀ THỤ ĐỘNG ĐỂ PHÂN TÍCH NỒNG ĐỘ
PCDD/PCDF VÀ DL-PCB TRONG MÔI TRƯỜNG
KHÔNG KHÍ XUNG QUANH**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC, VẬT LIỆU,
LUYỆN KIM VÀ MÔI TRƯỜNG**

Hà Nội - 2026

**HỌ VÀ TÊN TÁC GIẢ LUẬN VĂN
NGUYỄN ĐỨC THẮNG**

**NGÀNH
KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**NĂM TỐT
NGHIỆP 2026**

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Đức Thắng

**NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ HAI PHƯƠNG PHÁP LẤY MẪU
CHỦ ĐỘNG VÀ THỤ ĐỘNG ĐỂ PHÂN TÍCH NỒNG ĐỘ PCDD/PCDF
VÀ DL-PCB TRONG MÔI TRƯỜNG KHÔNG KHÍ XUNG QUANH**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC, VẬT LIỆU, LUYỆN KIM VÀ
MÔI TRƯỜNG**

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 8 52 03 20

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Phan Quang Thắng'.

TS. PHAN QUANG THẮNG

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Nguyễn Thanh Tuấn'.

TS. NGUYỄN THANH TUẤN

Hà Nội - 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn “*Nghiên cứu đánh giá hai phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động để phân tích nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCB trong môi trường không khí xung quanh*” là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

Học viên



Nguyễn Đức Thắng

LỜI CẢM ƠN

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến ban lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, các thầy cô trong khoa và ngoài khoa Công nghệ Môi trường và Năng lượng đã giảng dạy kiến thức, truyền đạt kinh nghiệm, tạo điều kiện giúp đỡ tôi hoàn thành chương trình học tập và thực hiện luận văn.

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành tới TS. Phan Quang Thắng đã tận tình hướng dẫn và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình nghiên cứu khoa học. Sự dẫn dắt và chia sẻ kinh nghiệm thực tế đã giúp tôi hoàn thành đề tài nghiên cứu một cách thành công.

Tôi xin chân thành cảm ơn tới các cán bộ thuộc phòng Quan trắc và Phân tích Dioxin - Trung tâm Nhiệt đới Việt Nga đã tạo điều kiện và tận tình giúp đỡ tôi hoàn thành luận văn này.

Cuối cùng tôi xin bày tỏ lòng biết ơn tới gia đình và bạn bè đã động viên và giúp đỡ tôi vượt qua mọi khó khăn trong suốt thời gian qua để hoàn thiện luận văn này.

Với điều kiện thời gian cũng như kinh nghiệm còn hạn chế, luận văn không thể tránh được nhưng thiếu sót. Rất mong nhận được sự góp ý, đánh giá của thầy cô để luận văn được hoàn thiện hơn.

Xin chân trọng cảm ơn!

Hà Nội, ngày 13 tháng 6 năm 2026

Học viên



Nguyễn Đức Thắng

MỤC LỤC

DANH MỤC BẢNG	
DANH MỤC HÌNH	
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	3
1.1 Tổng quan về PCDD/PCDF, dl-PCB và ô nhiễm chúng ở Việt Nam	3
1.1.1 Cấu trúc hóa học	3
1.1.2 Hệ số độc tương đương (TEF) và nồng độ độc tương đương (TEQ)	4
1.1.3 Nguồn phát sinh, đặc tính hóa lý và phân bố trong môi trường .	5
<i>1.1.3.1 Nguồn phát sinh PCDD/PCDF và dl-PCBs trong môi trường</i> ...	5
<i>1.1.3.2 Đặc tính hóa lý và cơ chế phân bố trong môi trường</i>	6
1.2.1 Phương pháp lấy mẫu chủ động	7
1.2.2 Phương pháp lấy mẫu thụ động	8
1.3 Tình hình nghiên cứu	10
1.3.1 Tình hình nghiên cứu trong nước	10
1.3.2 Tình hình nghiên cứu trên thế giới	11
1.4 Điều kiện tự nhiên và đặc điểm môi trường không khí Hà Nội	13
1.4.1 Điều kiện tự nhiên	13
1.4.2 Đặc điểm môi trường khí quyển và nguồn thải	13
1.4.3 Hiện trạng ô nhiễm PCDD/PCDF và dl-PCBs và cơ sở lựa chọn Hà Nội làm khu vực nghiên cứu	14
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	17
2.1 Đối tượng nghiên cứu	17
2.1.1 Nhóm PCDD/PCDF	17
2.1.2 Nhóm dl-PCB	17
2.2. Địa điểm và thời gian lấy mẫu	18
2.2.1 Địa điểm	18
2.2.2 Thời gian và chu kỳ lấy mẫu	20

2.3 Phương pháp nghiên cứu	21
2.3.1 Phương pháp lấy mẫu chủ động	21
2.3.1.1 <i>Thiết bị và vật liệu lấy mẫu</i>	21
2.3.1.2 <i>Quy trình chuẩn bị vật liệu hấp phụ</i>	22
2.3.1.3 <i>Quy trình lấy mẫu và thu mẫu</i>	22
2.3.2 Phương pháp lấy mẫu thụ động	22
2.3.2.1 <i>Thiết bị và vật liệu lấy mẫu</i>	22
2.2.2.2 <i>Quy trình đặt mẫu và thu mẫu</i>	23
2.2.3 Danh mục hóa chất, chất chuẩn	23
2.2.4 Phương pháp xử lý và phân tích mẫu trong phòng thí nghiệm 25	
2.2.4.1 <i>Chiết, tách mẫu</i>	25
2.2.4.2 <i>Phân tích mẫu</i>	26
2.2.5 Phương pháp tính hệ số lấy mẫu R_s	27
2.2.5.1 <i>Hiệu chuẩn các thông số cần thiết</i>	29
2.2.5.2 <i>Xác định R_s cơ bản cho các đồng phân</i>	31
2.2.5.3 <i>Tính toán giá trị R_s trung bình, độ lệch chuẩn và hệ số biến thiên</i>	31
2.2.6 Phương pháp đánh giá đặc trưng ô nhiễm PCDD/PCDF và dl-PCBs	32
2.2.6.1 <i>Tính nồng độ độc tương đương (TEQ)</i>	32
2.2.6.2 <i>Phân tích đặc điểm phân bố đồng loại (Congener profile)</i>	32
2.2.7 So sánh hai phương pháp lấy mẫu AAS và PAS	33
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	34
3.1 Hệ số lấy mẫu (R_s) trong phương pháp lấy mẫu thụ động	34
3.1.1 Điều kiện khí tượng trong thời gian triển khai lấy mẫu	34
3.1.2 Kết quả tính hệ số lấy mẫu R_s, độ lệch chuẩn và hệ số biến thiên	35

3.2 Đặc trưng ô nhiễm PCDD/PCDF và dl-PCBs trong không khí Hà Nội	40
3.2.1 Kết quả thu được từ phương pháp lấy mẫu chủ động	40
3.2.1.1 <i>Nồng độ tổng PCDD/PCDF và dl-PCBs</i>	40
3.2.1.2 <i>Biến thiên theo mùa và không gian</i>	41
3.2.1.3 <i>Đặc trưng đồng loại PCDD/PCDF và dl-PCBs thu được từ mẫu AAS</i>	44
3.2.2 Kết quả thu được từ phương pháp lấy mẫu thụ động	45
3.2.2.1 <i>Nồng độ tổng PCDD/PCDF và dl-PCBs</i>	45
3.2.2.2 <i>Biến thiên theo mùa và không gian</i>	46
3.2.2.3 <i>Đặc trưng đồng loại PCDD/PCDF và dl-PCBs thu được từ mẫu PAS</i>	47
3.3. So sánh phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động	50
3.3.1. So sánh định lượng về nồng độ	50
3.3.1.1. <i>Nồng độ khối lượng ΣPCDD/PCDF</i>	50
3.3.1.2. <i>Nồng độ khối lượng Σdl-PCB</i>	52
3.3.1.3. <i>Nồng độ độc tương đương</i>	53
3.3.2. So sánh dữ liệu đồng loại PCDD/PCDF và dl-PCBs	54
3.3.2.1. <i>Chỉ số tương đồng dữ liệu</i>	54
3.3.2.2. <i>So sánh dữ liệu các đồng loại PCDD/PCDF</i>	55
3.3.2.3. <i>So sánh dữ liệu các đồng loại dl-PCB</i>	56
3.3.3. Tổng hợp so sánh và khuyến nghị lựa chọn phương pháp	57
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	59
KẾT LUẬN	59
KIẾN NGHỊ	60
TÀI LIỆU THAM KHẢO	62
PHỤ LỤC 1: KẾT QUẢ PHÂN TÍCH	
PHỤ LỤC 2: MỘT SỐ HÌNH ẢNH	

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AAS	Active Air Sampling	Lấy mẫu không khí chủ động
CV	Coefficient of Variation	Hệ số biến thiên
dl-PCBs	Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls	Các chất policlobiphenyl tương tự dioxin
Σ dl-PCB	Total dioxin-like PCBs	Tổng nồng độ của các PCB giống dioxin
GAPS	Global Atmospheric Passive Sampling network	Mạng lưới quan trắc không khí toàn cầu của Canada
GFF	Glass Fiber Filter	Giấy lọc sợi thủy tinh
HRGC/HRMS	High Resolution Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry	Sắc ký khí phân giải cao kết hợp khối phổ phân giải cao
HpCDF	Heptachlorodibenzofuran	Heptachlorodibenzofuran
K_{OA}	Octanol-Air Partition Coefficient	Hệ số phân bố Octanol-không khí
OCDD	Octachlorodibenzo-p-dioxin	Đồng loại Octachlorodibenzo-dioxin
OCDF	Octachlorodibenzofuran	Đồng loại Octachlorodibenzo-furan
PAS	Passive Air Sampling	Lấy mẫu không khí thụ động
PCA	Principal Component Analysis	Phân tích thành phần chính
PCDDs	Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins	Các chất đồng loại Policlodibenzo-dioxins
PCDD/PCDF	Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Polychlorinated Dibenzofurans	Các chất Policlodibenzo- <i>p</i> -dioxins/Policlodibenzofurans
PCDFs	Polychlorinated Dibenzofurans	Các chất đồng loại Policlodibenzo-furans

Σ PCDD/PCDF	Total Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans	Tổng nồng độ của tất cả các đồng loại dioxin và furan
PUF	Polyurethane Foam	Vật liệu hấp phụ xốp Polyurethane
PUF-PAS	Polyurethane Foam Passive Air Sampler	Thiết bị lấy mẫu không khí thụ động sử dụng Polyurethane Foam
POPs	Persistent Organic Pollutants	Các hợp chất hữu cơ khó phân hủy
PSC	Percent Similarity Coefficient	Chỉ số tương đồng dữ liệu
R_s	Sampling Rate	Hệ số lấy mẫu
RSD	Relative Standard Deviation	Độ lệch chuẩn tương đối
SD	Standard Deviation	Độ lệch chuẩn
Σ TEF	Total Toxic Equivalency Factor	Hệ số độc tương đương
Σ TEQ	Total Toxic Equivalency Quantity	Nồng độ độc tương đương
US.EPA	United States Environmental Protection Agency	Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ
ΔU_{OA}	Internal Energy of Phase Transition	Năng lượng chuyển pha nội tại
WHO	World Health Organization	Tổ chức y tế thế giới
WHO-TEQ	WHO Toxic Equivalency Quantity	Giá trị tương đương độc tính theo WHO

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1 Cấu trúc chung của dioxin và các hợp chất tương tự dioxin.....	4
Bảng 1.2 Hệ số độc (TEF) của PCDD/PCDF và dl-PCBs.....	5
Bảng 2.1 Nhóm các chất PCDD/PCDF cần phân tích.....	17
Bảng 2.2 Nhóm các chất dl-PCB cần phân tích.....	18
Bảng 2.3 Danh sách hóa chất, chất chuẩn, vật liệu.....	23
Bảng 3.1 Thông số lấy mẫu tại đô thị và ngoại ô Hà Nội.....	34
Bảng 3.2 Một số thông số hóa lý của PCDD/PCDF và dl-PCBs.....	35
Bảng 3.3 Hệ số lấy mẫu RS sau khi tính toán.....	36
Bảng 3.4 So sánh Rs thu được với các nghiên cứu khác trên thế giới.....	37
Bảng 3.5 Tổng hợp hệ số Rs, độ lệch chuẩn và hệ số biến thiên.....	38
Bảng 3.6 Nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs thu được qua AAS.....	40
Bảng 3.7 Nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs thu được qua PAS.....	46
Bảng 3.8 So sánh Σ PCDD/PCDF giữa AAS và PAS.....	51
Bảng 3.9 So sánh Σ dl-PCB giữa AAS và PAS (fg/m ³).....	52
Bảng 3.10 So sánh Σ TEQ AAS và PAS (fg WHO-TEQ/m ³).....	53
Bảng 3.11 Chỉ số PSC giữa AAS và PAS.....	54
Bảng 3.12 So sánh giữa hai phương pháp lấy mẫu AAS và PAS.....	57

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1	Quá trình tích lũy chất phân tích trên thiết bị lấy mẫu thụ động	8
Hình 2.1	Sơ đồ vị trí lấy mẫu AAS và PAS tại đô thị và ngoại ô Hà Nội.....	19
Hình 2.2	Hình ảnh thiết bị lấy mẫu khí chủ động.....	21
Hình 2.3	Thiết bị lấy mẫu khí thụ động PUF-PAS	23
Hình 2.4	Hình ảnh chương trình chạy tính R_S trên phần mềm Matlab.....	28
Hình 2.5	Sử dụng phần mềm R tổng hợp dữ liệu vi khí hậu trên NOAA	29
Hình 3.1	So sánh hệ số R_S của PCDD/Fs và dl-PCBs	39
Hình 3.2	Biến thiên theo mùa tại 2 vị trí đô thị và ngoại ô qua mẫu AAS	41
Hình 3.3	Đặc trưng đồng loại PCDD/PCDF thu được từ mẫu AAS	44
Hình 3.4	Đặc trưng đồng loại dl-PCB thu được từ mẫu AAS	45
Hình 3.5	Biến thiên theo mùa tại 2 vị trí đô thị và ngoại ô qua mẫu PAS	46
Hình 3.6	Đặc trưng đồng loại PCDD/PCDF thu được từ mẫu PAS	48
Hình 3.7	Đặc trưng đồng loại dl-PCBs thu được từ mẫu PAS	49
Hình 3.8	So sánh dữ liệu đồng loại PCDD/PCDF tại hai khu vực lấy mẫu ...	55
Hình 3.9	So sánh dữ liệu đồng loại dl-PCBs tại hai khu vực lấy mẫu.....	56

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận văn

Dioxin và các hợp chất tương tự dioxin là tên gọi chung của một nhóm chất hữu cơ độc hại, khó phân hủy (Persistent Organic Pollutants, POPs). Trong đó, PCDD/PCDF (Polychlorodibenzo-p-dioxins/ Polychlorodibenzo furans, PCDDs/PCDFs) gồm 75 chất đồng loại dioxin và 135 đồng loại furan với độc tính khác nhau. Polychlorobiphenyls (PCBs) thuộc nhóm chlorinated hydrocarbons gồm 209 chất cùng loại khác nhau trong đó có 12 chất có biểu hiện độc tính tương tự dioxin nên được gọi là PCBs tương tự dioxin (dl-PCBs). Chúng là những hóa chất rất độc hại, tồn tại bền vững trong môi trường, có khả năng phát tán rộng, tích lũy trong các hệ sinh thái và gây tác hại nghiêm trọng cho sức khỏe của con người và môi trường. PCDD/PCDF được Tổ chức Nghiên cứu Ung thư Quốc tế xếp vào nhóm độc loại 1 tức là nhóm gây ung thư dẫn đến tử vong đối với người [1].

Hiện nay Việt Nam đang đối mặt với nguy cơ ô nhiễm PCDD/PCDF từ nhiều nguồn. Từ hậu quả của chiến tranh hóa học do Mỹ phun rải chất diệt cỏ, các hoạt động đốt lộ thiên các sản phẩm nông nghiệp, rác thải sinh hoạt quy mô lớn tại các địa phương, lò đốt rác thải y tế và rác thải công nghiệp không đạt tiêu chuẩn. Bên cạnh đó, tốc độ đô thị hóa nhanh chóng tại các thành phố lớn như Hà Nội, Hồ Chí Minh đang tạo ra nguy cơ phát thải PCDD/PCDF và dl-PCB trong môi trường không khí xung quanh, ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe của người dân.

Hiện tại, hệ thống quan trắc PCDD/PCDF trong môi trường không khí xung quanh tại Việt Nam vẫn còn rất nhiều hạn chế về tần suất cũng như mạng lưới quan trắc. Phương pháp lấy mẫu khí chủ động sử dụng máy bơm hút lưu lượng cao theo phương pháp TO-9A cho phép xác định nồng độ PCDD/PCDF tức thời trong không khí với độ chính xác cao. Tuy nhiên, chi phí vận hành cao, kỹ thuật phức tạp, yêu cầu nguồn điện ổn định, nhân công vận hành thiết bị và sự giới hạn số lượng thiết bị có thể triển khai lấy mẫu đồng thời là những vấn đề gặp phải của phương pháp lấy mẫu này khi muốn mở rộng mạng lưới quan trắc. Để khắc phục những hạn chế trên, phương pháp lấy mẫu thụ động đã và đang được nghiên cứu, phát triển rộng rãi trên thế giới như một giải pháp bổ sung và thay thế hiệu quả. Phương pháp này hoạt động dựa trên nguyên lý

khuếch tán phân tử tự nhiên, không cần nguồn điện, cho phép đặt đồng thời tại nhiều địa điểm với chi phí thấp, tích lũy mẫu trong thời gian dài (khoảng 90 ngày) và phản ánh nồng độ trung bình dài hạn trong môi trường xung quanh, cung cấp dữ liệu về không gian đáng tin cậy. Được áp dụng thành công trong các mạng lưới quan trắc toàn cầu GAPS [2].

Tuy nhiên, để có thể biết chính xác nồng độ ô nhiễm thực tế trong không khí khi sử dụng phương pháp lấy mẫu thụ động yêu cầu phải tính được hệ số lấy mẫu (Sampling rate- R_s , $m^3/ngày$). Thông số này phụ thuộc vào các giá trị vi khí hậu tại khu vực lấy mẫu và đặc tính hóa lý của các chất nghiên cứu, hiện tại rất ít các nghiên cứu thực hiện đánh giá và hiệu chỉnh thực nghiệm hệ số lấy mẫu này tại điều kiện khí hậu nhiệt đới ẩm gió mùa ở Việt Nam.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Trước yêu cầu thực tế nêu trên, đề tài "Nghiên cứu đánh giá hai phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động để phân tích nồng độ PCDD/PCDF, dl-PCBs trong môi trường không khí xung quanh" được thực hiện nhằm hiệu chỉnh hệ số lấy mẫu thực nghiệm cho điều kiện khí hậu nhiệt đới ẩm gió mùa tại Việt Nam, đồng thời đánh giá khả năng ứng dụng của phương pháp lấy mẫu thụ động trong quan trắc PCDD/PCDF và dl-PCB so với phương pháp lấy mẫu chủ động truyền thống.

3. Nội dung nghiên cứu

Đề tài được thực hiện với ba nội dung nghiên cứu chính sau:

- Tính toán hệ số lấy mẫu (R_s) trong phương pháp lấy mẫu không khí thụ động dưới điều kiện khí tượng treo mẫu thực tế tại Việt Nam.
- Đánh giá đặc trưng ô nhiễm PCDD/PCDF và dl-PCB trong mẫu không khí thụ động và chủ động tại hai khu vực đô thị và ngoại ô thành phố Hà Nội.
- So sánh đặc điểm, ưu nhược điểm của hai phương pháp lấy mẫu.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1 Tổng quan về PCDD/PCDF, dl-PCB và ô nhiễm chúng ở Việt Nam

1.1.1 Cấu trúc hóa học

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) và Polychlorinated dibenzofurans (PCDF), thường được gọi chung là Dioxin, là các hợp chất hữu cơ thơm đa vòng chứa Clo. Về cấu trúc, PCDD bao gồm hai vòng benzene nối với nhau qua hai nguyên tử oxy, trong khi PCDF chỉ có một cầu nối oxy và một liên kết trực tiếp giữa hai vòng carbon (Bảng 1.1). Bao gồm 75 chất đồng loại dioxin và 135 đồng loại furan với độc tính khác nhau. Polichlorinated biphenyls (PCBs) thuộc nhóm chlorinated hydrocarbons gồm 209 chất cùng loại khác nhau trong đó có 12 chất có biểu hiện độc tính tương tự dioxin nên được gọi là PCBs tương tự dioxin (dl-PCBs) [3]. Chúng là những hóa chất độc hại, tồn tại bền vững trong môi trường, có khả năng phát tán rộng, tích lũy trong các hệ sinh thái và gây tác hại nghiêm trọng đến sức khỏe của con người và môi trường. Trong nhóm 17 đồng loại độc của dioxin/furan thì 2,3,7,8-TCDD là chất độc nhất, nó là chất gây ung thư cho con người (ung thư các tổ chức phần mềm, ung thư tiền liệt tuyến, các bệnh về ung thư đường hô hấp như ung thư phổi, phế quản, khí quản, thanh quản), ngoài ra nó còn là tác nhân gây ra một loạt các bệnh nguy hiểm khác như bệnh sạm da, bệnh tiểu đường, bệnh đau tủy, ung thư, bệnh thần kinh ngoại vi, có thể dẫn đến tử vong. Nguy hiểm hơn, 2,3,7,8-TCDD còn gây thiếu năng sinh dục cho cả nam và nữ, sinh con quái thai, dị dạng. 2,3,7,8-TCDD được Tổ chức Nghiên cứu Ung thư Quốc tế xếp vào nhóm độc loại 1 tức là nhóm gây ung thư dẫn đến tử vong đối với người. Độc tính của dioxin được thể hiện qua giá trị liều gây chết trung bình (Median Lethal Dose – LD₅₀), tức là khối lượng chất độc trên một đơn vị thể trọng để làm chết 50% số vật thí nghiệm [1]. Do ảnh hưởng đến môi trường cũng như sức khỏe người dân của dioxin/furan và dl-PCBs, Thủ tướng Chính phủ Việt Nam cũng đã ban hành quyết định số 1598/QĐ-TTg năm 2017 về việc thực hiện kế hoạch Quốc gia đến năm 2025, tầm nhìn đến 2030 dựa trên Công ước Stockholm nhằm hạn chế và tiến tới loại bỏ các chất POPs ở Việt Nam.

Bảng 1.1 Cấu trúc chung của dioxin và các hợp chất tương tự dioxin

TT	Tên	Cấu trúc chung	Công thức tiêu biểu
1	Dioxin		 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD)
2	Furan		 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran (2,3,4,7,8-PeCDF)
3	PCBs		 3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB-26)

1.1.2 Hệ số độc tương đương (TEF) và nồng độ độc tương đương (TEQ)

Do sự đa dạng về cấu trúc và mức độ độc tính khác nhau giữa các đồng loại, khái niệm hệ số độc tương đương (Toxic Equivalency Factor-TEF) được đưa ra để chuẩn hóa và so sánh. TEF được định nghĩa là tỷ lệ độc tính của một đồng loại so với 2,3,7,8-TCDD (đồng loại độc nhất, TEF=1.TEF) do tổ chức y tế thế giới (WHO) ban hành năm 2025, hiện được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu, quản lý môi trường. Từ đó, nồng độ độc tương đương (Toxic Equivalent-TEQ) được tính theo công thức sau:

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

Trong đó C_i là nồng độ độc của các đồng loại thứ i và TEF_i là hệ số độc tương đương tương ứng. Hệ số độc tương đương của các đồng loại PCDD/PCDF và dl-PCBs độc nhất được trình bày dưới bảng sau (bảng 1.2).

Bảng 1.2 Hệ số độc (TEF) của PCDD/PCDF và dl-PCBs

Chất đồng loại	Hệ số độc	Chất đồng loại	Hệ số độc
	WHO-TEF (2005)		WHO-TEF (2005)
2378-TCDD	1	3,4,4',5-TCB (81)	0,0003
12378-PeCDD	1	3,3',4,4'-TCB (77)	0,0001
123478-HxCDD	0,1	2',3,4,4',5- PeCB (123)	0,00003
123678-HxCDD	0,1	2,3',4,4',5-PeCB (118)	0,00003
123789-HxCDD	0,1	2,3,4,4',5- PeCB (114)	0,00003
1234678-HpCDD	0,01	2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0,00003
OCDD	0,0003	3,3',4,4',5-PeCB (126)	0,1
2378-TCDF	0,1	2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0,00003
12378-PeCDF	0,03	2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	0,00003
23478-PeCDF	0,3	2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0,00003
123478-HxCDF	0,1	3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0,03
123678-HxCDF	0,1	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0,00003
234678-HxCDF	0,1		
123789-HxCDF	0,1		
1234678-HpCDF	0,01		
1234789-HpCDF	0,01		
OCDF	0,0003		

1.1.3 Nguồn phát sinh, đặc tính hóa lý và phân bố trong môi trường

1.1.3.1 Nguồn phát sinh PCDD/PCDF và dl-PCBs trong môi trường

Ô nhiễm PCDD/PCDF và dl-PCBs hiện nay là vấn đề mang tính toàn cầu. Nguồn phát sinh của dioxin và các hợp chất tương tự dioxin ngoài đến từ tự nhiên như các hoạt động cháy rừng, núi lửa... thì chúng có nguồn gốc chủ yếu đến từ các hoạt động của con người, bao gồm: sử dụng vũ khí hóa học trong chiến tranh, sản phẩm phụ được hình thành trong quá trình sản xuất, công nghiệp, đốt nhiên liệu hóa thạch, đốt rác hoặc các hoạt động giao thông. Các ngành luyện kim màu, sản xuất xi măng, công nghiệp giấy, bột giấy, sản xuất các hóa chất chlorine hữu cơ cũng là những nguồn phát sinh đáng kể ra ngoài môi trường [4]. Trong các hoạt động đã kể trên, đốt rác, xử lý các chất thải công nghiệp là nguồn phát thải lớn PCDD/PCDF và dl-PCBs ra ngoài môi trường không khí. Việc sử dụng các lò đốt không đủ tiêu chuẩn, thiếu hệ thống kiểm

soát không khí là nguyên nhân chính gây phát thải dioxin và các hợp chất tương tự ra ngoài môi trường. Ngoài ra đối với các nước trong khu vực Đông Nam Á còn chịu ảnh hưởng từ các nguồn phát thải tầm xa [5]. Nguồn gốc của chúng có nhiều mối liên hệ chặt chẽ với quá trình công nghiệp hóa và đô thị hóa nên nồng độ PCDD/Fs và dl - PCB có thể tăng lên đáng kể ở các nước đang phát triển trong đó có Việt Nam. Chúng tồn tại trong môi trường không khí xung quanh dưới dạng pha khí và hạt và gây những tổn hại đến hệ miễn dịch của con người.

1.1.3.2 Đặc tính hóa lý và cơ chế phân bố trong môi trường

Trong môi trường không khí, dioxin và các hợp chất tương tự tồn tại đồng thời ở pha khí và pha hạt. Sự cân bố giữa hai pha này không cố định mà là một cân bằng động, phụ thuộc vào bản chất hóa lý của từng đồng loại, điều kiện nhiệt độ và nồng độ hạt bụi lơ lửng trong không khí. Sự phân bố, vận chuyển, lắng đọng và thời gian lưu của dioxin và các hợp chất tương tự trong môi trường không khí chịu ảnh hưởng của một số thông số nhiệt độ lực học đặc trưng sau đây:

+ Hệ số phân bố Octanol-không khí (Octanol Air partition coefficient - K_{OA}) là thông số quyết định ái lực của các hợp chất POPs đối với bề mặt hữu cơ, từ đó xác định trạng thái tồn tại của chúng trong khí quyển. Các đồng phân có khối lượng phân tử nhẹ (ít Clo) có giá trị K_{OA} thấp hơn, cho phép chúng tồn tại trong pha hơi và dễ dàng được hấp thụ bởi các đĩa PUF. Các đồng phân có khối lượng phân tử cao như OCDD hay các PCB có nhiều Clo có giá trị K_{OA} cao, chúng gần như chỉ được tìm thấy ở pha hạt [6]. Trong các thuật toán được sử dụng để tính toán nồng độ như Matlab, $\log K_{OA}$ là thông số đầu vào cốt lõi để xác định thể tích lấy mẫu hiệu dụng (V_{eff}) cho từng đồng phân cụ thể.

+ Năng lượng chuyển pha nội tại (Internal phase transfer- ΔU_{OA}) đại diện cho mức năng lượng cần thiết để một phân tử PCDD/PCDF hay dl-PCBs chuyển từ trạng thái hấp phụ trên bề mặt sang pha khí. Giá trị của ΔU_{OA} càng lớn, sự phân bố của đồng loại đó càng phụ thuộc vào nhiệt độ. Vào mùa hè, nhiệt độ cao cung cấp năng lượng giúp các phân tử vượt qua được ΔU_{OA} , đẩy chúng từ pha bụi qua pha hơi nhiều hơn. Vào mùa đông, năng lượng nhiệt thấp khiến các đồng phân này bị giữ lại, giảm nồng độ của chúng trong pha khí [6].

Do phân bố phức tạp giữa pha khí và pha hạt, phụ thuộc vào điều kiện nhiệt độ của các đồng loại PCDD/PCDF và dl-PCBs đã đặt ra những thách thức

trong việc quan trắc chính xác nồng độ của chúng trong không khí. Các phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động đã được nghiên cứu và phát triển để có thể lấy mẫu đại diện cho cả hai pha hoặc tập trung riêng vào pha khí.

1.2 Tổng quan phương pháp lấy mẫu

Việc xác định nồng độ các hợp chất PCDD/PCDF và dl-PCBs trong không khí xung quanh đòi hỏi kỹ thuật lấy mẫu khắt khe do nồng độ của chúng cực thấp (thường ở mức fg/m^3 đến pg/m^3) và sự phân bố phức tạp giữa pha khí và pha hạt. Hiện nay, hai phương pháp tiếp cận chính được sử dụng rộng rãi là lấy mẫu chủ động (AAS) và lấy mẫu thụ động (PAS).

1.2.1 Phương pháp lấy mẫu chủ động

Phương pháp lấy mẫu chủ động sử dụng một thiết bị bơm cơ học để hút một thể tích không khí xác định qua một hoặc nhiều các vật liệu hấp phụ, thu giữ các chất cần phân tích qua cả pha khí và pha hạt. Quá trình lấy mẫu này hoàn toàn mang tính chủ động do được người vận hành kiểm soát các thông số đo. Đối với dioxin và các hợp chất tương tự tồn tại ở cả pha hạt và pha hơi, hệ thống lấy mẫu chủ động được thiết kế để có thể thu được cả 2 pha. Bao gồm bộ lọc sợi thủy tinh (Glass fiber filter-GFF) để thu giữ pha hạt và phần tiếp theo là vật liệu hấp phụ xốp (polyurethane foam -PUF) để thu giữ pha hơi các chất ô nhiễm. Nồng độ chất ô nhiễm trong không khí được tính theo công thức sau:

$$C (\text{pg}/\text{m}^3) = m / V$$

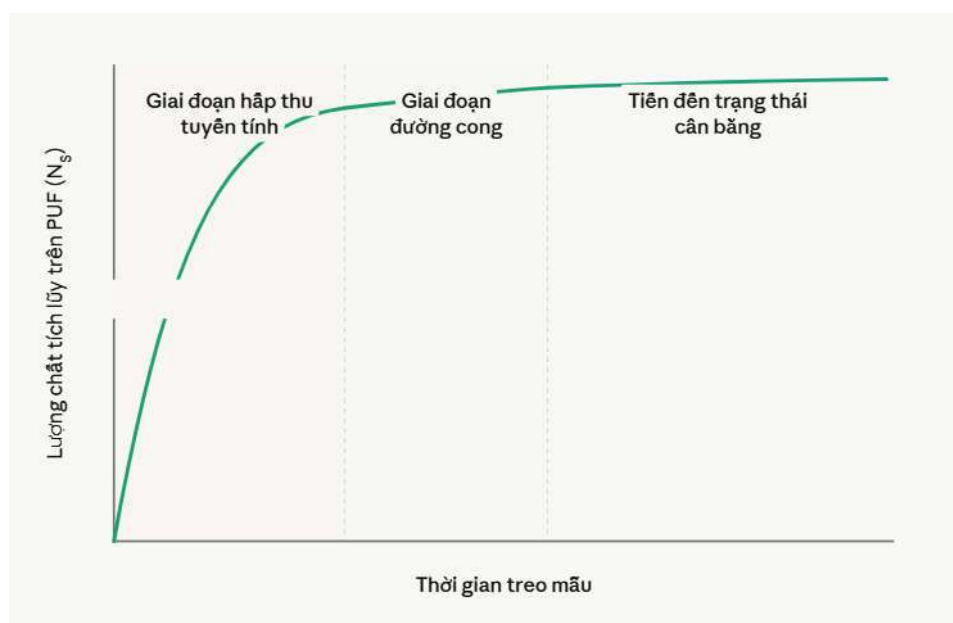
Trong đó m là khối lượng chất phân tích được thu giữ trên các vật liệu hấp phụ (pg), V là tổng thể tích không khí đã thu được lưu lại trên hệ thống (m^3) được hiệu chuẩn về điều kiện tiêu chuẩn. Hệ thống lấy mẫu chủ động dùng cho phân tích PCDD/PCDF và dl-PCBs thường sử dụng thiết bị lấy mẫu thể tích lớn, với lưu lượng hút khoảng 200 lít/phút, thời gian lấy mẫu từ 24 đến 48 tiếng để thể tích thu được trên 325 m^3 để nồng độ các chất phân tích vượt ngưỡng phát hiện của phương pháp. Tất cả quá trình lấy mẫu đều dựa trên phương pháp US.EPA TO-9A của Cơ quan BVMT Mỹ [7].

Phương pháp lấy mẫu chủ động được áp dụng phổ biến trong quan trắc môi trường không khí xung quanh vì độ tin cậy của nó, kết quả phản ánh giá trị tức thời trong khoảng thời gian lấy mẫu. Với lưu lượng lấy mẫu lớn, thể tích thu mẫu lên đến hàng trăm m^3 , phương pháp có giới hạn định lượng thấp và thu

được đầy đủ 17 đồng loại của PCDD/PCDF và 12 đồng loại dl-PCBs ngay cả ở những khu vực có nền mẫu thấp. Tuy nhiên, phương pháp cũng có những hạn chế khi chi phí vận hành cao, yêu cầu nguồn điện ổn định, nhân công giám sát thường xuyên, gây khó khăn khi triển khai đồng thời ở nhiều địa điểm và việc triển khai ở các địa điểm xa xôi, thiếu hạ tầng là không khả thi. Các hạn chế này đã thúc đẩy sự phát triển của phương pháp lấy mẫu thụ động như một giải pháp bổ sung hoặc thay thế phù hợp hơn với giám sát diện rộng và dài hạn.

1.2.2 Phương pháp lấy mẫu thụ động

Phương pháp lấy mẫu khí thụ động dựa trên quá trình khuếch tán phân tử tự nhiên của các chất ô nhiễm từ môi trường không khí vào vật liệu hấp thụ mà không cần năng lượng. Quá trình thu nhận mẫu trong PAS trải qua ba giai đoạn: giai đoạn hấp thụ tuyến tính (Linear uptake) là giai đoạn thích hợp nhất để lấy mẫu định lượng, giai đoạn tiếp theo là hấp thụ phi tuyến (Curvilinear), khi lượng chất tích lũy trên PUF tăng đến mức đáng kể so với giá trị cân bằng thì tốc độ tích lũy giảm dần và cuối cùng là giai đoạn cân bằng (Equilibrium), lượng tích lũy tiến đến giá trị bão hòa, không còn phụ thuộc vào thời gian lấy mẫu nữa [8]. Đối với các hợp chất có hệ số phân bố Octanol-Không khí (K_{oa}) cao như Dioxin, quá trình lấy mẫu thường duy trì ở giai đoạn tuyến tính trong khoảng 30–90 ngày.



Hình 1.1 Quá trình tích lũy chất phân tích trên thiết bị lấy mẫu thụ động

Từ đó, nồng độ chất phân tích được tính theo công thức:

$$C_{air} = m / (R_s \cdot t)$$

Trong đó, C_{air} là nồng độ trung bình trong không khí (pg/m^3), m là khối lượng chất thu được trên vật liệu hấp thụ (pg), R_s là hệ số lấy mẫu (sampling rate, $\text{m}^3/\text{ngày}$) và t là thời gian triển khai lấy mẫu (ngày). Hệ số R_s là thông số quan trọng của phương pháp lấy mẫu thụ động, phản ánh tốc độ mà thiết bị tích lũy chất phân tích từ không khí. Hệ số R_s phụ thuộc vào hệ số khuếch tán D , diện tích bề mặt tiếp xúc của vật liệu cùng các yếu tố vi khí hậu như tốc độ gió, nhiệt độ và độ ẩm [9].

Nhiều loại thiết bị PAS đã được phát triển và ứng dụng trong quan trắc các chất POPs nói chung. Sự khác biệt giữa các thiết bị chủ yếu nằm ở vật liệu hấp thụ và thiết kế buồng bảo vệ. Phương pháp lấy mẫu thụ động để phân tích PCDD/PCDF và dl-PCBs thường sử dụng thiết bị PUF-PAS, thiết bị gồm 1 đĩa PUF hình trụ được đặt trong buồng bảo vệ bằng thép không gỉ gồm 2 chén úp vào nhau và có khe hở cho không khí lưu thông qua đĩa PUF bên trong. PUF-PAS đã được triển khai thành công trong nhiều nghiên cứu quan trắc với quy mô lớn, bao gồm mạng lưới GAPS [2].

Phương pháp lấy mẫu thụ động có nhiều ưu điểm vượt trội với chi phí vận hành thấp, không cần nguồn điện để duy trì và nhân lực vận hành thường xuyên. dễ triển khai hệ thống mạng lưới quan trắc tại nhiều điểm đồng thời, mẫu thu được phản ánh nồng độ trung bình trong thời gian dài. Kết quả phản ánh phơi nhiễm tổng thể tốt hơn các phương pháp đo ngắn hạn [10]. Các ưu điểm trên có giá trị đặc biệt cho các nước đang phát triển như Việt Nam trong giám sát diện rộng nơi nguồn lực hạ tầng còn hạn chế. Tuy nhiên, ngoài những ưu điểm kể trên, việc không thể phân tách riêng biệt nồng độ ô nhiễm giữa pha khí và pha hạt và PUF chứa đồng thời cả 2 pha. Ngoài ra, hệ số lấy mẫu R_s không cố định đòi hỏi phải có sự hiệu chỉnh riêng biệt cho từng khu vực lấy mẫu quan trắc. Một hạn chế khác là phương pháp lấy mẫu thụ động có giới hạn định lượng phụ thuộc vào thời gian thu mẫu và không cho biết chính xác nồng độ ô nhiễm trong thời gian tức thời hay biến động trong ngắn hạn [11].

Việc sử dụng 2 phương pháp lấy mẫu song song AAS-PAS xuất phát từ sự khác biệt cơ chế thu mẫu. Hai phương pháp AAS và PAS khác nhau hoàn

toàn về cơ chế thu mẫu. AAS dùng lực hút cơ học để thu đồng thời cả pha khí và pha hạt trong thời gian ngắn (vài giờ đến một ngày), cho nồng độ tức thời với độ chính xác cao nhưng đòi hỏi điện, thiết bị cồng kềnh và nhân lực vận hành, khó triển khai đồng thời tại nhiều nơi hoặc trong thời gian dài. PAS thu mẫu bằng khuếch tán phân tử tự nhiên, chủ yếu hấp thụ pha khí, tích lũy liên tục trong nhiều tuần đến vài tháng, chi phí thấp và dễ mở rộng mạng lưới quan trắc, tuy nhiên nó có một điểm yếu căn bản: PAS chỉ cho biết lượng chất tích lũy trên PUF, không cho biết trực tiếp nồng độ trong không khí. Để chuyển đổi sang nồng độ thật, PAS buộc phải biết hệ số lấy mẫu R_s ($m^3/ngày$).

1.3 Tình hình nghiên cứu

1.3.1 Tình hình nghiên cứu trong nước

Ở nước ta hiện nay, các nhà quản lý đặc biệt quan tâm đến nguồn phát thải PCDD/PCDF và dl-PCBs đến từ các lò đốt rác, do các quá trình nhiệt đặc biệt là quá trình thiêu và đốt được coi là nguồn chủ yếu phát thải PCDD/PCDF và dl-PCBs ra môi trường. Trong quá trình xử lý, các loại rác thải có chứa các hợp chất hữu cơ và Clo được đốt cháy trong các lò đốt, nhiệt độ cao và sự thiếu oxy là điều kiện lý tưởng để tạo thành PCDD/PCDF và được phát tán vào khí thải lò đốt dưới dạng bụi mịn hoặc khí. Trong điều kiện nhiệt độ cao, chúng được phát tán lên cao trong khói thải và phát tán ra xa theo các dòng khí thải, lan rộng ra môi trường xung quanh. Chúng có thể lưu lại trong không khí, hoặc tích lũy trên bề mặt đất, vào nước và các chuỗi thức ăn sinh học, làm gia tăng nguy cơ phơi nhiễm và gây hại đến sức khỏe con người và hệ sinh thái [12].

Phương pháp lấy mẫu không khí thụ động đã được sử dụng trong lấy mẫu để phân tích PCDD/PCDF và dl-PCBs trong các điểm nóng về dioxin cũng như trong môi trường đô thị. Nổi bật là các nghiên cứu sự phát tán ô nhiễm PCDD/PCDF và dl-PCBs trong môi trường không khí nhằm đánh giá rủi ro đến sức khỏe người dân tại các điểm nóng về ô nhiễm chất độc hóa học là Đà Nẵng Trịnh Khắc Sáu và các cộng sự. Trong nghiên cứu dài hạn sự biến đổi theo thời gian của nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs trong không khí xung quanh tại sân bay Đà Nẵng từ năm 2017-2020. Kết quả thu được cho thấy nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs cao nhất được ghi nhận ở phía Bắc sân bay, khu vực từng là điểm nóng về dioxin và trong thời gian lấy mẫu đã có các hoạt động xây dựng, khai quật đất nhiễm dioxin mà không có sự che phủ, PCDD/PCDF

và dl-PCBs dễ dàng phát tán vào không khí đặc biệt là trong điều kiện khí hậu khô nóng và có gió mạnh. Nồng độ giảm dần về phía Tây và phía Nam, 2 khu vực xa điểm nóng [13].

Trong nghiên cứu tại điểm nóng về dioxin ở sân bay Biên Hòa trong giai đoạn từ 2020 đến 2022, 4 vị trí lấy mẫu khí thụ động được đặt tại 4 khu dân cư xung quanh sân bay nhằm theo dõi sự biến đổi nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs về không gian, thời gian và theo mùa. Kết quả nghiên cứu cho thấy do sự phân tán bụi từ điểm nóng, biến động về không gian của nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs phụ thuộc vào hướng gió và khoảng cách từ điểm nóng. Khu vực Trung Dũng gần điểm nóng nhất (~ 500 m) và nằm trong 2 hướng gió chính ở cả 2 mùa có nồng độ cao nhất. Biến động theo thời gian cho thấy, hoạt động khai quật đất nhiễm vào năm 2021 ở phía Tây điểm nóng (gần khu vực Bửu Long) khiến nồng độ khu vực này tăng lên, sau khi hết khai quật nồng độ ở đây đã giảm vào năm 2022. Tương tự như trên là khu vực Quang Vinh phía Nam điểm nóng, nồng độ tăng lên khi có khai quật vào năm 2022. Biến động theo mùa cho thấy, nồng độ dioxin trung bình vào mùa khô cao hơn so với mùa mưa ở cả 4 khu vực khoảng 1,4 lần [14].

1.3.2 Tình hình nghiên cứu trên thế giới

Trong nghiên cứu của Min Yoonki và các cộng sự phương pháp lấy mẫu khí thụ động đã được sử dụng để xác định nồng độ, đặc điểm ô nhiễm của PCDD/PCDF và dl-PCBs tại 10 thành phố vệ tinh của Seoul trong vòng 2 năm. Các điểm quan trắc này đại diện cho các đặc trưng của các khu vực khác nhau: Khu dân cư đô thị, khu công nghiệp, hỗn hợp đô thị-nông thôn và khu vực nông thôn. Kết quả thu được cho thấy nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs dao động lần lượt từ 0,59-29,7 pg/ngày và 3,44-99,7 pg/ngày, nồng độ cao nhất được ghi nhận tại khu công nghiệp. Đáng chú ý, mặc dù có ít nguồn phát thải hơn khu công nghiệp nhưng khu vực hỗn hợp đô thị và nông thôn lại sở hữu tỷ trọng các đồng phân có độc tính cao (nhóm tetra, penta) lớn nhất. Đây là nghiên cứu đầu tiên về việc sử dụng PAS trong đánh giá nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs tại Hàn Quốc, nghiên cứu đã khẳng định hiệu quả của PAS trong việc giám sát liên tục và dài hạn các tác nhân ô nhiễm này, đặc biệt là tại các khu vực khó tiếp cận bằng các phương pháp quan trắc truyền thống [15].

Một nghiên cứu khác của J. Cortes và các cộng sự đã sử dụng PAS để xác định nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs tại 1 thành phố nhỏ và 1 siêu đô thị của Colombia nhằm xác định nguồn ô nhiễm chính cũng như ảnh hưởng của các yếu tố khí hậu như lượng mưa và nhiệt độ. Kết quả cho thấy sự khác biệt đáng kể về nồng độ giữa 2 thành phố này. Nồng độ PCDD/PCDF tại siêu đô thị được ghi nhận mức cao hơn (373 fg/m^3) so với thành phố nhỏ (64 fg/m^3) tại các khu vực chịu ảnh hưởng từ giao thông. Ngược lại, nồng độ PCBs tại khu công nghiệp thành phố nhỏ lại cao hơn so với siêu đô thị với các mức trung bình lần lượt là 6668 fg/m^3 và 4388 fg/m^3 . Cả 2 thành phố đều cho thấy nồng độ các đồng phân OCDD và HpCDF cao vượt trội tại các khu vực giao thông. Trong khi đó nồng độ dl-PCBs được thể hiện qua các tác động từ các hoạt động của khu công nghiệp. Kết quả từ phương pháp lấy mẫu PAS cho thấy dữ liệu nồng độ của các đồng phân mang đặc tính riêng biệt của từng nguồn thải [16].

Mufei Li và các cộng sự đã nghiên cứu sự biến thiên về không gian và thời gian của PCDD/PCDF và dl-PCBs xung quanh lò đốt rác thải rắn sinh hoạt sử dụng cả hai phương pháp lấy mẫu khí thụ động và mẫu không khí chủ động, để chứng minh hiệu quả của PAS như một công cụ giám sát và nghiên cứu lâu dài. Các mẫu được đặt theo các hướng gió chính của khu vực trong năm với khoảng cách từ vị trí đặt mẫu đến nhà máy xử lý nằm trong khoảng 600 m đến 8000 m. Kết quả thu được cho thấy, hàm lượng trung bình của PCDD/PCDF và dl-PCBs trong các mẫu không khí thụ động dao động trong khoảng từ $0,086 \pm 0,058$ đến $0,76 \pm 0,51 \text{ pg TEQ/Nm}^3$ và 39 ± 26 đến $170 \pm 120 \text{ pg/m}^3$. Kết quả sự phân bố không gian của PCDD/PCDF và dl-PCBs cho thấy nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs giảm khi khoảng cách đến nguồn phát thải tăng phù hợp hướng gió thịnh hành. Điều này cho thấy tác động đáng chú ý của lò đốt rác thải đối với nồng độ của PCDD/PCDF ở khu vực xuôi chiều gió. Sự chiếm ưu thế của PCDFs trong tổng nồng độ của PCDD/PCDF cho thấy chúng có nguồn gốc từ các quá trình nhiệt và nguồn nhân tạo. Phân tích các thành phần chính (PCA) đã chứng minh rằng nguồn phát thải từ lò đốt rác thải rắn sinh hoạt là yếu tố chính tạo ra PCDD/PCDF và dl-PCBs trong không khí xung quanh [17].

Trong nghiên cứu hiện trạng ô nhiễm và tiềm năng gây ung thư của PCDD/PCDF trong không khí xung quanh lò đốt rác thải đô thị quy mô lớn của Hui-Ru Li và các cộng sự, tác giả đã sử dụng phương pháp lấy mẫu thụ động

kéo dài một năm để thu thập dữ liệu và sử dụng phân tích thành phần ma trận dương (PMF) để xác định nguồn gốc của các hợp chất này. Kết quả cho thấy nhà máy đốt rác là nguồn chính phát thải PCDD/PCDF ra ngoài môi trường không khí xung quanh. Nồng độ PCDD/PCDF giảm dần khi khoảng cách đến nhà máy xử lý tăng lên và cao hơn vào mùa đông so với các mùa khác. Kết quả tính toán rủi ro sức khỏe cho thấy nguy cơ ung thư ở một số vị trí là đáng lo ngại, cần tiếp tục theo dõi và kiểm soát phát thải dioxin từ nhà máy xử lý để bảo vệ sức khỏe cộng đồng [18].

1.4 Điều kiện tự nhiên và đặc điểm môi trường không khí Hà Nội

1.4.1 Điều kiện tự nhiên

Hà Nội nằm ở Tây Bắc đồng bằng sông Hồng, tổng diện tích tự nhiên khoảng 3358,6 km² với phần diện tích đồng bằng chiếm phần lớn (3/4 diện tích). Địa hình bằng phẳng ở vùng trung tâm, kết hợp với mật độ xây dựng đô thị cao tạo ra điều kiện bất lợi cho sự phát tán chất ô nhiễm theo chiều thẳng đứng, đặc biệt trong những ngày nghịch nhiệt vào mùa đông khi lớp biên khí quyển bị nén thấp.

+ Nhiệt độ: Hà Nội có nhiệt độ trung bình năm khoảng 23,6°C, sự chênh lệch nhiệt độ lớn giữa mùa hè và mùa đông ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình bay hơi và ngưng tụ của các hợp chất POPs.

+ Độ ẩm và lượng mưa: Hà Nội có độ ẩm trung bình cao, lượng mưa tập trung theo mùa (tháng 5 đến tháng 10).

+ Hướng, tốc độ gió: Hà Nội chịu ảnh hưởng của 2 hướng gió chính, gió mùa Đông – Bắc (khô, lạnh) vào mùa đông và gió mùa Đông – Nam (nóng, ẩm) vào mùa hè. Tốc độ gió ở Hà Nội thường thấp, dẫn đến khả năng phát tán gió theo phương ngang kém [19].

1.4.2 Đặc điểm môi trường khí quyển và nguồn thải

Môi trường không khí tại Hà Nội hiện đang chịu áp lực từ quá trình đô thị hóa nhanh chóng và các hoạt động công nghiệp ngoại vi:

+ Ô nhiễm bụi mịn (PM_{2.5}) thường xuyên vượt ngưỡng quy chuẩn (QCVN 05:2023/BTNMT). Đây là giá thể quan trọng cho các hợp chất có hệ số K_{OA} cao (như PCDD/PCDF và dl-PCBs) bám dính và vận chuyển trong không khí.

+ Hệ thống nguồn thải: Các nguồn thải từ giao thông, quá trình đốt lộ thiên từ ngoại thành hầu hoạt động sản xuất của các khu công nghiệp ngoại vi theo gió di chuyển vào thành phố gây ô nhiễm không khí nghiêm trọng.

Ngoài ra Một đặc điểm khí tượng tiêu cực ảnh hưởng lớn đến chất lượng không khí Hà Nội là hiện tượng nghịch nhiệt thường xuyên xảy ra vào mùa đông và các giai đoạn chuyển mùa. Vào đêm hay sáng sớm, lớp không khí sát mặt đất nguội đi nhanh hơn lớp bên trên, tạo thành một lớp ngăn cản sự khuếch tán thẳng đứng của các chất gây ô nhiễm, khiến nồng độ bụi mịn và các hóa chất độc hại tích tụ ở tầng thấp, gây ra các đợt ô nhiễm không khí kéo dài [20].

1.4.3 Hiện trạng ô nhiễm PCDD/PCDF và dl-PCBs và cơ sở lựa chọn Hà Nội làm khu vực nghiên cứu

Số liệu thực đo PCDD/PCDF và dl-PCBs trong không khí Hà Nội còn khá hạn chế so với các đô thị lớn ở Đông Á. Nghiên cứu có hệ thống nhất đến nay là của Sau T.K khi nghiên cứu đánh giá nồng độ và sự biến đổi theo mùa và thời gian của PCDD/PCDF và dl-PCBs trong môi trường không khí xung quanh ở Hà Nội từ năm 2017- 2021. Nghiên cứu tập trung vào việc đánh giá mức độ ô nhiễm tại 3 khu vực dân cư khác nhau: khu đô thị Cầu Giấy, khu công nghiệp-ngoại ô Quang Minh và khu nông thôn Ba Vì. Kết quả thu được cho thấy, tổng giá trị tương đương độc tính trung bình của PCDD/PCDF và dl-PCB ($\sum TEQ_{D/F\&dl}$) trong khu vực Ngoại ô (QM) là cao nhất (506 fg/PUF/ngày) và dao động từ 317 đến 752 fg/PUF/ngày. So với giá trị ở khu vực QM, giá trị $\sum TEQ_{D/F\&dl}$ trung bình thấp hơn ở khu vực Cầu Giấy (CG) (372 đến 615 fg/PUF/ngày; trung bình: 482 fg/PUF/ngày) và giá trị thấp nhất xảy ra ở Nông thôn (BV) dao động từ 121 đến 414 fg/PUF/ngày với mức trung bình là 231 fg/PUF/ngày. Nghiên cứu cho thấy hoạt động sản xuất ở khu công nghiệp QM làm tăng nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs trong không khí ở khu vực này và khu vực BV. Còn khu vực đô thị CG lại cao nhất vào mùa Đông do sự gia tăng ô nhiễm không khí do hoạt động giao thông và việc đốt rơm rạ và sinh khối theo gió đẩy khối bụi vào trung tâm thành phố Hà Nội thường diễn ra vào cuối Thu và mùa Đông, hiện tượng nghịch nhiệt xảy ra vào mùa Đông ở khu vực đô thị cũng góp phần làm tăng nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs do các chất ô nhiễm khó khuếch tán và tích tụ trong không khí [21].

Hà Nội có biến thiên nhiệt độ, độ ẩm hàng năm tương đối cao. Biên nhiệt độ năm lên đến $\sim 18^{\circ}\text{C}$, duy trì độ ẩm hàng năm (75-84% trung bình theo mùa) đại diện cho một khu vực nghiên cứu chuẩn khí hậu nhiệt đới [19], khác biệt hẳn so với hẳn lớn các nghiên cứu trên thế giới chỉ tập trung ở vùng ôn đới. Ngoài ra, không khí Hà Nội chịu ảnh hưởng đồng thời của nhiều nhóm nguồn phát thải PCDD/PCDF với đặc trưng các đồng phân khác nhau: giao thông đô thị, đốt than hộ gia đình, đốt rác tự phát, hoạt động khu công nghiệp ngoại ô, và đốt sinh khối nông nghiệp theo mùa. Sự đa dạng nguồn này là điều kiện lý tưởng để kiểm tra khả năng của hai phương pháp trong việc phân biệt đặc trưng ô nhiễm giữa các khu vực với nguồn phát thải khác nhau.

Từ kết quả của các nghiên cứu trong và ngoài nước cho thấy phương pháp lấy mẫu chủ động lẫn thụ động đều có khả năng trong việc đánh giá nồng độ, sự phân bố theo không gian và biến thiên theo mùa của PCDD/PCDF và dl-PCBs trong môi trường không khí xung quanh, đặc biệt tại các khu vực điểm nóng ô nhiễm công nghiệp và đô thị. Tuy nhiên, trong các nghiên cứu sử dụng khí thụ động đều áp dụng hệ số lấy mẫu R_s mặc định được xác định tại các khu vực có khí hậu ôn đới ổn định chưa phù hợp với môi trường có điều kiện khí hậu nhiệt đới ẩm gió mùa như Việt Nam, nơi nhiệt độ, độ ẩm và tốc độ gió biến thiên mạnh theo mùa và theo ngày. Vì R_s phụ thuộc trực tiếp vào các thông số lý hóa đặc trưng của từng đồng loại cũng như vào điều kiện khí tượng thực tế tại hiện trường, việc sử dụng R_s không được hiệu chỉnh cho điều kiện địa phương sẽ tích lũy sai số đáng kể trong nồng độ tính toán, làm giảm độ tin cậy của kết quả báo cáo giám sát. Để khắc phục hạn chế này, hướng tiếp cận được đề xuất trong nghiên cứu là xác định R_s thực nghiệm trực tiếp từ dữ liệu thu thập tại hiện trường, thông qua việc tích hợp kết quả lấy mẫu song song giữa AAS và PAS với dữ liệu khí tượng được trích xuất liên tục ngay gần khu vực nghiên cứu (nhiệt độ, vận tốc gió, áp suất) và các thông số lý hóa đặc trưng ($\log K_{OA}$, ΔU_{OA}) của từng đồng loại PCDD/PCDF và dl-PCBs. Phương án này cho phép hiệu chỉnh R_s phù hợp với điều kiện khí hậu nhiệt đới ẩm tại khu vực Hà Nội, từ đó nâng cao độ tin cậy của nồng độ tính toán từ PAS.

Xuất phát từ những vấn đề đặt ra trên, đề tài "*Nghiên cứu đánh giá hai phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động để phân tích nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCB trong môi trường không khí xung quanh*" được thực hiện tại hai khu

vực đại diện của thành phố Hà Nội: khu vực đô thị, nơi chịu tác động chủ yếu của nguồn phát thải giao thông và đốt nhiên liệu dân sinh với mật độ cao và khu vực ngoại ô, nơi chịu ảnh hưởng của các nguồn phát thải công nghiệp tập trung và đốt sinh khối nông nghiệp theo mùa. Sự lựa chọn có chủ đích hai loại khu vực với cấu trúc nguồn phát thải và đặc trưng ô nhiễm khác biệt này nhằm kiểm tra tính ổn định của Rs xác định được giữa các điều kiện môi trường không đồng nhất. Việc triển khai đồng thời hai phương pháp tại cùng địa điểm và thời gian không chỉ cung cấp cơ sở thực nghiệm để tính toán Rs thực tế tại điều kiện địa phương, mà còn cho phép phân tách rõ nồng độ tức thời (đại diện bởi AAS) và nồng độ tích lũy trung bình dài hạn (đại diện bởi PAS), qua đó nhận diện các sai số hệ thống phát sinh từ điều kiện môi trường và tận dụng đồng thời ưu điểm của từng phương pháp trong việc đánh giá toàn diện mức độ ô nhiễm PCDD/PCDF và dl-PCBs tại khu vực nghiên cứu.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Đối tượng nghiên cứu

Nghiên cứu tập trung định lượng các hợp chất hữu cơ khó phân hủy bao gồm Polychlorinated dibenzo-p-dioxins và furans (PCDD/Fs) và Polychlorinated biphenyls (PCBs). Đây là những hợp chất có độc tính tích lũy sinh học cao, bền vững trong môi trường và có khả năng phát tán dựa trên sự phân bố pha khí và các hạt bám dính.

2.1.1 Nhóm PCDD/PCDF

Mặc dù có tổng cộng 75 đồng phân PCDD và 135 đồng phân PCDF, nghiên cứu chỉ tập trung vào 17 đồng loại độc nhất (bảng 2.1), có nguyên tử Clo thế tại các vị trí 2,3,7,8. Đây là các đồng loại có độc tính cao nhất do có khả năng liên kết mạnh với thụ thể Aryl hydrocarbon (AhR) trong cơ thể sinh vật.

Bảng 2.1 Nhóm các chất PCDD/PCDF cần phân tích

Nhóm Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins	Nhóm Polychlorinated Dibenzofurans
2,3,7,8-TetraCDD (TCDD)	2,3,7,8-TetraCDF (TCDF)
1,2,3,7,8-PentaCDD (PeCDD)	1,2,3,7,8-PentaCDF (PeCDF)
1,2,3,4,7,8-HexaCDD (HxCDD)	2,3,4,7,8-PentaCDF (PeCDF)
1,2,3,6,7,8-HexaCDD (HxCDD)	1,2,3,4,7,8-HexaCDF (HxCDF)
1,2,3,7,8,9-HexaCDD (HxCDD)	1,2,3,6,7,8-HexaCDF (HxCDF)
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD (HpCDD)	1,2,3,7,8,9-HexaCDF (HxCDF)
OctaCDD (OCDD)	2,3,4,6,7,8-HexaCDF (HxCDF)
	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF (HpCDF)
	1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF (HpCDF)
	OctaCDF (OCDF)

2.1.2 Nhóm dl-PCB

Nhóm Polychlorinated biphenyls (PCBs) bao gồm 209 đồng phân, nhưng nghiên cứu chỉ tập trung vào 12 đồng loại "giống Dioxin" (bảng 2.2). Đặc điểm chung của nhóm này là cấu trúc phân tử có thể xoay quanh liên kết đơn giữa hai vòng benzene để tạo thành một mặt phẳng, tương tự như cấu trúc của

Dioxin. Dựa trên số lượng và vị trí thế Clo ở vị trí *ortho* (vị trí 2, 2', 6, 6'), 12 đồng loại này được chia thành hai nhóm nhỏ:

+ Nhóm Non-ortho PCBs: Đây là các PCB không có nguyên tử Clo ở vị trí *ortho*, cho phép phân tử duy trì cấu trúc phẳng hoàn hảo và có độc tính cao nhất trong nhóm PCBs.

+ Nhóm Mono-ortho PCBs: Chỉ có một nguyên tử Clo thế ở vị trí *ortho*, cấu trúc hơi lệch khỏi mặt phẳng nhưng vẫn giữ được độc tính đáng kể.

Bảng 2.2 Nhóm các chất dl-PCB cần phân tích

Nhóm Non-ortho PCBs	Nhóm Mono-ortho PCBs
PCB 77 (3,3',4,4'-TeCB)	PCB 105 (2,3,3',4,4'-PeCB)
PCB 81 (3,4,4',5-TeCB)	PCB 114 (2,3,4,4',5-PeCB)
PCB 126 (3,3',4,4',5-PeCB)	PCB 118 (2,3',4,4',5-PeCB)
PCB 169 (3,3',4,4',5,5'-HxCB)	PCB 123 (2',3,4,4',5-PeCB)
	PCB 156 (2,3,3',4,4',5-HxCB)
	PCB 157 (2,3,3',4,4',5'-HxCB)
	PCB 167 (2,3',4,4',5,5'-HxCB)
	PCB 189 (2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB)

Việc phân tích đồng thời cả PCDD/Fs và dl-PCBs là yêu cầu bắt buộc trong các báo cáo giám sát hiện đại để xác định tổng giá trị độc Σ TEQ, đặc biệt tại các khu vực chịu ảnh hưởng bởi khí thải công nghiệp và đốt rác thải sinh hoạt như tại Hà Nội và các huyện ven đô.

2.2. Địa điểm và thời gian lấy mẫu

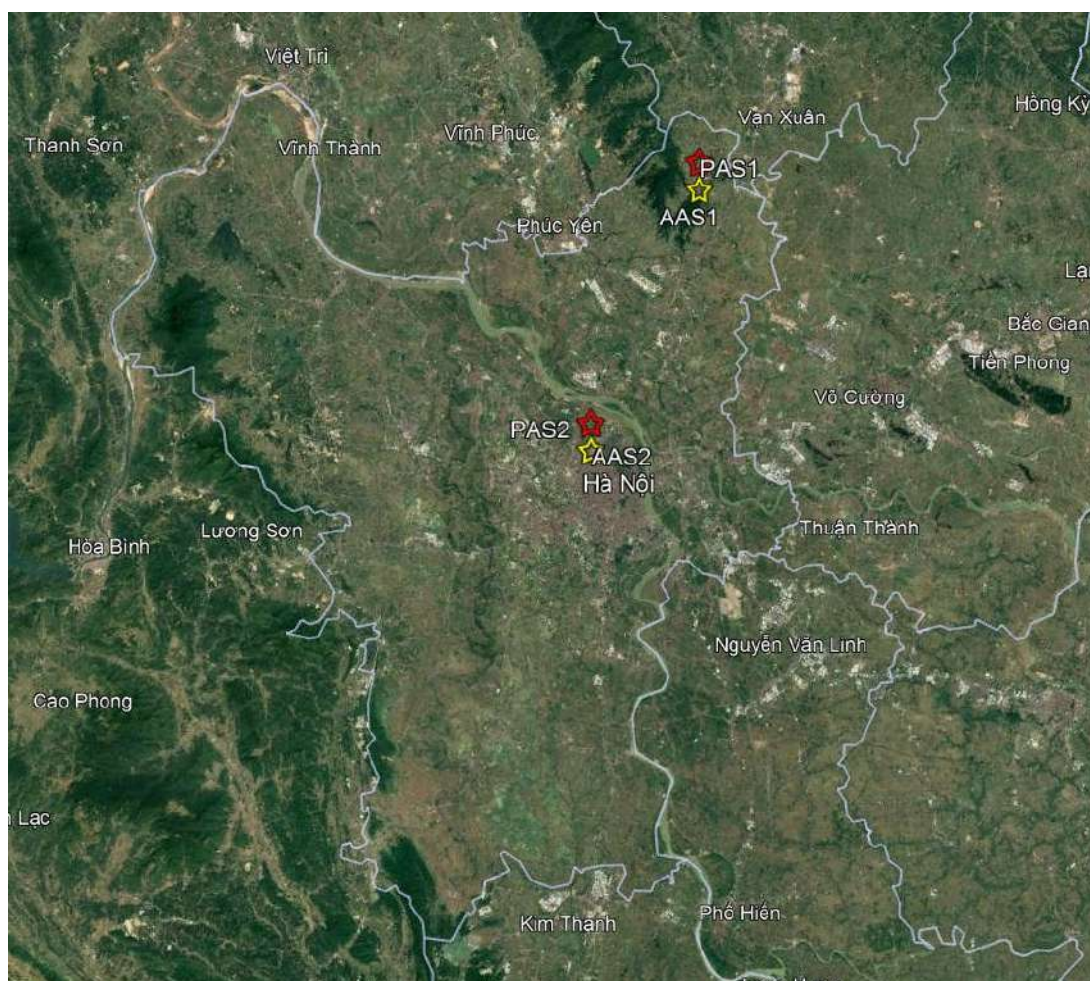
Việc lựa chọn các điểm lấy mẫu được thiết kế dựa trên nguyên tắc đối chứng giữa đặc trưng khí quyển đô thị nén và khu vực ngoại ô thông thoáng, nhằm đánh giá sự biến thiên nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs dưới tác động của các nguồn thải và điều kiện khí tượng khác biệt.

2.2.1 Địa điểm

Đối với mẫu quan trắc trong khu vực đô thị, mẫu được đặt tại sân Trung tâm Nhiệt đới Việt Nga thuộc Phường Nghĩa Đô, Hà Nội. Đây là khu vực đại diện cho môi trường đô thị với mật độ xây dựng cao và hệ thống giao thông dày đặc. Vị trí này chịu ảnh hưởng trực tiếp từ hiệu ứng “đảo nhiệt đô thị” và sự hạn chế lưu thông khí do cấu trúc các nhà cao tầng được xây dựng dày, tạo

điều kiện cho việc nghiên cứu sự tích tụ các chất ô nhiễm trong tầng biên khí quyển sát mặt đất. Nguồn phát thải được xác định tại vị trí quan trắc này mang tính hỗn hợp từ bụi và khí thải của các phương tiện giao thông, các hoạt động dân sinh.

Đối với mẫu quan trắc trong khu vực ngoại ô, mẫu được đặt ở Trung Giã, Sóc Sơn, Hà Nội ($21,319378^\circ$, $105,837441^\circ$). Đây là khu vực nằm trong vùng chuyển tiếp giữa đồng bằng và đồi núi nằm ở phía Bắc Hà Nội. Gần các khu công nghiệp vừa và nhỏ, các khu xử lý chất thải rắn (~2km). Ngoài ra, với không gian mở và địa hình thoáng đãng, vị trí này cho phép quan trắc quá trình phát tán chất ô nhiễm theo phương ngang một cách rõ rệt. Vị trí này còn cho phép đánh giá sự dịch chuyển của các chất ô nhiễm PCDD/PCDF và dl-PCBs từ phía Bắc được bám dính trên pha khí. Cung cấp dữ liệu quan trọng về sự phân bố trong pha khí và pha hạt của các chất ô nhiễm để so sánh với dữ liệu vị trí trong khu vực đô thị.



Hình 2.1 Sơ đồ vị trí lấy mẫu AAS và PAS tại đô thị và ngoại ô Hà Nội

2.2.2 Thời gian và chu kỳ lấy mẫu

Kế hoạch lấy mẫu của nghiên cứu được chia thành 2 đợt phù hợp với 2 giai đoạn khí hậu đặc trưng khu vực miền Bắc của Việt Nam, nhằm làm rõ sự phụ thuộc của hệ số lấy mẫu Rs vào các thông số khí tượng và yếu tố nhiệt động lực học:

+ Đợt 1 vào mùa mưa từ cuối tháng 6 đến cuối tháng 9 năm 2025: Giai đoạn này có đặc trưng nhiệt độ môi trường cao và lượng mưa lớn, chất ô nhiễm có thể bị rửa trôi tự nhiên cũng như sự bay hơi của các đồng phân có khối lượng phân tử thấp khi nhiệt độ môi trường tăng cao.

+ Đợt 2 vào mùa khô từ đầu tháng 10 đến hết tháng 12 năm 2025: Giai đoạn này có nền nhiệt độ thấp hơn, độ ẩm giảm mạnh và có sự xuất hiện thường xuyên của gió mùa Đông-Bắc. Đây là giai đoạn quan trọng để đánh giá ảnh hưởng của hiện tượng nghịch nhiệt lên khả năng tích tụ nồng độ đỉnh các chất ô nhiễm.

Để đảm bảo tính đồng nhất và khả năng đối chứng của dữ liệu, các thiết bị lấy mẫu thụ động (PAS) và chủ động (AAS) được lắp đặt song song tại cùng một vị trí trong suốt thời gian nghiên cứu. Quy trình triển khai cụ thể như sau:

+ Phương pháp lấy mẫu thụ động (PAS): Thời gian đặt mẫu cho mỗi đợt lấy mẫu kéo dài liên tục khoảng 90 ngày. Kết quả phân tích từ các đĩa PUF đại diện cho nồng độ tích lũy trung bình theo từng mùa đặc trưng tại khu vực nghiên cứu. Tổng số lượng mẫu PAS được thực hiện là 04 mẫu (tương ứng với 2 vị trí quan trắc trong 2 mùa).

+ Phương pháp lấy mẫu chủ động (AAS): Trong mỗi chu kỳ 90 ngày của mẫu thụ động, việc lấy mẫu chủ động được tiến hành định kỳ với tần suất 03 lần/đợt. Giá trị nồng độ cuối cùng của phương pháp AAS được xác định bằng cách tính trung bình cộng kết quả của 03 lần lấy mẫu này, nhằm giảm thiểu các biến động tức thời của môi trường khí quyển. Tổng số lượng mẫu AAS được thực hiện là 12 mẫu (2 vị trí trong 2 mùa và 3 lần lấy mẫu/đợt).

Tổng số lượng mẫu lấy cho cả 2 đợt là 16 mẫu (4 PAS, 4 AAS), trong đó mỗi mẫu AAS thu được là giá trị trung bình của 3 đợt lấy mẫu liên tiếp trong mỗi đợt lấy PAS 90 ngày.

2.3 Phương pháp nghiên cứu

2.3.1 Phương pháp lấy mẫu chủ động

Dựa trên nguyên lý lấy mẫu chủ động thể tích lớn đã trình bày tại mục 1.2.1, nghiên cứu này sử dụng máy lấy mẫu thể tích lớn TE - 1000DBLX (Tisch Environment, Inc.). Với bộ hấp phụ 2 tầng thu giữ đồng thời chất ô nhiễm trong pha bụi và pha hơi.

2.3.1.1 Thiết bị và vật liệu lấy mẫu

Máy lấy mẫu có hệ thống hấp phụ gồm 2 tầng, tầng 1 đặt vật liệu hấp phụ bộ lọc sợi thủy tinh (GFF-Glass Fiber Filter, hãng Whatman với đường kính 102 mm để lưu giữ lại toàn bộ các hạt bụi lơ lửng cùng các hợp chất PCDD/PCDF và dl-PCBs hấp phụ trên hạt, tầng 2 lắp bộ hấp phụ bọt polyurethane (PUF-Polyurethane Foam) để thu giữ phần pha khí đi qua GFF. Phần chứa các vật liệu hấp phụ được thiết kế bằng thép không gỉ, có nắp bảo vệ chống mưa, và đặt ở độ cao 1,5 m so với mặt đất.



Hình 2.2 Hình ảnh thiết bị lấy mẫu khí chủ động

2.3.1.2 Quy trình chuẩn bị vật liệu hấp phụ

Trước mỗi đợt lấy mẫu, giấy lọc được nung ở 450°C trong 4 giờ để loại bỏ các chất hữu cơ nền. PUF được làm sạch bằng chiết Soxhlet liên tục trong 24 giờ, sử dụng lần lượt acetone và toluene và hexane (mỗi dung môi 8 giờ), sau đó sấy khô ở 50°C trong tủ sấy trong 5h và bảo quản kín trong hộp thủy tinh chuyên dụng cho đến khi sử dụng. Toàn bộ dụng cụ tiếp xúc với mẫu (kẹp, hộp đựng mẫu) đều được tráng rửa hai lần bằng toluene và acetone trước khi sử dụng. Tuân thủ đúng hướng dẫn của US EPA Method TO-9A.

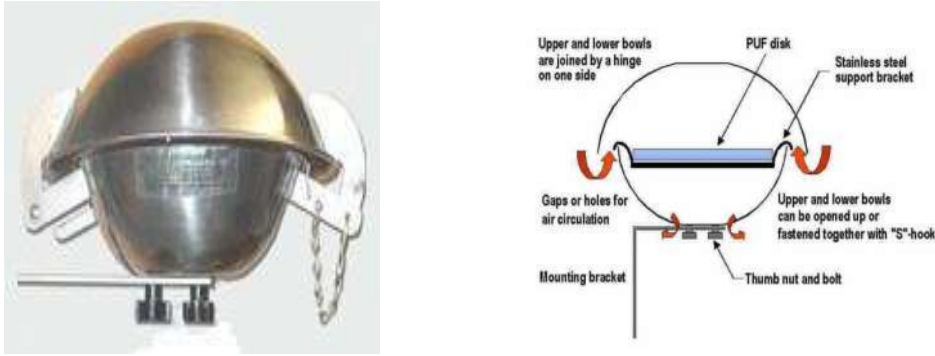
2.3.1.3 Quy trình lấy mẫu và thu mẫu

Trước khi tiến hành lấy mẫu, thêm 160µl chuẩn làm sạch ³⁷Cl với nồng độ 5000pg/ml đã được chuẩn bị (800pg/mẫu) vào phần PUF bằng xilanh chuyên dụng, lắp giấy lọc vào giá đỡ, bật máy với tốc độ hút trung bình 200L/phút, khoảng thời gian thu mẫu từ 27 đến 30h/mẫu với thể tích thu được lớn hơn hoặc bằng 325m³. Sau khi kết thúc quá trình lấy mẫu, giấy lọc và PUF được thu hồi vào các hộp bảo quản riêng biệt, ghi nhãn mẫu và bảo quản trong thùng lạnh đã được chuẩn bị sẵn. Mẫu được đưa về phòng thí nghiệm và tiến hành xử lý mẫu trong điều kiện như mẫu thực.

2.3.2 Phương pháp lấy mẫu thụ động

2.3.2.1 Thiết bị và vật liệu lấy mẫu

Thiết bị lấy mẫu thụ động PUF-PAS sử dụng trong nghiên cứu có cấu tạo như hình 2.3, có dạng buồng kép có khe hở đối lưu, chứa phin lọc PUF hình tròn do hai nắp vòm bằng thép không rỉ úp vào nhau để tạo khe hở cho không khí đối lưu đi qua phin lọc. Thiết kế này phù hợp với khí hậu nhiệt đới ẩm của Việt Nam khi có thể bảo vệ PUF khỏi mưa, bụi thô và ánh sáng mặt trời trực tiếp và tránh sự lắng đọng của các hạt. Phin lọc PUF có hình tròn, đường kính 140 mm, dày 13 mm. Đây là mẫu thiết kế được sử dụng phổ biến trong mạng lưới quan trắc không khí thụ động toàn cầu GAPS, cho phép đối chiếu trực tiếp với cơ sở dữ liệu quốc tế.



Hình 2.3 Thiết bị lấy mẫu khí thụ động PUF-PAS

2.2.2.2 Quy trình đặt mẫu và thu mẫu

Quy trình làm sạch PUF và các dụng cụ lấy mẫu đi kèm của mẫu thụ động tương tự như đối với mẫu chủ động. Tuy nhiên, trước khi lấy mẫu thụ động chuẩn được thêm vào PUF tại hiện trường là 1 ml chuẩn 13C-PCDDs/PCDFs với nồng độ (2-4 ng/ml) bằng micropipet chuyên dụng. Mở nắp trên của thiết bị, đưa miếng PUF vào khay chứa để giữ cố định trong thời gian lấy mẫu. Đóng nắp thiết bị và cài móc để cố định nắp trên và nắp dưới. Thiết bị thu mẫu PAS được treo cách mặt đất ~ 3 m ở khu vực thông thoáng để không làm cản trở luồng không khí đi qua thiết bị. Mẫu được đặt trong khoảng thời gian 90 ngày, sau khi kết thúc mẫu được thu vào lọ thủy tinh sạch, ghi nhãn và bảo quản trong thùng lạnh. Mẫu được đưa về phòng thí nghiệm và tiến hành xử lý mẫu.

Mẫu trắng hiện trường được chuẩn bị như sau: Đặt miếng PUF lên giá đỡ trong thiết bị lấy mẫu trong 1-2 phút, sau đó thu mẫu cho vào lọ thủy tinh sạch ghi nhãn mẫu blank hiện trường. Mẫu trắng được bảo quản lạnh trong suốt thời gian đặt của mẫu thật ngoài hiện trường.

2.2.3 Danh mục hóa chất, chất chuẩn

Bảng 2.3 Danh mục hóa chất, chất chuẩn, vật liệu

STT	Tên hóa chất, vật liệu	Xuất xứ	Hãng sản xuất	Cấu hình, tính năng kỹ thuật cơ bản
1	PUF lấy mẫu Dioxin trong pha khí.	Mỹ	Tisch	Vật liệu chuyên dụng dùng hấp thụ dioxin trong pha khí mẫu môi trường. 5 miếng PUF/Túi

STT	Tên hóa chất, vật liệu	Xuất xứ	Hãng sản xuất	Cấu hình, tính năng kỹ thuật cơ bản
2	Nước tinh khiết tráng dụng cụ.	Việt Nam	Lam Hà	Nước cất 2 lần vô khuẩn. Độ dẫn điện $\leq 1\mu\text{S}/\text{cm}$. Carbon hữu cơ toàn phần $\leq 0.5\text{mg}/\text{l}$. Nitrate $\leq 0.2\text{-}6\text{mg}/\text{l}$. Aluminium $\leq 10\text{-}9\text{mg}/\text{l}$.
3	Găng tay	Malaysia	Ansell	Găng tay không bột. làm từ hợp chất nitrile có khả năng chịu dầu. kháng hóa chất, đàn hồi và co giãn tốt.
4	Khẩu trang	Việt Nam	3M	Màng lọc tích hợp công nghệ tĩnh điện tiên tiến 3M giúp hô hấp dễ dàng và thoáng mát hơn. dây đeo qua đầu bền bỉ và chắc chắn, đạt tiêu chuẩn N95.
5	n-Hexan (C_6H_{14})	EU	Merck	Dung môi đựng trong chai 1L bằng thủy tinh màu nâu, độ sạch $\geq 95\%$, dùng cho HPLC.
6	Diclorometan (CH_2Cl_2)	EU	Merck	Dung môi đựng trong chai 1L bằng thủy tinh màu nâu, độ sạch $\geq 99,8\%$, dùng cho HPLC, chứa chất ổn định amylene.
7	Axeton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)	EU	Merck	Dung môi đựng trong chai 1L bằng thủy tinh màu nâu, độ sạch $\geq 99,9\%$, dùng cho phân tích.
8	Toluen (C_7H_8)	EU	Merck	Dung môi đựng trong chai 1L bằng thủy tinh màu nâu, độ sạch $\geq 99,9\%$, dùng cho phân tích.
9	Kali hydroxit (KOH)	EU	Merck	Chai 1 kg, độ tinh khiết 85%, dùng cho phân tích.
10	Natri sunfat (Na_2SO_4)	EU	Merck	Chai 1kg, độ tinh khiết 99 %, dùng cho phân tích, Hàm lượng Ca 0,01%; Fe Mg 0,005%.

STT	Tên hóa chất, vật liệu	Xuất xứ	Hãng sản xuất	Cấu hình, tính năng kỹ thuật cơ bản
11	Silicagel (SiO ₂)	EU	Merck	Hộp 1kg, kích thước 0,2-0,5 mm dùng cho phân tích, Kích thước lỗ 60 Å, cỡ hạt 35-60 mesh.
12	Nhôm oxit (Al ₂ O ₃)	EU	Merck	Hộp 1kg, chất hấp phụ chuyên dụng cho cột sắc ký.
13	Khí Helium	Việt Nam	Messer	Khí mang dùng để phân tích. Độ tinh khiết 99,999%
14	Chất chuẩn nội EDF-8999	Mỹ	CIL	Dung dịch có thể tích 0,5 mL, chứa 15 chất chuẩn ¹³ C của dioxin/furan được pha trong nonan, nồng độ mỗi chất là 100-200 ng/mL. Độ tinh khiết mỗi chất xấp xỉ 99% , được dùng để định lượng các chất ¹² C của dioxin/furan theo phương pháp US EPA 1613B.
15	Chuẩn recovery EDF-5999	Mỹ	CIL	Dung dịch có thể tích 0.5 mL. chứa chất chuẩn 1.2.3.4-TCDD và 1.2.3.7.8.9-HxCDD được pha trong nonan. nồng độ 200 ng/mL. Độ tinh khiết mỗi chất xấp xỉ 99% dùng để xác định hiệu suất thu hồi theo phương pháp US EPA 1613B.

2.2.4 Phương pháp xử lý và phân tích mẫu trong phòng thí nghiệm

Các mẫu PAS và ASS có các công đoạn xử lý mẫu và phân tích trên thiết bị HRGC/HRMS tương tự nhau tuân thủ theo phương pháp US EPA Method 1613B.

2.2.4.1 Chiết, tách mẫu

Mẫu khí chủ động bao gồm phần giấy lọc và PUF, mẫu khí thụ động là phần PUF được chiết riêng biệt bằng phương pháp chiết Soxhlet với dung môi Toluene trong 24h. Dịch chiết được cô đặc trên thiết bị cô quay chân không để

thay đổi dung môi. Sau khi cô đặc xong, bổ sung dung môi hexane vào mẫu và tiến hành làm sạch sơ bộ bằng axit đặc H_2SO_4 (98%). Trung hòa axit dư bằng dung dịch muối và kiểm đã được chuẩn bị sẵn. Sau đó, sử dụng bộ cột tự nhồi để làm sạch dịch chiết gồm cột đa lớp, cột Silicagel, cột nhôm và cột than hoạt tính. Dịch mẫu sau khi kết thúc các quá trình làm sạch được cô về 20 μ l để tiến hành phân tích trên thiết bị HRGC/HRMS. Mẫu QA/QC bao gồm trắng hiện trường (01 mẫu/đợt) và mẫu trắng phòng thí nghiệm (01 mẫu cho mỗi lô mẫu phân tích) được tách chiết tương tự các mẫu thật để kiểm soát chất lượng mẫu thu được.

2.2.4.2 Phân tích mẫu

Phân tích 17 đồng loại độc của PCDDs/PCDFs và 12 đồng loại độc của dl-PCBs bằng thiết bị sắc ký khí - khối phổ phân giải cao TRACE 1310/DFS theo các phương pháp US.EPA 1613B và USEPA 1668 của Cơ quan BVMT Mỹ sử dụng thiết bị sắc ký ghép nối khối phổ độ phân giải cao (HRGC/HRMS). Chương trình nhiệt độ: bắt đầu ở 140°C và giữ trong 2 phút, tăng với tốc độ 40°C/phút đến 228°C sau đó tăng với tốc độ 1,6°C/phút đến 290°C và tiếp tục tăng với tốc độ 5°C/phút đến 315°C, duy trì ở 315°C trong 7,05 phút cho đến khi kết thúc chương trình phân tích với tổng thời gian là 55 phút. Nhiệt độ buồng bơm: 290°C, buồng kết nối: 290°C. Khí mang Heli: 1,2 ml/phút. Cột phân tích TG-Dioxin: dài 60m, đường kính trong 0,25mm, độ dày màng phim 0,25 μ m. Độ phân giải $MS \geq 10.000$ xen phủ 10%, ion hóa electron dương. Chạy phân tích mẫu trên phần mềm Xcalibur 2.2.SP1.48 và xử lý số liệu trên phần mềm Targetquan 3.2.0.36. Tất cả các quy trình phân tích trên được tiến hành phân tích các mẫu tại phòng thí nghiệm thuộc Phân viện Hóa - Môi trường/Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga. Phân viện đã được Bộ Khoa học và Công nghệ công nhận năng lực theo tiêu chuẩn ISO/IEC17025:2017 với mã số VILAS 856 được Bộ Tài Nguyên và Môi trường cấp Giấy phép đủ điều kiện hoạt động dịch vụ quan trắc môi trường theo nghị định 08/2022/NĐ - CP của Chính phủ với mã số VIMCERTS 256, trong đó có năng lực lấy và phân tích các mẫu PCDD/PCDF và dl-PCBs trong các nền mẫu khác nhau, trong đó có các mẫu trong môi trường không khí xung quanh.

2.2.5 Phương pháp tính hệ số lấy mẫu Rs

Việc xác định hệ số lấy mẫu Rs theo mô hình khuếch tán qua lớp ranh giới không khí đòi hỏi giải đồng thời một hệ phương trình vi phân phi tuyến theo thời gian, trong đó thể tích lấy mẫu hiệu dụng (V_{eff}) tại mỗi thời điểm phụ thuộc vào giá trị tích lũy của chính nó ở thời điểm trước đó (phương trình đệ quy theo giờ), đồng thời các thông số đầu vào như hệ số khuếch tán không khí (D_{air}), độ nhớt động học (ν), hệ số truyền khối (k_v) và hệ số phân bố octanol-không khí đã hiệu chỉnh nhiệt độ ($K_{OA}(T)$) đều biến đổi liên tục theo dữ liệu khí tượng thực tế (nhiệt độ, vận tốc gió) theo từng giờ trong suốt 90 ngày triển khai mẫu. Với 17 đồng loại PCDD/PCDF và 12 đồng loại dl-PCBs, mỗi đồng loại có bộ thông số lý hóa riêng ($\log K_{OA}$, ΔU_{OA}), số lượng phép tính lặp cần thực hiện lên đến hàng chục nghìn bước cho mỗi đợt lấy mẫu tại mỗi vị trí. Việc tính toán thủ công bằng bảng tính thông thường (Excel) là không khả thi do khối lượng phép tính lớn, khó kiểm soát sai số tích lũy qua các vòng lặp và hạn chế trong việc xử lý đồng thời nhiều biến số phụ thuộc thời gian.

Xuất phát từ yêu cầu đó, nghiên cứu lựa chọn phần mềm MATLAB làm công cụ tính toán chính cho mô hình xác định Rs, dựa trên các lý do sau:

- Khả năng xử lý mảng và ma trận hiệu quả: MATLAB được thiết kế chuyên biệt cho các phép toán trên ma trận và vector, phù hợp với cấu trúc dữ liệu khí tượng theo giờ cũng như việc tính toán đồng thời cho nhiều đồng loại hóa chất, giúp giảm đáng kể thời gian xử lý so với tính toán tuần tự.

- Hỗ trợ vòng lặp và phương trình đệ quy: Cấu trúc lập trình của MATLAB cho phép xây dựng các vòng lặp để giải phương trình tích lũy thể tích hiệu dụng $V_{eff}(t)$ dựa trên giá trị $V_{eff}(t-1)$, đảm bảo tính chính xác của quá trình tích phân số theo thời gian mà không bị giới hạn về số bước lặp - Tính linh hoạt trong xây dựng hàm và mô hình tùy biến: MATLAB cho phép viết các hàm riêng biệt cho từng bước hiệu chỉnh (hiệu chỉnh độ nhớt theo nhiệt độ, hiệu chỉnh K_{OA} theo phương trình Van't Hoff, tính hệ số truyền khối k_v ...), giúp mô hình hóa rõ ràng từng thành phần vật lý của quá trình khuếch tán, đồng thời dễ dàng kiểm tra, hiệu chỉnh và cập nhật khi có thông số đầu vào mới.

- Khả năng tích hợp dữ liệu đầu vào đa dạng: MATLAB hỗ trợ nhập trực tiếp dữ liệu khí tượng theo giờ (dạng file .csv/.xlsx) được trích xuất từ phần

mềm R với nguồn dữ liệu NOAA, cho phép liên kết trực tiếp giữa số liệu vi khí hậu thực tế tại hiện trường và mô hình tính toán R_s mà không cần chuyển đổi định dạng phức tạp.

- Độ tin cậy và tính phổ biến trong nghiên cứu khoa học môi trường: MATLAB là phần mềm đã được sử dụng rộng rãi trong nhiều nghiên cứu quốc tế về mô hình hóa quá trình lấy mẫu thụ động PUF-PAS theo mô hình lớp ranh giới không khí, cho phép so sánh, đối chứng kết quả tính toán của nghiên cứu với các công bố khác trên thế giới [2], [8].

The screenshot shows the MATLAB R2024a environment. The left pane displays a script named 'codees.m' with the following code:

```

1 clc; clear;
2
3 file_name = 'Umbankho.xlsx';
4
5 %%% 1. THÔNG SỐ HIỆU CHỈNH ĐỘ CAO
6 z_ref = 10;
7 z_puf = 3;
8 p_factor = 0.25;
9
10 %%% 2. ĐỌC DỮ LIỆU
11 optsW = detectImportOptions(file_name, 'Sheet', 'Weather');
12 weather_data = readtable(file_name, optsW);
13 optsC = detectImportOptions(file_name, 'Sheet', 'Chemicals');
14 chem_data = readtable(file_name, optsC);
15 %%% 3. TÍNH TOÁN VI KHÍ HẬU TẠI ĐỘ CAO 3m
16 avg_temp_C = mean(weather_data.Tempo_C);
17 T_site_K = avg_temp_C + 273.15;
18
19 % Tốc độ gió trung bình ở 10m
20 u_10m = mean(weather_data.Wind_Speed_m/s);
21
22 % ÁP DỤNG CÔNG THỨC POMER LAU: Tính gió tại 3m
23 u_3m = u_10m * (z_puf / z_ref)^p_factor;
24
25 fprintf('Gió tại 10m: %.2f m/s | Gió hiệu chỉnh tại 3m: %.2f m/s\n', u_10m, u_3m);
26
27 %%% 4. TÍNH TOÁN R_s CHO TỪNG ĐỒNG PHẦN
28 R = 8.314; T_ref = 298.15;
29 R_s_base = 3.02; MW_ref = 322;
30 gamma_wind = 0.267; % Hệ số nhay với gió tiêu chuẩn
31
32 num_chems = height(chem_data);
33 rs_results = zeros(num_chems, 1);
34
35 for i = 1:num_chems
36     mw = double(chem_data.MW(i));
37     logKoa_25 = double(chem_data.logKoa_25(i));

```

The right pane shows the Command Window output:

```

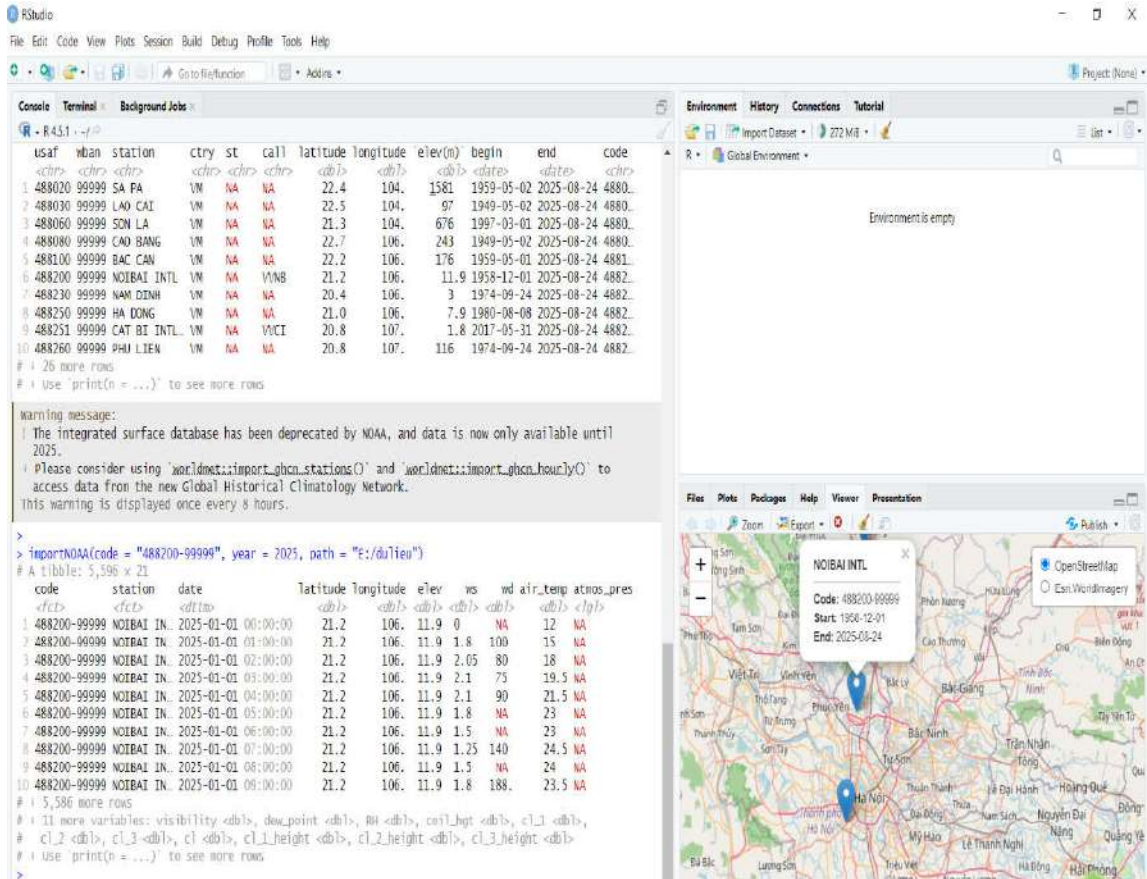
Gió tại 10m: 4.96 m/s | Gió hiệu chỉnh tại 3m: 3.67 m/s
--- XEM QUẢ SAI KHÍ HIỆU CHỈNH ĐỘ CAO GỒ ---

```

Dồng_phan	Rs_nó_day_at_3m
('2,3,7,8-PCDD')	4.1236
('1,2,3,7,8-PeCDD')	3.9857
('1,2,3,4,7,8-HxCDD')	3.8642
('1,2,3,6,7,8-HxCDD')	3.8642
('1,2,3,7,8,9-HxCDD')	3.8642
('1,2,3,4,6,7,8-HpCDD')	3.7566
('OCDD')	3.6397
('2,3,7,8-PCDF')	4.1946
('1,2,3,7,8-PeCDF')	4.0475
('2,3,4,7,8-PeCDF')	4.0475
('1,2,3,4,7,8-HxCDF')	3.9187
('1,2,3,6,7,8-HxCDF')	3.9187
('1,2,3,7,8,9-HxCDF')	3.9187
('2,3,4,6,7,8-HpCDF')	3.9187
('1,2,3,4,7,8,9-HpCDF')	3.8051
('OCDF')	3.8051
('PCB-77')	3.7034
('PCB-81')	4.2614
('PCB-105')	4.1049
('PCB-114')	4.1049
('PCB-118')	4.1049
('PCB-123')	4.1049
('PCB-126')	4.1049
('PCB-156')	3.969
('PCB-157')	3.969

Hình 2.4 Hình ảnh chương trình chạy tính R_s trên phần mềm Matlab

Các thông số khí tượng theo giờ được trích xuất dựa trên các dữ liệu vi khí hậu được tổng hợp tại 2 trạm quan trắc Nội Bài và Hà Đông bằng cách sử dụng phần mềm R với mã nguồn từ NOAA trong 2 giai đoạn: mùa khô (01/10/2025 - 30/12/2025) và mùa mưa (01/06/2025 - 30/08/2025).



Hình 2.5 Sử dụng phần mềm R tổng hợp dữ liệu vi khí hậu trên NOAA

Các tham số cốt lõi được lập trình trong MATLAB bao gồm các thông số cố định và các thông số được hiệu chuẩn theo điều kiện vi khí hậu nơi quan trắc.

2.2.5.1 Hiệu chuẩn các thông số cần thiết

Các thông số cố định:

+ Hệ số γ (gamma): được gán giá trị là 0,267 (Do sử dụng dữ liệu vi khí hậu tại trạm quan trắc mặt đất).

+ Diện tích bề mặt đĩa PUF: Sử dụng đĩa PUF có đường kính 14 cm, dày 13,5 mm có diện tích bề mặt là 0,0365 m² và tỷ trọng là 0,0213 g/cm³.

+ Chiều dài chuyển khối (l): sử dụng giá trị tiêu chuẩn là 0,12 m.

+ Hệ số nhám bề mặt p : 0,2

Các thông số được hiệu chuẩn: V_{eff}

Công thức tính nồng độ trung bình

$$C_{\text{air}} = \frac{M}{V_{\text{eff}}}$$

V_{eff} : Thể tích lấy mẫu hiệu dụng

M: Khối lượng đồng phân phân tích thu được trên đĩa PUF (pg)

Tính toán hệ số lấy mẫu tức thời $R_s(t)$

$$R_s(t) = k_v(t) \cdot A_s \cdot 86400$$

A_s : Diện tích bề mặt đĩa PUF

86400: hệ số quy đổi từ giây sang ngày

$k_v(t)$: Hệ số chuyển khối pha khí (m/s) của đồng phân tại giờ thứ t, xác định qua chuẩn ô Reynolds và Schmidt:

$$k_v(t) = \frac{D_{\text{air}}(t)}{l} \cdot \gamma \cdot \left(\frac{V_i(t) \cdot l}{\nu(t)}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\nu(t)}{D_{\text{air}}(t)}\right)^{1/3}$$

$\nu(t)$: Độ nhớt động học của không khí, hiệu chỉnh theo nhiệt độ hiện trường T_{site}

$$\nu(t) = \nu_0 \cdot \left(\frac{T_{\text{site}}(t)}{273,15}\right)^{1,754} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right) \quad (\nu_0 = 1,327 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s})$$

Tốc độ gió thực tế trong buồng lấy mẫu $v_i(t)$: hiệu chỉnh từ tốc độ gió thu được qua trạm khí tượng (10m) và tốc độ gió ở độ cao thu mẫu (3m) thông qua quy luật lũy thừa Power Law với độ nhám $p=0,25$).

$$u_z(t) = u_{\text{ref}}(t) \cdot \left(\frac{3}{10}\right)^{0,25}$$

$$V_i(t) = 0,0066 \cdot u_z(t)^2 + 0,034 \cdot u_z(t) \text{ (m/s)}$$

Hệ số khuếch tán phân tử $D_{\text{air}}(t)$: Tính riêng cho từng đồng phân dựa trên khối lượng phân tử MW và tổng thể tích khuếch tán nguyên tử Fuller ($\sum v_i$) dưới áp suất khí quyển $P = 1 \text{atm}$.

$$D_{\text{air}}(t) = \frac{10^{-7} \cdot T_{\text{site}}(t)^{1,75} \cdot \sqrt{\frac{1}{MW} + \frac{1}{28,97}}}{P \cdot [(\sum v_i)^{1/3} + 20,1^{1/3}]^2} \text{ (m}^2/\text{s)}$$

Hiệu chỉnh Hệ số phân bố Octanol-Không khí:

Khả năng hấp phụ của từng đồng phân phụ thuộc vào nhiệt độ môi trường thông qua hệ số K_{OA} . Giá trị này được hiệu chỉnh từ điều kiện tiêu chuẩn 25°C về nhiệt độ trung bình tại hiện trường T bằng phương trình Van't Hoff:

$$\log K_{OA(T)} = \log K_{OA(25^\circ\text{C})} + \frac{\Delta U_{OA}}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{site}}} - \frac{1}{298,15}\right)$$

Trong đó:

$\log K_{OA(25^\circ C)}$: Hằng số phân bố đặc trưng của đồng phân ở $25^\circ C$

ΔU_{OA} : Năng lượng nội tại của quá trình chuyển pha (J/mol)

R: Hằng số khí lý tưởng (8,314 J/mol.K).

Xác định hệ số phân bố PUF (K_{PUF}): Được thiết lập thông qua mối tương quan thực nghiệm với khối lượng riêng của PUF

$$K_{PUF}(t) = 10^{[0,6366 \cdot \log K_{OA}(T) - 0,1653]} \cdot \rho_{PUF}$$

Sự gia tăng thể tích lấy mẫu hiệu dụng:

$$\frac{dV_{\text{eff}}}{dt} = R_s(t) \cdot \left(1 - \frac{V_{\text{eff}}(t)}{K_{PUF}(t) \cdot V_{PUF}}\right)$$

Với V_{PUF} là thể tích hình học của đĩa PUF ($2,078 \times 10^{-4} \text{m}^3$)

Thể tích lấy mẫu hiệu dụng tại giờ thứ (t) được tích lũy từ giờ thứ (t-1) trước đó:

$$V_{\text{eff}}(t) = V_{\text{eff}}(t-1) + (R_s(t) \cdot \left(1 - \frac{V_{\text{eff}}(t-1)}{K_{PUF}(t) \cdot V_{PUF}}\right) \cdot \frac{1}{24})$$

2.2.5.2 Xác định R_s cơ bản cho các đồng phân

Thể tích lấy mẫu hiệu dụng cuối cùng được sử dụng để tích hệ số R_s thông qua số ngày đặt mẫu:

$$R_s = \frac{V_{\text{eff, final}}}{t_{\text{total}}}$$

Kết quả thu được cung cấp một hệ số lấy mẫu phù hợp với vị trí đặt mẫu quan trắc, phản ánh đúng các biên động thời tiết thực tế tại khu vực lấy mẫu.

2.2.5.3 Tính toán giá trị R_s trung bình, độ lệch chuẩn và hệ số biên thiên

Giá trị hệ số lấy mẫu R_s đại diện cho các nhóm đồng loại tại từng vị trí quan trắc được xác định bằng giá trị trung bình cộng của các hệ số R_s thành phần tương ứng với từng đồng loại. Độ lệch chuẩn (SD) được tính toán để đánh giá mức độ phân hóa về tốc độ thu mẫu giữa các đồng loại trong cùng một nhóm do chúng có sự khác biệt về đặc tính hóa lý [23].

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_{si} - R_s)^2}{n-1}}$$

Trong đó:

R_{si} : Hệ số lấy mẫu của đồng loại thứ i ($\text{m}^3/\text{ngày}$)

R_s : Giá trị trung bình của nhóm đồng phân ($m^3/ngày$)

n : Số lượng đồng loại trong nhóm

Hệ số biến thiên (Coefficient of variation CV %) được sử dụng như một chỉ số để định lượng mức độ phân tán các giá trị của hệ số lấy mẫu R_s đối với giá trị thu mẫu trung bình trong cùng nhóm hợp chất.

$$CV(\%) = \left(\frac{SD}{R_s} \right) \times 100\%$$

Trong nghiên cứu này, CV đóng vai trò kiểm chứng tính ổn định của thiết bị lấy mẫu thụ động PUF-PAS và sự đồng nhất trong mô hình hiệu chỉnh nhiệt độ và vận tốc gió đối với các đồng loại có tính vật lý khác nhau. Giá trị CV <10% cho thấy mô hình tính toán có độ tin cậy cao [24].

2.2.6 Phương pháp đánh giá đặc trưng ô nhiễm PCDD/PCDF và dl-PCBs

2.2.6.1 Tính nồng độ độc tương đương (TEQ)

Độc độ tương đương (TEQ) của các đồng loại PCDD/PCDF và dl-PCBs được tính toán bằng cách sử dụng các hệ số độc tính tương đương (TEF) của tổ chức y tế thế giới (WHO) năm 2025 (bảng 1.2). Nhằm đảm bảo tính khách quan trong xử lý số liệu dưới giới hạn phát hiện (LOD), giá trị một nửa LOD được sử dụng để tính giá trị TEQ cho các chất có giá trị dưới LOD.

2.2.6.2 Phân tích đặc điểm phân bố đồng loại (Congener profile)

Đặc điểm phân bố đồng loại được xây dựng dựa trên tỷ lệ đóng góp phần trăm của từng đồng loại vào tổng nồng độ khối lượng ($\Sigma PCDD/PCDF$ và $\Sigma dl-PCBs$, pg/m^3) nhằm làm nổi bật đặc trưng của nguồn thải hay sự biến đổi của các chất trong môi trường khác nhau.

Cách tính toán và biểu diễn số liệu:

Để so sánh các mẫu có nồng độ khác nhau, phương pháp được dùng trong nghiên cứu là trình bày tỉ lệ đóng góp nồng độ của từng đồng loại so với tổng nồng độ thu được. Trong đó dữ liệu được thu làm 2 dạng:

+ Dữ liệu theo nồng độ khối lượng (Mass concentration): Phản ánh đặc điểm hóa học thực tế của từng nguồn thải khác nhau (Các đồng phân khác nhau đại diện cho các nguồn thải khác nhau).

+ Dữ liệu theo nồng độ độc tương đương (TEQ): Phản ánh mức độ đóng góp của từng đồng loại so với tổng độc tính trong mẫu thu được.

Sử dụng biểu đồ trực quan:

Để đánh giá hiện trạng và đặc điểm ô nhiễm PCDD/PCDF và dl-PCBs tại khu vực lấy mẫu, dữ liệu trong nghiên cứu được trình bày qua 2 dạng biểu đồ dưới đây:

+ Đánh giá mức độ ô nhiễm tổng số: Nghiên cứu sử dụng biểu đồ cột đơn để hiển thị giá trị Σ TEQ của từng vị trí. Các giá trị Σ TEQ được thể hiện trên đầu mỗi cột để dễ dàng so sánh nồng độ giữa các vị trí thu mẫu.

+ Phân tích đặc điểm của từng đồng phân: Sử dụng biểu đồ cột chồng 100%, cho phép so sánh sự khác biệt về cấu trúc hóa học giữa các điểm lấy mẫu bất kể sự khác biệt về tổng nồng độ. Mỗi màu sắc đại diện cho một đồng phân cụ thể, giúp nhận diện nguồn phát thải đặc trưng tại từng vị trí lấy mẫu.

2.2.7 So sánh hai phương pháp lấy mẫu AAS và PAS

Để đảm bảo tính khách quan và chính xác khi so sánh giữa hai kỹ thuật lấy mẫu, cần bố trí lấy mẫu ASS và PAS đồng thời, đây là 1 bước quan trọng để triệt tiêu các sai số do biến động về môi trường. Các thiết bị thu PAS và AAS được bố trí lấy mẫu tại cùng 1 vị trí và chịu tác động của cùng các yếu tố khí tượng. Đối với mẫu AAS, thực hiện lấy mẫu định kỳ 1 tháng 1 lần, nồng độ thu được là trung bình nồng độ của 3 lần đặt mẫu trong 3 tháng nhằm xác định giá trị nồng độ tức thời và đại diện cho các biến động ngắn hạn. Trong 3 tháng đó mẫu PAS được treo liên tục để tích tụ chất ô nhiễm, phản ánh giá trị nồng độ trung bình tích lũy theo thời gian.

Sau khi phân tích các mẫu thu được của cả 2 phương pháp, ngoài việc so sánh nồng độ Σ TEQ, nghiên cứu còn so sánh tỷ lệ phần trăm đóng góp của từng đồng phân để xem PAS có đặc trưng nguồn thải như AAS không.

Ngoài so sánh định lượng về kết quả nồng độ, hai phương pháp còn có thể so sánh theo: chi phí đầu tư thiết bị và vật tư tiêu hao; yêu cầu về hạ tầng; nhu cầu nhân lực và trình độ kỹ thuật vận hành; khả năng triển khai đồng thời tại nhiều điểm; khả năng lấy mẫu tại điều kiện thời tiết khắc nghiệt; khả năng phân tách pha khí/pha hạt; và giới hạn phát hiện thực tế trong điều kiện nghiên cứu. Từ những kết quả thu được có cơ sở dữ liệu để đưa ra các khuyến nghị lựa chọn các phương án quan trắc phù hợp với các mục tiêu quan trắc cụ thể tại Việt Nam.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Hệ số lấy mẫu (R_s) trong phương pháp lấy mẫu thụ động

3.1.1 Điều kiện khí tượng trong thời gian triển khai lấy mẫu

Dựa trên các dữ liệu vi khí hậu được tổng hợp tại 2 trạm quan trắc Nội Bài và Hà Đông, các thông số vi khí hậu theo 2 mùa tại hai vị trí quan trắc được tổng hợp (bảng 3.1) dưới đây.

Bảng 3.1 Thông số lấy mẫu tại đô thị và ngoại ô Hà Nội

Vị trí	Tọa độ	Mùa	Thời gian	Tần suất- Thể tích	Khí tượng
Đô thị (Nghĩa Đô)	21.044581° 105.798018°	Mưa	6-9/2025	AAS: 3 lần/90 ngày ~325 m ³ /lần	Nhiệt độ: 27,4- 29,5 (°C) Tốc độ gió: 3,5- 6 (m/s)
Đô thị (Nghĩa Đô)	21.044581° 105.798018°	Khô	6-9/2025	AAS: 3 lần/90 ngày ~325 m ³ /lần	Nhiệt độ: 19,8- 24,2 (°C) Tốc độ gió: 3,2- 6,2 (m/s)
Ngoại ô (Trung Giã)	21.319378° 105.837441°	Mưa	10- 12/2025	AAS: 3 lần/90 ngày ~325 m ³ /lần	Nhiệt độ: 27,2- 29,4 (°C) Tốc độ gió: 4,5- 7,1 (m/s)
Ngoại ô (Trung Giã)	21.319378° 105.837441°	Khô	10- 12/2025	AAS: 3 lần/90 ngày ~325 m ³ /lần	Nhiệt độ: 19,9- 24,2(°C) Tốc độ gió: 4,3- 8 (m/s)

Dữ liệu vi khí hậu cho thấy mùa mưa có nhiệt độ trung bình cao và dải nhiệt hẹp hơn, đi kèm với độ ẩm cao (> 81%). Trong khi đó mùa khô hầu như ít mưa (0-2 mm), trong khi mùa mưa có lượng mưa lớn và biến động mạnh (1,9-19,4 mm), ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng rửa trôi các hạt bụi bám trên thiết bị lấy mẫu.

Tốc độ gió đo được ở ngoại ô (4,3-8) cao hơn so với khu đô thị (3,2-6,2) do địa hình khu ngoại ô trống trải, ít vật cản (các nhà cao tầng), cũng có thể gây ra sự khác biệt về hệ số lấy mẫu. Hướng gió ở khu đô thị có dải biến động rộng hơn so với khu ngoại ô, có thể do ở đô thị hướng gió bị thay đổi cục bộ do có nhiều vật cản tạo ra các dòng xoáy không ổn định.

3.1.2 Kết quả tính hệ số lấy mẫu Rs, độ lệch chuẩn và hệ số biến thiên

Việc xác định hệ số Rs là cần thiết để chuyển đổi lượng hấp phụ trên đĩa PUF thành nồng độ thực tế trong không khí. Các thông số hóa lý quan trọng của các đồng loại PCDD/PCDF và dl-PCBs đã được tổng hợp trong bảng 3.2 để làm dữ liệu đầu vào cho mô hình tính toán trên Matlab [7], [8].

Bảng 3.2 Một số thông số hóa lý của PCDD/PCDF và dl-PCBs

Đồng phân	MW (g/mol)	Log K _{OA}	ΔU_{OA} (kJ/mol)	Đồng phân	MW (g/mol)	Log K _{OA}	ΔU_{OA} (kJ/mol)
2,3,7,8-TCDD	322,0	9,35	75	3,4,4',5-TCB (81)	291,9	9,10	76
1,2,3,7,8-PeCDD	356,4	10,45	85	3,3',4,4'-TCB (77)	291,9	8,98	76
1,2,3,4,7,8-HxCDD	390,9	11,50	95	2',3,4,4',5-PeCB (123)	326,4	9,60	84
1,2,3,6,7,8-HxCDD	390,9	11,55	95	2,3',4,4',5-PeCB (118)	326,4	9,42	84
1,2,3,7,8,9-HxCDD	390,9	11,58	95	2,3,4,4',5-PeCB (114)	326,4	9,70	84
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	425,3	12,60	105	2,3,3',4,4'-PeCB (105)	326,4	9,65	84
OCDD	459,8	13,70	115	3,3',4,4',5-PeCB (126)	326,4	10,22	84
2,3,7,8-TCDF	306,0	8,95	70	2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	360,9	10,45	92
1,2,3,7,8-PeCDF	340,4	10,05	80	2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	360,9	10,48	92
2,3,4,7,8-PeCDF	340,4	10,15	80	2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	360,9	10,50	92
1,2,3,4,7,8-HxCDF	374,9	11,10	90	3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	91,2	91,2	92
1,2,3,6,7,8-HxCDF	374,9	11,15	90	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	395,3	11,45	100

Đồng phân	MW (g/mol)	Log K _{OA}	ΔU_{OA} (kJ/mol)	Đồng phân	MW (g/mol)	Log K _{OA}	ΔU_{OA} (kJ/mol)
1,2,3,7,8,9- HxCDF	374,9	11,25	90				
2,3,4,6,7,8- HxCDF	374,9	11,20	90				
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	409,3	12,15	100				
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	409,3	12,25	100				
OCDF	443,8	13,25	110				

Áp dụng mô hình hiệu chỉnh dựa trên đặc tính hóa lý của từng đồng loại PCDD/PCDF, dl-PCBs và các thông số vi khí hậu, kết quả tính toán hệ số R_s thu được khi chạy thực nghiệm trên phần mềm Matlab cho các đồng loại khác nhau của PCDD/PCDF và dl-PCBs được thể hiện trong bảng 3.3.

Bảng 3.3 Hệ số lấy mẫu R_s sau khi tính toán

Tên	Đô thị		Ngoại ô	
	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô
2,3,7,8-TCDD	3,94	3,93	4,07	4,13
1,2,3,7,8-PeCDD	3,81	3,80	3,94	3,99
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3,69	3,68	3,82	3,87
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3,69	3,68	3,82	3,87
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3,69	3,68	3,82	3,87
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3,59	3,58	3,71	3,76
OCDD	3,50	3,49	3,62	3,67
2,3,7,8-TCDF	4,01	4,00	4,14	4,20
1,2,3,7,8-PeCDF	3,87	3,86	4,00	4,06
2,3,4,7,8-PeCDF	3,87	3,86	4,00	4,06
1,2,3,4,7,8-HxCDF	3,75	3,74	3,87	3,93
1,2,3,6,7,8-HxCDF	3,75	3,74	3,87	3,93
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3,75	3,74	3,87	3,93

Tên	Đô thị		Ngoại ô	
	Mùa mưa	Mùa khô	Mùa mưa	Mùa khô
2,3,4,6,7,8-HxCDF	3,75	3,74	3,87	3,93
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3,64	3,63	3,76	3,81
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3,64	3,63	3,76	3,81
OCDF	3,54	3,53	3,66	3,71
PCB-77	4,07	4,06	4,21	4,27
PCB-81	4,07	4,06	4,21	4,27
PCB-105	3,92	3,91	4,06	4,11
PCB-114	3,92	3,91	4,06	4,11
PCB-118	3,92	3,91	4,06	4,11
PCB-123	3,92	3,91	4,06	4,11
PCB-126	3,92	3,91	4,06	4,11
PCB-156	3,79	3,78	3,92	3,98
PCB-157	3,79	3,78	3,92	3,98
PCB-167	3,79	3,78	3,92	3,98
PCB-169	3,79	3,78	3,92	3,98
PCB-189	3,68	3,67	3,80	3,86

Kết quả tính toán từ mô hình Matlab cho thấy hệ số lấy mẫu Rs trung bình trong 2 mùa dao động trong khoảng (3,72 - 4,07 m³/ngày). Khi so sánh với các nghiên cứu khác trên thế giới, giá trị Rs thu được cho thấy những đặc trưng riêng biệt của khu vực có khí hậu nhiệt đới (bảng 3.4).

Bảng 3.4 So sánh Rs thu được với các nghiên cứu khác trên thế giới

Khu vực	Đặc điểm, khí hậu	Rs trung bình (m ³ /ngày)
Hà Nội	Nhiệt đới ẩm	3,72 - 4,07
GAPS	Đa dạng	3,5 - 4,0
Toronto (Canada)	Ôn đới	2,0 - 3,2
Cộng hòa Séc	Lục địa	3,0 - 3,5
Seoul (Hàn Quốc)	Ôn đới	2,5 - 3,8
Chile	Địa Trung Hải	2,1 - 3,9

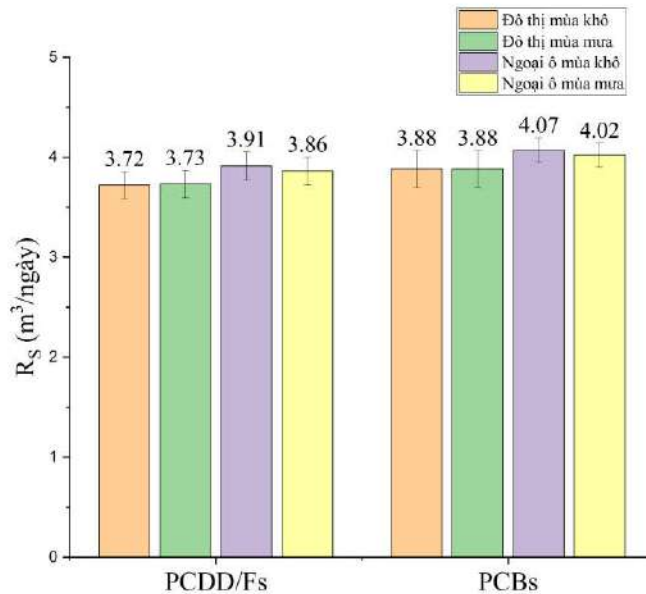
Hệ số R_s tại vùng có khí hậu nhiệt đới như Hà Nội có xu hướng cao hơn các khu vực có khí hậu ôn đới từ 15-30% [12], [24], [25], [26]. Điều này phản ánh rõ ảnh hưởng của khí hậu nhiệt đới, nhiệt độ cao làm giảm độ nhớt của không khí và tăng hệ số khuếch tán phân tử D_{air} , trong khi độ ẩm cao và gió mùa tại Hà Nội tạo điều kiện cho quá trình chuyển khối qua lớp ranh giới không khí diễn ra mạnh hơn. Kết quả thu được còn cho thấy sự tương đồng với mô hình GAPS, mặc dù mô hình này sử dụng R_s là 4,0 cho quy mô toàn cầu. Việc tính toán ra dải giá trị kết quả sát với GAPS trên mô hình tính toán Matlab dựa trên dữ liệu vi khí hậu thực tế đã khẳng định sự chính xác của mô hình tính toán và độ tin cậy của dữ liệu đầu vào.

Nghiên cứu đã tiến hành phân tích thống kê hệ số lấy mẫu R_s dựa trên 17 đồng phân PCDD/Fs và 12 đồng phân dl-PCBs để đánh giá độ tin cậy của mô hình tính toán và sự phù hợp của thiết bị lấy mẫu thụ động PUF-PAS trong điều kiện lấy mẫu thực tế. Hệ số R_s trung bình, độ lệch chuẩn và hệ số biến thiên được trình bày dưới bảng 3.5.

Bảng 3.5 Tổng hợp hệ số R_s , độ lệch chuẩn và hệ số biến thiên

Vị trí	Mùa	Nhóm hợp chất	R_s trung bình ($m^3/ngày$)	SD	CV%
Đô thị	Khô	PCDD/Fs	3,72	0,136	3,66
	Mưa		3,73	0,137	3,66
	Khô	PCBs	3,88	0,118	3,04
	Mưa		3,88	0,118	3,04
Ngoại ô	Khô	PCDD/Fs	3,91	0,143	3,66
	Mưa		3,86	0,141	3,66
	Khô	PCBs	4,07	0,124	3,04
	Mưa		4,02	0,122	3,04

Sự tương đồng về hệ số biến thiên (CV) giữa các nhóm hợp chất và tính ổn định của mô hình tính toán trong các điều kiện môi trường khác nhau được trực quan hóa qua hình 3.1.



Hình 3.1 So sánh hệ số R_S của PCDD/Fs và dl-PCBs

Quan sát kết quả tính toán dữ liệu R_S được trình bày trong bảng 3.3 và 3.5, có thể thấy mối tương quan giữa hệ số R_S vào khối lượng phân tử MW. Nhóm dl-PCBs có giá trị R_S trung bình (3,88 - 4,07 $m^3/ngày$) cao hơn nhóm PCDD/PCDF (3,72 - 3,91 $m^3/ngày$) ở tất cả các điều kiện khảo sát. Trong nhóm PCDD/PCDF, các đồng loại có khối lượng phân tử thấp như 2,3,7,8 TCDF hay 2,3,7,8 TCDD đạt giá trị R_S cao nhất (3,93-4,13 $m^3/ngày$) trong cả 2 mùa ở cả 2 vị trí, trong khi các đồng loại có khối lượng phân tử lớn như OCDD và OCDF ghi nhận giá trị R_S thấp nhất (3,49-3,67 $m^3/ngày$). Xu hướng này phù hợp với lý thuyết khuếch tán phân tử, các hợp chất có khối lượng phân tử lớn hơn có hệ số khuếch tán không khí (D_{air}) thấp, làm tăng trở kháng chuyển khối qua lớp màng biên tăng lên và làm giảm tốc độ thu mẫu [27].

Kết quả tính toán còn cho thấy sự khác biệt giữa hiệu suất thu mẫu giữa 2 khu vực. Giá trị R_S trung bình tại ngoại ô cao hơn trong đô thị từ 4-6%, sự chênh lệch này có thể giải thích bởi đặc điểm địa hình thông thoáng ở khu vực ngoại ô, nơi dòng khí ít bị cản trở, tạo điều kiện duy trì vận tốc gió và làm mỏng lớp màng biên bao quanh bộ hấp phụ. Trong khi đó, tại đô thị, do không gian bị che chắn bởi nhiều tòa nhà và độ nhám bề mặt cao làm suy giảm vận tốc gió cục bộ, hạn chế quá trình hấp phụ [28].

Sự biến thiên hệ số R_S tại các khu vực lấy mẫu có sự khác biệt khi so sánh tại 2 mùa. Tại khu vực đô thị, hệ số R_S mùa mưa cao hơn mùa khô, chủ yếu do

tác động của nhiệt độ cao và hiệu ứng đảo nhiệt đô thị thúc đẩy quá trình khuếch tán phân tử. Tại ngoại ô, R_s vào mùa khô lại cao hơn mùa mưa. Có thể giải thích do vận tốc gió vào mùa khô ở ngoại ô thường cao và ổn định có vai trò hơn so với nhiệt độ trong việc điều tiết tốc độ lấy mẫu.

Độ lệch chuẩn SD của nhóm PCDD/PCDF (0,136-0,143) cao hơn so với nhóm dl-PCBs (0,117-0,124) phản ánh sự đa dạng cấu trúc lớn hơn trong nhóm PCDD/PCDF bao gồm 17 đồng loại với nhiều mức Clo hóa khác nhau dẫn đến giải giá trị R_s cao hơn. Hệ số biến thiên CV của 2 nhóm đều ở mức thấp (< 4%), cho thấy hệ số R_s thu được có độ tin cậy.

3.2 Đặc trưng ô nhiễm PCDD/PCDF và dl-PCBs trong không khí Hà Nội

3.2.1 Kết quả thu được từ phương pháp lấy mẫu chủ động

3.2.1.1 Nồng độ tổng PCDD/PCDF và dl-PCBs

Kết quả phân tích các mẫu thu được bằng AAS tại hai khu vực đô thị và ngoại ô trong hai mùa được tổng hợp trong bảng 3.6. Nồng độ khối lượng Σ PCDD/PCDF dao động từ 3079 fg/m³ (đô thị mùa mưa) đến 3817 fg/m³ (đô thị mùa khô), nồng độ Σ dl-PCBs biến thiên trong khoảng 7594 fg/m³ đến 8286 fg/m³. Tổng độ độc tương đương (Σ TEQ PCDD/PCDF + dl-PCBs) dao động từ 0,116 pg WHO-TEQ/m³ đến 0,308 pg WHO-TEQ/m³.

Bảng 3.6 Nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs thu được qua AAS

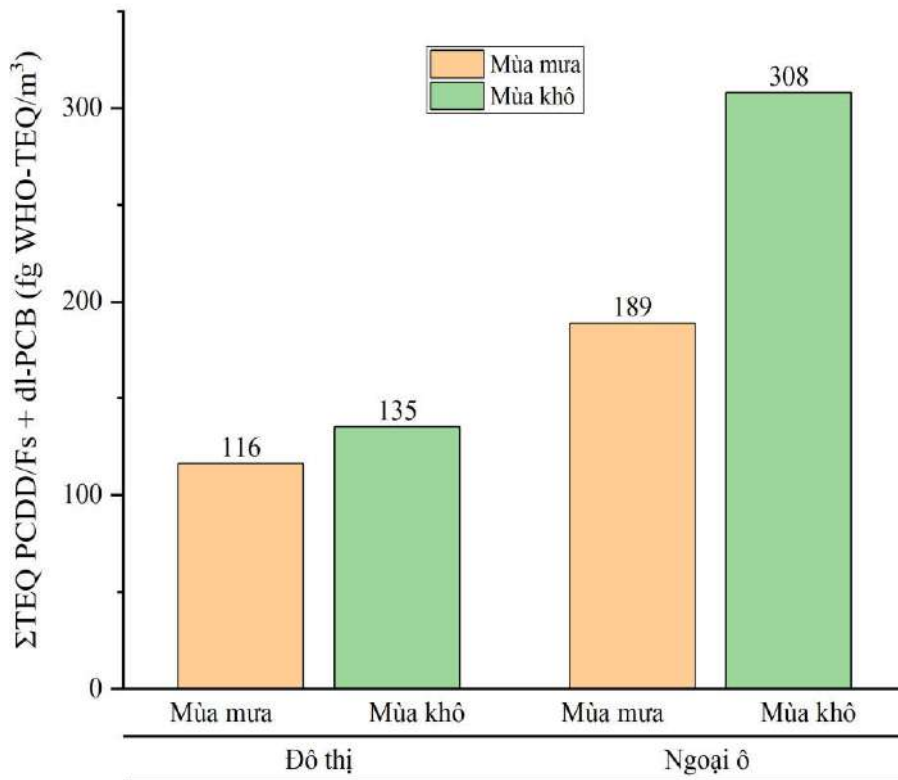
Thông số	Đô thị mùa mưa	Đô thị mùa khô	Ngoại ô mùa mưa	Ngoại ô mùa khô
Σ PCDD/PCDF (fg/m ³)	3078,6	3817	4922	9543,6
Σ dl-PCb (fg/m ³)	7594	8286	7963	852
Σ TEQ PCDD/PCDF (fg WHO-TEQ/m ³)	95	121	166	281
Σ TEQ dl-PCB (fg WHO-TEQ/m ³)	21	14	23	27
Σ TEQ PCDD/Fs + dl-PCBs (fg WHO-TEQ/m ³)	116	135	189	308

Tỷ lệ đóng góp của Σ dl-PCBs so với Σ PCDD/PCDF vào Σ TEQ ở cả 2 vị trí trong 2 mùa là rất thấp, chiếm khoảng 9,1 % (đô thị mùa khô) đến 10,4 % (đô thị mùa mưa) tổng độ độc tương đương. Kết quả này tương đồng với các

nghiên cứu tại các đô thị tại Châu Á khác, khi Σ PCDD/PCDF luôn chiếm phần lớn vào Σ TEQ [29], [30]. Nó cũng phản ánh đặc trưng ô nhiễm của môi trường không khí Hà Nội hiện bị ảnh hưởng bởi các nguồn đốt cháy vốn phát sinh nhiều PCDD/PCDF so với các nguồn phát sinh PCBs từ các hoạt động công nghiệp.

3.2.1.2 Biến thiên theo mùa và không gian

Kết quả nghiên cứu cho thấy một xu hướng biến thiên theo mùa nhất quán khi nồng độ PCDD/PCDF trong mùa khô cao hơn đáng kể so với mùa mưa tại cả hai khu vực. Tuy nhiên, biên độ biến thiên có sự phân hóa rõ rệt giữa đô thị và ngoại ô, phản ánh sự khác biệt về đặc trưng nguồn thải và ảnh hưởng từ khí tượng (hình 3.2).



Hình 3.2 Biến thiên theo mùa tại 2 vị trí đô thị và ngoại ô qua mẫu AAS

Tại khu vực ngoại ô, biến thiên theo mùa diễn ra mạnh: Σ PCDD/PCDF mùa khô (9544 fg/m³) cao hơn mùa mưa (4922 fg/m³) gần 1,9 lần, và Σ TEQ PCDD/PCDF mùa khô (281 fg WHO-TEQ/m³) vượt mùa mưa (166 fg WHO-

TEQ/m³) 1,7 lần. Σ TEQ tổng cũng phản ánh xu hướng tương tự với hệ số 1,6 lần (308 so với 189 fg WHO-TEQ/m³).

Tại khu vực đô thị, nồng độ mùa khô vẫn cao hơn mùa mưa nhưng biên độ nhỏ hơn đáng kể: Σ PCDD/PCDF mùa khô (3817 fg/m³) cao hơn mùa mưa (3079 fg/m³) chỉ 1,2 lần, và Σ TEQ PCDD/PCDF mùa khô (121 fg WHO-TEQ/m³) cao hơn mùa mưa (95 fg WHO-TEQ/m³) 1,3 lần. Biên độ biến thiên mùa nhỏ tại đô thị (chỉ 20-27%) cho thấy nguồn phát thải đô thị (giao thông, đốt nhiên liệu dân sinh) hoạt động tương đối ổn định quanh năm, trong khi nguồn ngoại ô (luyện kim, xử lý rác thải) bị kiểm soát mạnh hơn bởi điều kiện khí tượng mùa vụ.

Sự khác biệt mùa rõ rệt hơn tại ngoại ô so với đô thị có thể hiểu như sau:

+ Điều kiện khí tượng phát tán: Mùa khô tại Hà Nội thường xuất hiện các đợt nghịch nhiệt bề mặt vào ban đêm và sáng sớm, đặc biệt khi khối không khí lạnh gió mùa Đông Bắc hoạt động yếu và bầu trời quang mây. Trong điều kiện nghịch nhiệt, lớp biên bị nén thấp xuống còn 200-400 m, làm hạn chế phát tán theo chiều đứng của chất ô nhiễm phát sinh từ các nguồn công nghiệp và giao thông. Tại khu ngoại ô, nơi có nguồn công nghiệp điểm tập trung và tốc độ gió cao hơn đô thị (4,3-8 m/s mùa khô theo Bảng 5), việc kết hợp giữa phát thải cường độ cao từ nguồn điểm và phát tán hạn chế trong điều kiện nghịch nhiệt tạo ra nồng độ cực đại đặc biệt cao vào mùa khô. Đây là cơ chế chính giải thích tại sao biên độ biến thiên mùa tại ngoại ô (1,9 lần) lớn hơn nhiều so với đô thị (1,2 lần).

+ Lắng đọng ướt và loại bỏ chất ô nhiễm: Lượng mưa trong mùa mưa tại ngoại ô (2-18,6 mm theo Bảng 3.6) cao hơn đáng kể so với mùa khô (0-2 mm), thúc đẩy quá trình lắng đọng ướt, làm giảm ô nhiễm PCDD/PCDF từ pha hạt ra khỏi khí quyển. Kết quả là PCDD/PCDF tích lũy trong không khí ngắn hơn và nồng độ mùa mưa thấp hơn mùa khô, đặc biệt đối với các đồng loại chlorine hóa cao có xu hướng gắn trên hạt bụi.

Đối với dl-PCB, biến thiên theo mùa tại cả hai khu vực là nhỏ và không có xu hướng mạnh: chênh lệch giữa mùa khô và mùa mưa chỉ đạt 9,1% tại đô thị (8,286 vs 7,594 pg/m³) và 7,0% tại ngoại ô (8,520 vs 7,963 pg/m³). Sự ổn định theo mùa của dl-PCB phù hợp với bản chất nguồn phát sinh khi ít bị chi phối bởi điều kiện khí tượng mùa vụ như đốt cháy sinh khối hay hoạt động công nghiệp có tính mùa vụ.

So sánh nồng độ giữa hai khu vực nghiên cứu qua cả hai mùa ta thấy một xu hướng đồng nhất: Σ TEQPCDD/PCDF+dl/PCBs tại ngoại ô luôn cao hơn so với đô thị. Trong mùa khô, chênh lệch giữa 2 vị trí đạt mức cao nhất khi Σ TEQPCDD/PCDF+dl/PCBs tại ngoại ô (0,308 pg WHO-TEQ/m³) cao gấp 2,3 lần so với tại đô thị (0,135 pg WHO-TEQ/m³). Trong mùa mưa chênh lệch này thấp hơn, đạt 1,6 lần. 0,189 pg WHO-TEQ/m³ tại ngoại ô so với 0,116 pg WHO-TEQ/m³ tại đô thị. Xu hướng này phản ánh đóng góp nổi trội từ các hoạt động công nghiệp, xử lý chất thải, đốt sinh khối tại ngoại ô so với các nguồn phát thải từ giao thông và dân sinh tại đô thị. Kết quả thu được này có sự tương đồng với nghiên cứu dài hạn của Sau T.K (2023) tại Hà Nội, trong đó khu công nghiệp Quang Minh tại khu vực ngoại ô có Σ TEQ cao hơn khu Cầu Giấy trong đô thị [21].

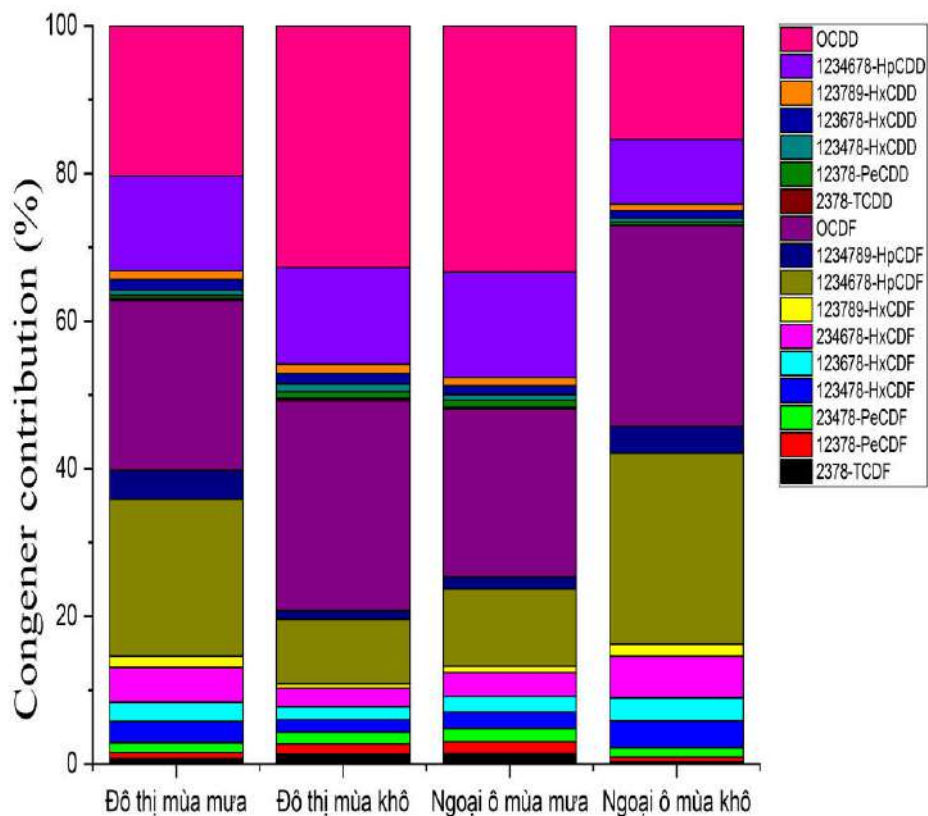
Mức độ biến thiên trong không gian giảm đáng kể từ mùa khô sang mùa mưa, giảm từ 1,63 xuống 1,16 lần cho 2 vị trí ngoại ô và đô thị cho Σ TEQPCDD/PCDF+dl/PCBs. Sự chênh lệch đáng kể cho thấy nguồn công nghiệp ngoại ô nhạy cảm hơn với điều kiện khí tượng mùa vụ so với nguồn đô thị. Nguyên nhân vì nguồn điểm công nghiệp bị chi phối mạnh bởi điều kiện phát tán từ các nguồn thải theo hướng gió, trong khi nguồn giao thông phân tán tại đô thị ít bị ảnh hưởng hơn bởi sự thay đổi hướng gió do tính phân tán đồng đều trong không gian đô thị. Hướng gió theo mùa (Bảng 5) cho thấy: tại ngoại ô, hướng gió mùa khô (64,1-140,7°) vận chuyển trực tiếp khối không khí từ khu vực có nguồn công nghiệp và giao thông dày đặc phía Đông và Đông Bắc về điểm lấy mẫu; trong khi hướng gió mùa mưa (130,9-170,8°) nghiêng hơn về phía Đông Nam-Nam, hướng ít công nghiệp hơn, làm giảm đóng góp trực tiếp từ nguồn điểm vào nồng độ đo được. Tại khu đô thị, sự thay đổi hướng gió có tác động tương đối ít hơn đến nồng độ đo được do bản chất đa hướng của nguồn giao thông phân tán.

Đối với dl-PCB, biến thiên không gian gần như không đáng kể trong cả hai mùa: chênh lệch giữa ngoại ô và đô thị chỉ đạt 4,9% trong mùa mưa (7,963 vs 7,594 pg/m³) và 2,8% trong mùa khô (8,520 vs 8,286 pg/m³). Sự đồng nhất cao về nồng độ dl-PCB giữa hai khu vực cách nhau hàng chục km với cấu trúc nguồn phát thải khác biệt phản ánh bản chất phân bố lan truyền rộng của dl-PCB trong khí quyển, chi phối bởi các nguồn khuếch tán và tái bay hơi từ vật

liệu và đất tồn lưu, tạo ra nồng độ nền tương đối đồng đều ở quy mô không gian vùng, thay vì phụ thuộc vào nguồn điểm cục bộ như PCDD/PCDF.

3.2.1.3 Đặc trưng đồng loại PCDD/PCDF và dl-PCBs thu được từ mẫu AAS

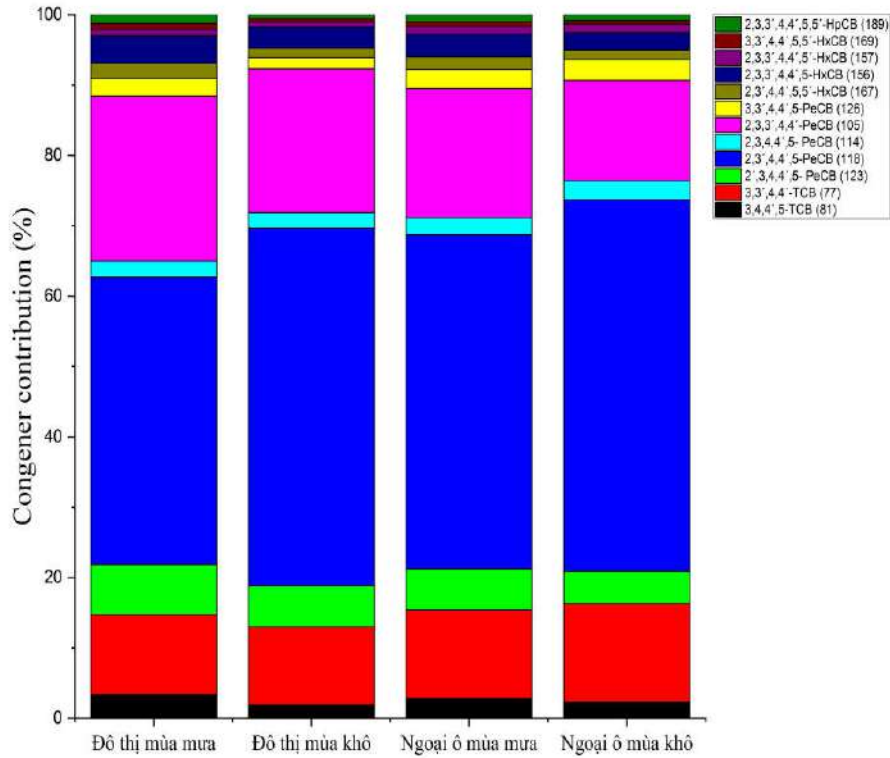
Phân tích dữ liệu đồng loại của 17 hợp chất PCDD/PCDF và 12 dl-PCB cho thấy sự tương đồng đáng kể về cấu trúc thành phần giữa các khu vực và các mùa nghiên cứu. Trong đặc trưng nồng độ của PCDD/PCDF, các đồng loại có mức thế Clo cao như OCDD và OCDF và 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF luôn chiếm ưu thế (>70%) trong tất cả các mẫu quan trắc. Trong đó, OCDD đạt cực đại là 33,36% trong mùa mưa, OCDF duy trì mức đóng góp ổn định từ 22,8 % đến 28,4% (hình 3.3). Hầu như các mẫu đều cho thấy tổng nồng độ Furan (PCDFs) cao hơn Dioxin (PCDDs), đây là đặc điểm đặc trưng của các quá trình đốt cháy không hoàn toàn từ các hoạt động như xử lý rác, đốt chất thải, khí thải công nghiệp [31].



Hình 3.3 Đặc trưng đồng loại PCDD/PCDF thu được từ mẫu AAS

Đối với PCBs, đặc trưng đồng loại thể hiện sự đồng nhất cao giữa các nhóm mẫu. Trong đó PCB-118 chiếm tỷ lệ cao nhất, từ 40,8 % đến 52,9 % tổng nồng độ dl-PCBs. Các PCB-105 (14,2-23,4%) và PCB-77 (11,1-13,9%) cũng

chiếm áp đảo so với các đồng loại khác (hình 3.4), cho thấy các nguồn phát thải có liên quan đến xử lý các thiết bị điện cũ hay sự tái bay hơi của các hỗn hợp PCB (Aroclor 1254, 1260) tồn lưu trong môi trường [32].



Hình 3.4 Đặc trưng đồng loại dl-PCB thu được từ mẫu AAS

3.2.2 Kết quả thu được từ phương pháp lấy mẫu thụ động

3.2.2.1 Nồng độ tổng PCDD/PCDF và dl-PCBs

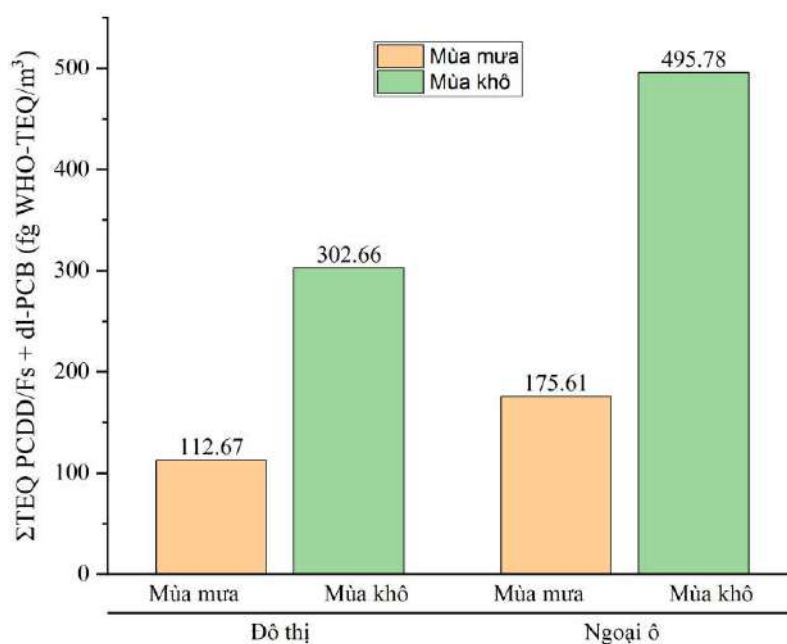
Kết quả phân tích các mẫu thu được bằng AAS tại hai khu vực đô thị và ngoại ô trong hai mùa được tổng hợp trong bảng 3.7. Tương tự như các mẫu khí chủ động, nồng độ các mẫu khí thụ động và tổng nồng độ độc tương đương Σ TEQ tại khu vực ngoại ô luôn cao hơn khu vực đô thị trong cả 2 mùa. Σ TEQ tại khu vực ngoại ô đạt cực đại với giá trị 0,496 pg WHO-TEQ/m³, cao gấp 1,64 lần so với khu vực đô thị tại cùng thời điểm lấy mẫu. Trong mùa mưa, mặc dù Σ TEQ tại cả hai khu vực đều giảm đáng kể nhưng sự khác biệt nồng độ trong không gian vẫn được duy trì. Nồng độ tại ngoại ô (0,176 pg WHO-TEQ/m³) cao hơn đô thị (0,113 pg WHO-TEQ/m³) với hệ số 1,56 lần. Sự nhất quán sự biến thiên không gian ngoại ô và đô thị qua cả hai mùa với hệ số chênh lệch không dao động quá lớn (1,56-1,64 lần) là minh chứng cho thấy đây là đặc trưng ô nhiễm trong môi trường không khí tại Hà Nội.

Bảng 3.7 Nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCBs thu được qua PAS

Thông số	Đô thị mùa mưa	Đô thị mùa khô	Ngoại ô mùa mưa	Ngoại ô Mùa khô
Σ PCDD/PCDF (fg/m ³)	1343	2430	1931	3981
Σ dl-PCb (fg/m ³)	8524	6927	6352	9400
Σ TEQ PCDD/PCDF (fg WHO-TEQ/m ³)	100,3	249,4	156,5	453,6
Σ TEQ dl-PCB (fg WHO-TEQ/m ³)	12,37	53,23	19,11	42,19
Σ TEQ PCDD/Fs, dl-PCBs (fg WHO-TEQ/m ³)	112,67	302,63	175,61	495,79

3.2.2.2 Biến thiên theo mùa và không gian

Kết quả phân tích các mẫu PAS cho thấy sự phân hóa rõ rệt về cả không gian và thời gian, phản ánh tương tác phức tạp giữa cường độ nguồn thải và điều kiện khí tượng cho từng khu vực lấy mẫu (hình 3.5).



Hình 3.5 Biến thiên theo mùa tại 2 vị trí đô thị và ngoại ô qua mẫu PAS

Sự biến thiên theo không gian phản ánh đóng góp chủ đạo của các nguồn phát thải có quy mô lớn tại khu vực ngoại ô: các khu công nghiệp, tái chế kim loại, cơ sở xử lý chất thải công nghiệp và đốt rác tập trung là các nguồn sinh ra PCDD/PCDF với cường độ phát thải đơn vị cao hơn nhiều so với nguồn giao thông và dân sinh phân tán tại nội thành. Khu vực đô thị với nguồn thải chủ yếu từ giao thông và đốt nhiên liệu dân sinh phân tán đồng đều trong không gian, có mức tích lũy TEQ thấp hơn dù mật độ các hoạt động dân sinh, giao thông trong đô thị cao hơn. Nó cho thấy lượng phát thải PCDD/PCDF không đơn thuần tỷ lệ với mức độ đô thị hóa hay mật độ dân số, mà phụ thuộc phần lớn vào các nguồn đốt cháy nhiệt độ không được kiểm soát.

Sự biến thiên theo thời gian cho thấy nồng độ mùa khô vượt trội hoàn toàn so với mùa mưa ở hai điểm quan trắc, với mức độ lớn hơn đáng kể so với biến thiên trong không gian. Tại khu vực đô thị, Σ TEQ mùa khô (303 fg WHO-TEQ/m³) cao hơn mùa mưa (113 fg WHO-TEQ/m³) 2,7 lần. Tương tự là khu vực ngoại ô, nơi biên độ chênh lệch giữa hai mùa đạt 2,8 lần (496 so với 176 fg WHO-TEQ/m³). Mức độ biến thiên theo mùa (2,7-2,8 lần) lớn hơn đáng kể so với biến thiên về không gian (1,56-1,64 lần). Sự gia tăng nồng độ trong mùa khô có thể được giải thích do các nguyên nhân sau

- + Điều kiện khí quyển đặc trưng trong mùa khô tại Hà Nội, tần suất cao của hiện tượng nghịch nhiệt bề mặt vào ban đêm và sáng sớm làm hạn chế sự phát tán chất ô nhiễm theo chiều thẳng đứng, làm tăng mức độ tích lũy chất ô nhiễm trong lớp khí gần mặt đất nơi triển khai lấy mẫu. Mẫu PAS với thời gian triển khai dài, có thể tích lũy lượng chất ô nhiễm lớn vào mùa khô.

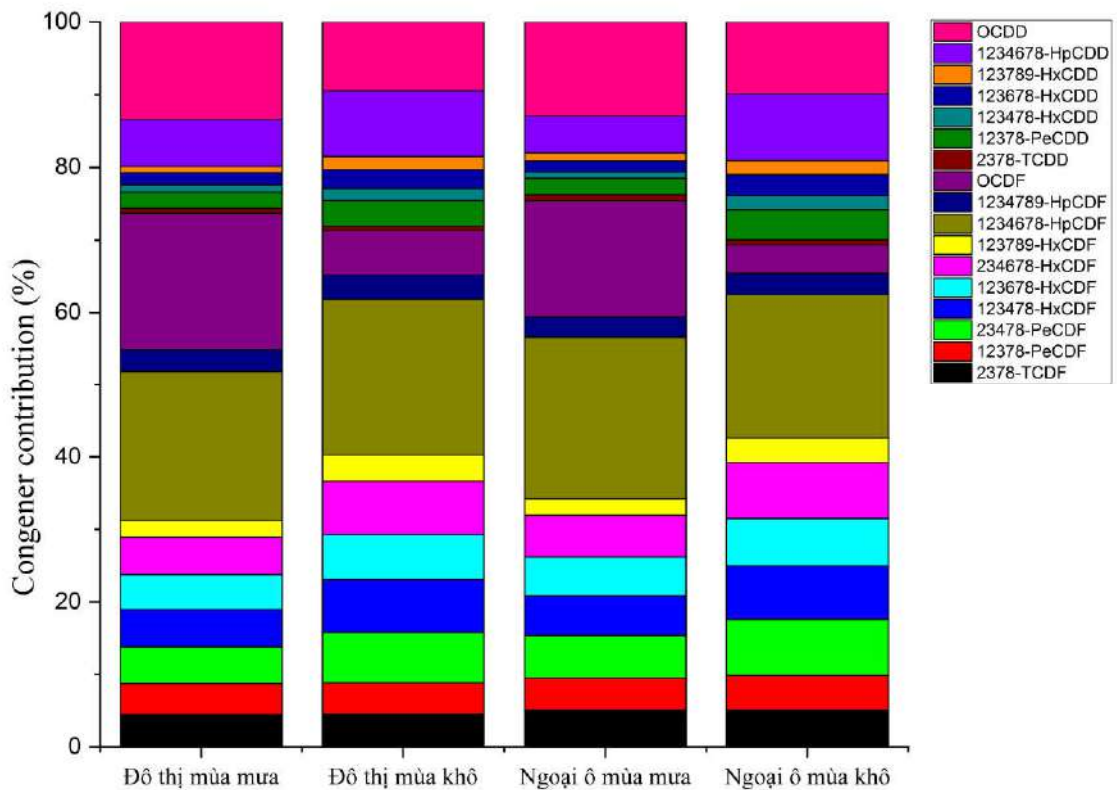
- + Vào mùa khô, lượng mưa thấp làm cho PCDD/PCDF và dl-PCBs trong pha hạt không bị loại bỏ trong khí quyển qua hiện tượng rửa trôi nhiều như mùa mưa, nâng cao việc tích lũy các chất ô nhiễm trên đĩa PUF.

- + Vào mùa khô, sự gia tăng của các nguồn phát thải như đốt than, đốt rom rạ, các hoạt động sưởi ấm và đặc biệt là ảnh hưởng của các nguồn thải từ hướng Bắc, Đông Bắc theo gió mùa đưa về.

3.2.2.3 Đặc trưng đồng loại PCDD/PCDF và dl-PCBs thu được từ mẫu PAS

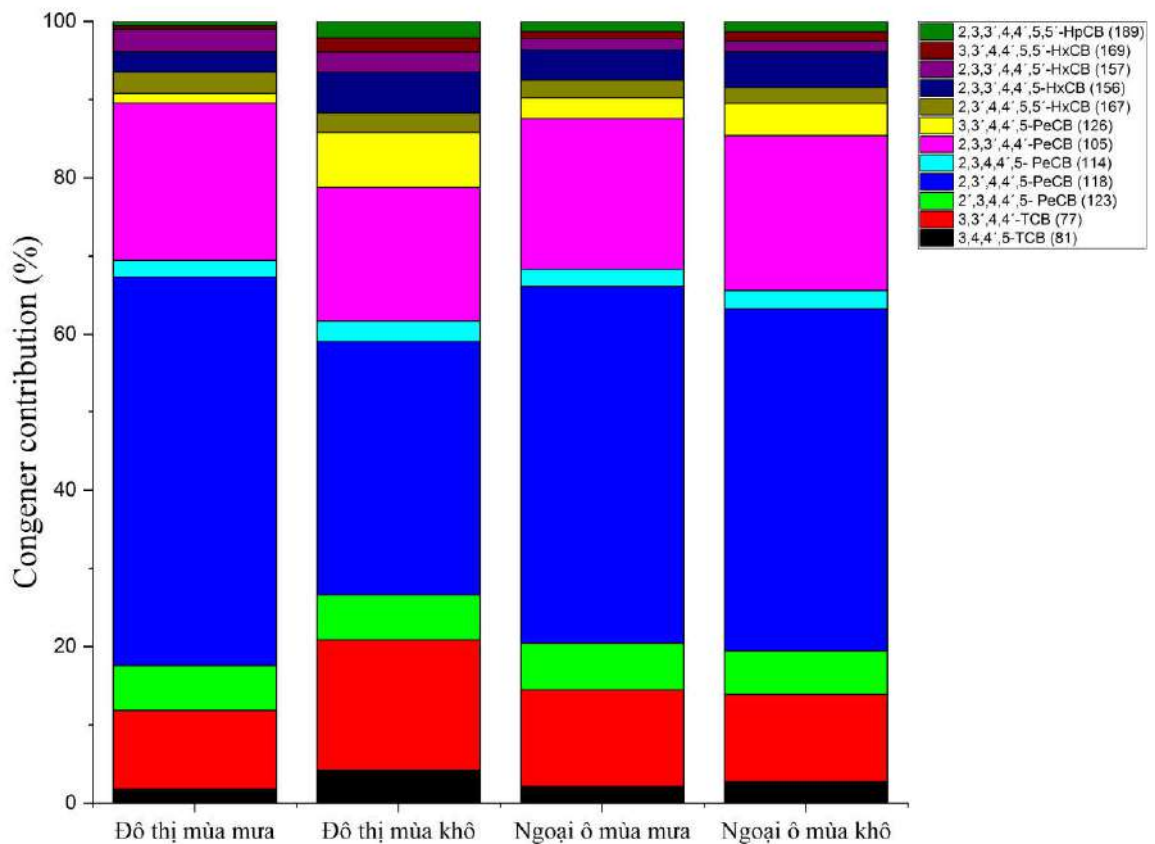
Kết quả dữ liệu phân bố các đồng loại PCDD/PCDF và dl-PCBs trong hai mùa khô và mưa ở đô thị và ngoại ô cho thấy các đặc điểm phân bố phản ánh sự tương tác giữa đặc tính hóa học của các đồng loại và điều kiện môi trường.

Trong nhóm PCDD/PCDF, các đồng loại OCDF và OCDD (những hợp chất có độ clo hóa cao) chiếm tỷ lệ đáng kể từ 6% đến 22% mỗi loại. HpCDF, đặc biệt là 1234678-HpCDF, cũng đóng góp từ 19% đến 22%. Ngược lại, các đồng loại có độ clo hóa thấp như TCDF và TCDD có tỷ lệ thấp hơn đáng kể (hình 3.6). Sự phân bố này phản ánh mối quan hệ chặt chẽ giữa độ clo hóa và tính bền vững môi trường. Các hợp chất có nhiều nguyên tử clo hơn thường có khả năng chống chịu cao hơn với các quá trình phân hủy sinh học và hóa học, dẫn đến sự tích lũy trong môi trường. Trong mùa mưa, OCDF và OCDD thể hiện sự gia tăng rõ rệt, trong khi mùa khô cho thấy sự phân bố đồng đều hơn giữa các đồng loại khác nhau. Sự khác biệt giữa này có thể lý giải do trong mùa mưa, quá trình rửa trôi tự nhiên có thể đã tạo ra hiệu ứng tích tụ chọn lọc, trong đó các hợp chất có khả năng hấp phụ mạnh vào các hạt lơ lửng được loại bỏ khỏi khí quyển hiệu quả hơn. Mùa khô lại tạo điều kiện cho quá trình bay hơi và tái phân tán mạnh mẽ hơn. Các hợp chất có áp suất hơi cao hơn dễ dàng di chuyển trong khí quyển, dẫn đến sự phân bố không gian rộng hơn và có thể làm giảm nồng độ tương đối của chúng tại các điểm quan trắc cố định.



Hình 3.6 Đặc trưng đồng loại PCDD/PCDF thu được từ mẫu PAS

Trong nhóm dl-PCBs, PCB-118 (2,3',4,4',5-PeCB) thể hiện sự chiếm ưu thế tuyệt đối với tỷ lệ dao động từ 32% đến 50% tổng lượng dl-PCBs. Điều này có thể được giải thích bởi tính bền vững hóa học đặc biệt của PCB-118, với cấu trúc tương tự dioxin chúng có khả năng liên kết mạnh với receptor Ah (Aryl hydrocarbon), tương tự như 2,3,7,8-TCDD, nhưng lại có tính bay hơi thấp hơn đáng kể so với các đồng phân PCB khác. Điều này làm cho nó vừa có độc tính cao vừa có khả năng tồn tại lâu trong môi trường. PCB-105 (2,3,3',4,4'-PeCB) đứng ở vị trí thứ hai với tỷ lệ ổn định từ 17% đến 20%, trong khi PCB-77 (3,3',4,4'-TCB) chiếm từ 10% đến 17% (hình 3.7). Đáng chú ý là sự gia tăng mạnh mẽ của PCB-118 trong mùa mưa, khi tỷ lệ tăng lên 45-50% so với 32-44% trong mùa khô. Điều này cho thấy quá trình rửa trôi có thể đã làm tăng nồng độ tương đối của những hợp chất có tính bền vững cao nhất, trong khi các đồng loại dễ bay hơi hơn bị loãng bởi lượng mưa lớn. Sự khác biệt giữa khu vực đô thị và ngoại ô không rõ rệt, gợi ý rằng các dl-PCBs có thể đã trải qua quá trình vận chuyển xa và phân tán đồng đều trong khu vực nghiên cứu.



Hình 3.7 Đặc trưng đồng loại dl-PCBs thu được từ mẫu PAS

Việc chiếm ưu thế của PCB-118 trong các đồng loại dl-PCBs và tỷ lệ cao của OCDF/OCDD trong nhóm PCDD/PCDF cho thấy ảnh hưởng mạnh của quá trình đốt chất thải không được kiểm soát tốt [33], [34]. Các lò đốt rác thải đô thị hoạt động ở nhiệt độ thấp với thời gian lưu không đủ thường phát tán ra môi trường các đồng loại đặc trưng này [35]. PCB-118 được hình thành trong điều kiện đốt không hoàn toàn khi các hợp chất hữu cơ có clo bị nhiệt phân trong môi trường thiếu oxy [36]. Tương tự, các đồng loại OCDF và OCDD được tạo ra chủ yếu thông qua các phản ứng tổng hợp de novo ở nhiệt độ 250-450°C trong vùng làm mát của các hệ thống đốt. Quá trình này được xúc tác bởi kim loại chuyển tiếp (đặc biệt là đồng và sắt) và diễn ra thuận lợi khi có mặt các tiền chất carbon và clo. Việc đồng loại OCDF thường chiếm tỷ lệ cao hơn đồng loại OCDD phản ánh quá trình động học hình thành ưu tiên của OCDF trong điều kiện nhiệt độ và thời gian phản ứng điển hình của các lò đốt không được tối ưu hóa [34].

Các kết quả thu được từ sự phân bố các đồng loại PCDD/PCDF và dl-PCBs cho thấy ảnh hưởng của nhiều nguồn phát thải, trong đó nổi bật nhất là các quá trình đốt không được kiểm soát tốt. Sự đồng nhất tương đối giữa khu vực đô thị và ngoại ô cho thấy rằng các nguồn phát thải này có tính chất khuếch tán rộng rãi hoặc đã trải qua quá trình vận chuyển xa, làm đồng nhất hóa dữ liệu thu được trong các khu vực nghiên cứu. Việc hiểu rõ mối tương quan dữ liệu đồng loại và nguồn phát thải là cơ sở quan trọng cho việc xác định và ưu tiên các biện pháp kiểm soát các nguồn thải.

3.3. So sánh phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động

3.3.1. So sánh định lượng về nồng độ

3.3.1.1. Nồng độ khối lượng Σ PCDD/PCDF

Kết quả so sánh nồng độ khối lượng Σ PCDD/PCDF giữa AAS và PAS tại đô thị và ngoại ô trong hai mùa mưa và mùa khô được trình bày trong bảng 3.8. Phương pháp PAS cho nồng độ Σ PCDD/PCDF cao hơn AAS một cách có hệ thống tại tất cả các vị trí đặt mẫu trong 2 mùa, với hệ số PAS/AAS dao động từ 1,57 (đô thị mùa khô) đến 2,55 (ngoại ô mùa mưa). Tính trung bình trên toàn bộ dữ liệu, Σ PCDD/PCDF từ PAS (5.340 fg/m³) cao hơn AAS (2.421 fg/m³) 2,21 lần.

Bảng 3.8 So sánh Σ PCDD/PCDF giữa AAS và PAS

Khu vực và mùa	AAS (fg/m ³)	PAS (fg/m ³)	Tỷ lệ PAS/AAS
Đô thị - mùa mưa	1343,4	3078,6	2,29
Đô thị - mùa khô	2429,6	3817,0	1,57
Ngoại ô - mùa mưa	1930,8	4922,0	2,55
Ngoại ô - mùa khô	3980,9	9543,6	2,40
Trung bình	2421,2	5340,3	2,21

Sự vượt trội nhất quán của PAS về nồng độ khối lượng PCDD/PCDF phản ánh đặc trưng của từng phương pháp lấy mẫu: PAS ưu tiên thu giữ pha khí, trong khi AAS thu giữ đồng thời cả pha khí (qua PUF) lẫn pha hạt (qua GFF) [22]. Khi nồng độ tính từ PAS cao hơn AAS, điều đó đồng nghĩa với lượng PCDD/PCDF pha khí được PUF thu giữ hiệu quả thực sự lớn hơn lượng PCDD/PCDF tổng (khí + hạt) mà AAS đo được [37]. Điều này chỉ có thể xảy ra khi một phần PCDD/PCDF pha hạt bị thất thoát trong hệ thống AAS (Xuyên qua lớp GFF với các hạt mịn < 0,7 μ m). Trong môi trường không khí Hà Nội với nồng độ hạt mịn cao ($PM_{2.5}$ thường vượt 46 μ g/m³), một phần đáng kể PCDD/PCDF gắn trên hạt siêu mịn ($PM_{0.1}$ đến PM_1) có thể đi qua GFF và được PUF của AAS thu giữ, làm cho Σ PCDD/PCDF từ PUF trong AAS tiệm cận giá trị thực. Phương pháp PAS, vốn chủ yếu thu khí, lại cho giá trị cao hơn vì cả pha khí tự do và pha hạt siêu mịn đều tiếp xúc với PUF qua dòng khuếch tán.

Tỷ lệ PAS/AAS biến thiên rõ rệt theo mùa: mùa mưa cho hệ số cao hơn mùa khô (đô thị: 2,29 vs 1,57; ngoại ô: 2,55 vs 2,40). Trong mùa mưa nóng ẩm, nhiệt độ cao làm tăng K_{PUF} và R_S , đồng thời dịch chuyển cân bằng phân bố PCDD/PCDF từ pha hạt sang pha khí, tạo điều kiện cho PUF hấp thụ lượng lớn hơn từ pha khí. Ngược lại, trong mùa khô lạnh hơn, phần lớn các đồng loại PCDD/PCDF gắn chặt lên pha hạt (do $\log K_{OA}$ tăng theo nhiệt độ giảm) [38], các mẫu PAS thu được ít hơn từ pha khí, kéo tỷ lệ PAS/AAS về gần 1 hơn.

Xu hướng PAS cho nồng độ Σ PCDD/PCDF cao hơn AAS một cách hệ thống cũng được ghi nhận trong nghiên cứu của Mari và cộng sự (2008) khi so sánh đồng thời hai phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động đối với

PCDD/PCDF, PCB và PCN tại khu vực có nguồn thải công nghiệp, trong đó nhóm tác giả cũng quan sát hiện tượng nồng độ từ PAS vượt trội hơn AAS đối với các đồng loại có hệ số K_{OA} cao và lý giải bằng cùng cơ chế thất thoát pha hạt siêu mịn qua hệ lọc của AAS như đã trình bày ở trên [41]. Sự tương đồng về xu hướng giữa hai nghiên cứu, được thực hiện tại hai điều kiện khí hậu khác biệt (ôn đới và nhiệt đới ẩm gió mùa), củng cố thêm cơ sở khoa học cho cơ chế phân bố pha khí/pha hạt đã đề xuất, đồng thời cho thấy đây là một đặc điểm mang tính phổ quát của phương pháp PAS đối với nhóm chất PCDD/PCDF, không chỉ riêng tại điều kiện khí hậu Hà Nội.

3.3.1.2. Nồng độ khối lượng Σdl -PCB

Khác hoàn toàn với PCDD/PCDF, nồng độ khối lượng Σdl -PCB từ AAS và PAS thể hiện mức đồng thuận đáng kể (bảng 3.9), với tỷ lệ PAS/AAS dao động từ 0,89 đến 1,25 và trung bình tổng thể PAS/AAS = 1,04 (sai lệch chỉ 4%). Mức độ sai lệch dưới 25% này nằm trong phạm vi sai số thường được báo cáo khi so sánh AAS và PAS cho PCB trong điều kiện thực địa [39].

Bảng 3.9 So sánh Σdl -PCB giữa AAS và PAS (fg/m^3)

Khu vực và mùa	AAS (fg/m^3)	PAS (fg/m^3)	Tỷ lệ PAS/AAS
Đô thị - mùa mưa	8523,9	7594,0	0,89
Đô thị - mùa khô	6926,8	8286,0	1,20
Ngoại ô - mùa mưa	6351,9	7963,0	1,25
Ngoại ô - mùa khô	9399,9	8520,0	0,91
Trung bình	7800,6	8090,8	1,04

Sự tương đồng cao về Σdl -PCBs phản ánh thực tế rằng các đồng loại dl-PCBs có độ bay hơi tương đối cao hơn PCDD/PCDF trong cùng mức chlorine hóa, phần lớn các đồng loại của dl-PCBs tồn tại ở pha khí và do đó được PAS hấp thụ hiệu quả, tương đương với tổng nồng độ (khí + hạt) mà các mẫu AAS thu được [37]. Kết quả thu được khẳng định PAS là phương pháp đáng tin cậy

cho quan trắc dl-PCB trong môi trường không khí mà không cần hiệu chỉnh phức tạp.

3.3.1.3. Nồng độ độc tương đương

Khi chuyển sang so sánh tổng nồng độ độc tương đương (Σ TEQ), kết quả thu được lại ngược hoàn toàn so với so sánh nồng độ khối lượng (bảng 3.10). Kết quả các mẫu thu được theo phương pháp lấy mẫu AAS cho Σ TEQ cao hơn các mẫu PAS trong mùa khô, trong khi hai phương pháp cho kết quả tương đương trong mùa mưa.

Bảng 3.10 So sánh Σ TEQ AAS và PAS (fg WHO-TEQ/m³)

Khu vực, mùa	Σ TEQ	Σ TEQ	AAS/	TEQ _{D/F}	TEQ _{D/F}	TEQ _{PCBs}	TEQ _{PCBs}
	AAS	PAS	PAS	AAS	PAS	AAS	PAS
Đô thị - mùa mưa	122,67	116,0	0,97	100,3	95,0	12,4	21,0
Đô thị - mùa khô	302,63	135,0	2,24	249,4	121,0	53,2	14,0
Ngoại ô - mùa mưa	175,61	189,0	0,93	156,5	166,0	19,1	23,0
Ngoại ô - mùa khô	495,79	308,0	1,61	453,6	281,0	42,2	27,0
Trung bình	271,7	187,0	1,45				

Trong mùa mưa, Σ TEQ từ AAS và PAS gần như bằng nhau, với tỷ lệ AAS/PAS chỉ là 0,93 (ngoại ô) và 0,97 (đô thị) với sai lệch không vượt quá 7%. Ngược lại, trong mùa khô, AAS cho Σ TEQ cao hơn PAS 2,24 lần (đô thị) và 1,61 lần (ngoại ô). Có thể giải thích rằng, trong mùa khô, nhiệt độ thấp làm tăng log K_{OA} , dịch chuyển cân bằng pha khí/hạt về phía pha hạt cho các đồng loại chlorine hóa cao, vốn là các đồng loại có TEF cao nhất (đặc biệt 2,3,4,7,8-PeCDF với TEF=0,3 và 2,3,7,8-TCDD với TEF=1) [40]. Khi tỷ lệ pha hạt tăng, AAS thu giữ đầy đủ qua GFF, trong khi PAS chỉ thu được phần pha khí còn lại của các đồng loại này dẫn đến TEQ từ PAS thấp hơn đáng kể so với AAS [16].

Σ TEQ dl-PCB từ AAS và PAS cho thấy sự phân kỳ lớn nhất trong toàn bộ bộ số liệu so sánh, với hướng thay đổi theo mùa: trong mùa khô, AAS cho TEQ dl-PCB cao hơn PAS gấp 3,80 lần (đô thị: AAS=53,2 vs PAS=14,0 fg WHO-TEQ/m³) và 1,56 lần (ngoại ô); trong khi mùa mưa lại đảo ngược với PAS cao hơn AAS nhẹ (AAS/PAS = 0,59-0,83). Sự phân kỳ đặc biệt lớn trong Σ TEQ dl-PCB mùa khô chủ yếu do PCB-126 (TEF=0,1 là đồng loại đóng góp > 80% TEQ dl-PCB). Trong mùa khô, PCB-126 tích lũy mạnh trong pha hạt siêu mịn tại các khu vực công nghiệp có nguồn phát thải từ luyện kim, và GFF của AAS thu giữ lượng lớn PCB-126 pha hạt này trong khi PAS thu được ít hơn vì buồng bảo vệ lọc bột hạt thô [41].

3.3.2. So sánh dữ liệu đồng loại PCDD/PCDF và dl-PCBs

3.3.2.1. Chỉ số tương đồng dữ liệu

Chỉ số tương đồng dữ liệu (Profile Similarity Coefficient – PSC) được tính cho 17 đồng loại PCDD/PCDF tại khu vực đô thị và ngoại ô trong mùa mưa và mùa khô được trình bày trong Bảng 3.11

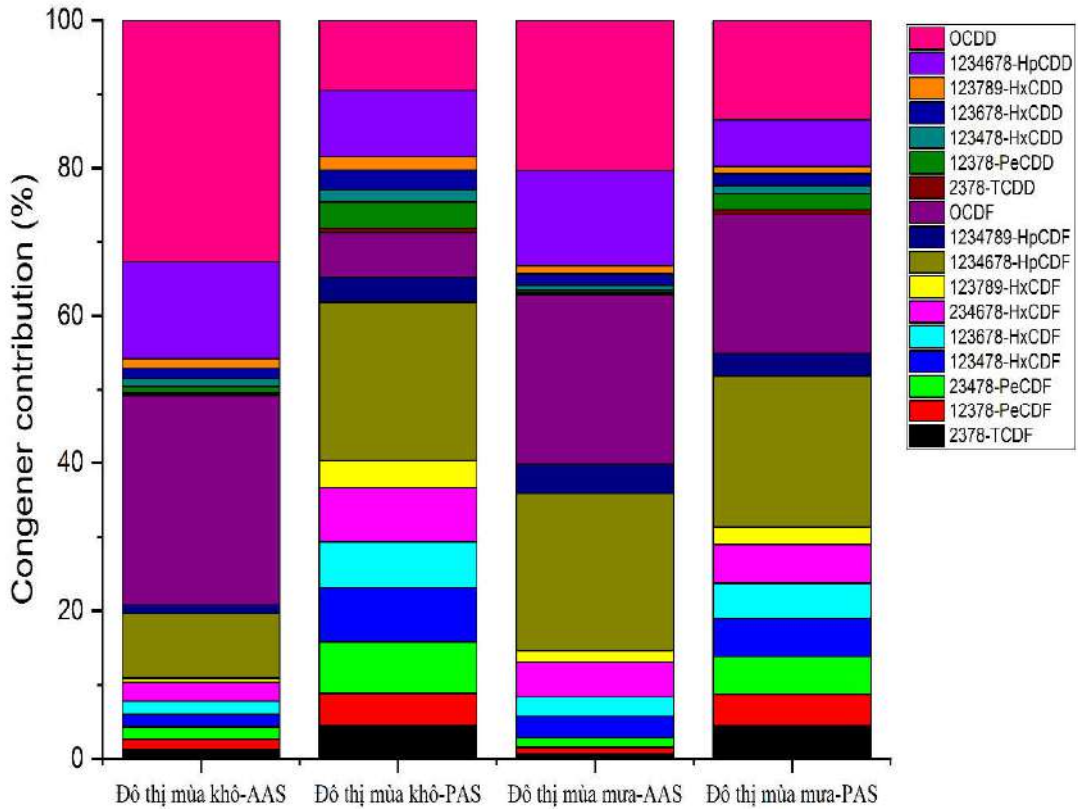
Bảng 3.11 Chỉ số PSC giữa AAS và PAS

Khu vực và mùa	PSC (PCDD/PCDF)	PSC (dl-PCB)	Đánh giá (PCDD/PCDF)	Đánh giá (dl-PCB)
Đô thị - mùa mưa	0,807	0,886	Trung bình	Tốt
Đô thị - mùa khô	0,504	0,781	Kém	Trung bình
Ngoại ô - mùa mưa	0,636	0,970	Trung bình	Tốt
Ngoại ô - mùa khô	0,645	0,878	Trung bình	Tốt

Kết quả PSC phân hóa rõ nét giữa hai nhóm chất và theo mùa, phản ánh hai đặc trưng cơ bản. Thứ nhất, dữ liệu dl-PCB có sự tương đồng tốt hơn dữ liệu PCDD/PCDF giữa AAS và PAS, hệ số PSC dl-PCB nằm trong khoảng 0,781-0,970, trong khi PSC PCDD/PCDF chỉ đạt 0,504-0,807 thấp hơn đáng kể. Thứ hai, mùa khô tạo ra sự phân kỳ profile PCDD/PCDF lớn nhất (PSC *đô thị mùa khô* = 0,504, là mức kém theo tiêu chí phân loại), trong khi mùa mưa cho sự tương đồng tốt hơn (PSC *đô thị mùa mưa* = 0,807), Hệ số đánh giá PCS được phân loại theo PSC > 0,85: tốt; 0,70-0,85: trung bình; < 0,70: kém [42].

3.3.2.2. So sánh dữ liệu các đồng loại PCDD/PCDF

Hình 3.8 trình bày so sánh dữ liệu đồng loại giữa AAS và PAS tại hai khu vực lấy mẫu: đô thị mùa mưa (PSC cao nhất = 0,807) và đô thị mùa khô (PSC thấp nhất = 0,504).



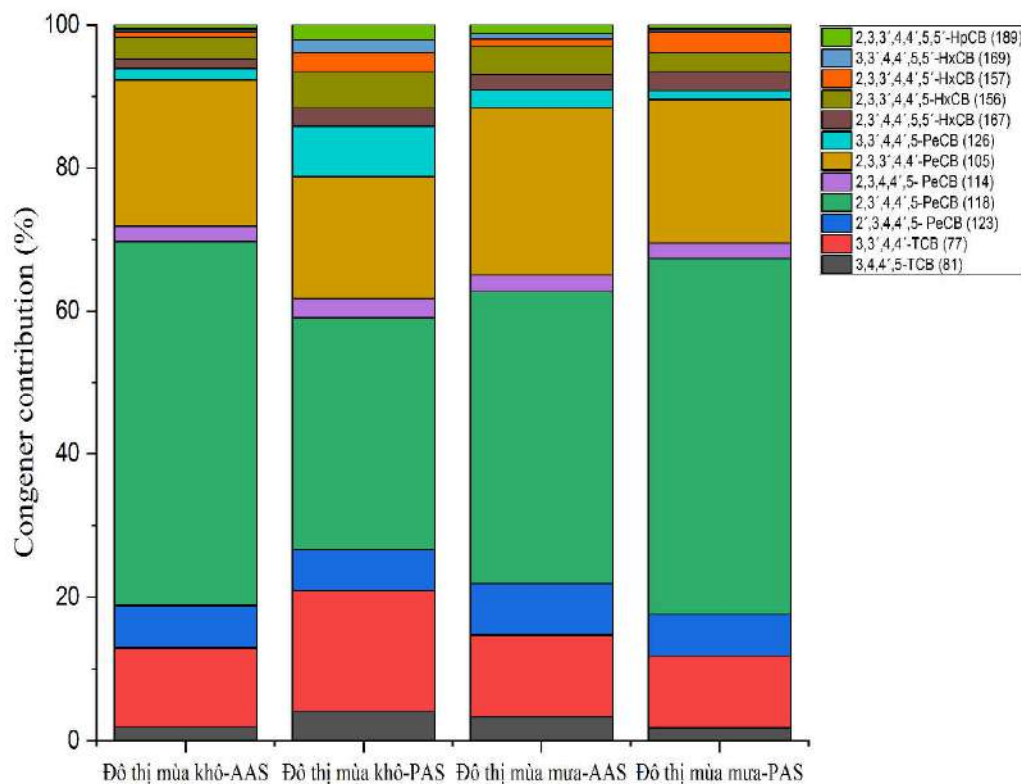
Hình 3.8 So sánh dữ liệu đồng loại PCDD/PCDF tại hai khu vực lấy mẫu

OCDD là đồng loại tạo ra phân kỳ lớn nhất về tỷ lệ phần trăm: AAS ghi nhận OCDD chiếm 20,3-33,4% tổng PCDD/PCDF (tùy tình huống), trong khi PAS chỉ ghi nhận 9,5-13,5%. Khoảng chênh lệch cực đại đạt lên đến 23,3% (đô thị mùa khô: AAS=32,75% vs PAS=9,48%). Tương tự, OCDF cho thấy khoảng cách lên đến 22,3% tại đô thị mùa khô (AAS=28,40% vs PAS=6,12%) và 23,3% tại ngoại ô mùa khô (AAS=27,20% vs PAS=3,94%). 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD cũng nhất quán cao hơn trong AAS, với chênh lệch 4,0-9,2 %. Các đồng loại này đều có log K_{OA} cao ($> 11,5$), phân bố chủ yếu ở pha hạt trong điều kiện nhiệt độ thấp mùa khô, và được GFF trong AAS thu giữ hiệu quả nhưng không tiếp cận được PUF của PAS qua lỗ hở buồng bảo vệ [37].

Đồng loại 2,3,7,8-TCDF chiếm tỷ lệ cao hơn trong PAS so với AAS tại tất cả bốn tình huống: PAS cho 4,46-5,07%, trong khi AAS chỉ 0,26-1,38%, chênh lệch 4,8% (ngoại ô mùa khô). 2,3,4,7,8-PeCDF cao hơn trong PAS (3,76%-6,45%). 1,2,3,7,8-PeCDD cho thấy chênh lệch 1,29%-3,71%. Các đồng loại nằm chủ yếu trong pha khí này được PUF của PAS hấp thụ hiệu quả từ luồng không khí khuếch tán liên tục, trong khi phần đóng góp vào tổng AAS bị pha loãng bởi lượng lớn đồng loại chlorine hóa cao từ GFF [16].

3.3.2.3. So sánh dữ liệu các đồng loại dl-PCB

Dữ liệu các đồng loại của dl-PCB giữa AAS và PAS có sự đồng thuận tốt ($PSC = 0,781-0,970$), đặc biệt là ở ngoại ô mùa mưa ($PSC = 0,970$). Tại tất cả các tình huống lấy mẫu so sánh, PCB-118 và PCB-105 chiếm ưu thế trong cả hai phương pháp, phản ánh tính nhất quán trong cấu trúc nguồn dl-PCB. Ngoại lệ đáng chú ý nhất là PCB-126: tại đô thị mùa khô, AAS ghi nhận PCB-126 chiếm 1,59% tổng dl-PCB, tỷ lệ trong PAS cao hơn (7,07%). Điều này phù hợp với đặc tính bán bay hơi của PCB-126, PCB-126 có xu hướng ở pha khí nhiều hơn và được PAS thu giữ hiệu quả hơn tương đối so với PCB-169 [39].



Hình 3.9 So sánh dữ liệu đồng loại dl-PCBs tại hai khu vực lấy mẫu

3.3.3. Tổng hợp so sánh và khuyến nghị lựa chọn phương pháp

Các so sánh giữa hai phương pháp lấy mẫu AAS và PAS dựa trên kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 3.12

Bảng 3.12 So sánh giữa hai phương pháp lấy mẫu AAS và PAS

Nội dung	Kết quả thu được
Nồng độ khối lượng Σ PCDD/PCDF	Mẫu PAS ước tính cao hơn từ 1,57 đến 2,55 lần
Nồng độ khối lượng Σ dl-PCB	Có sự tương đồng về dữ liệu (PAS/AAS = 1,04)
Σ TEQ PCDD/PCDF mùa mưa	Có sự tương đồng về dữ liệu (sai lệch < 6%)
Σ TEQ PCDD/PCDF mùa khô	Mẫu AAS ước tính cao hơn từ 1,61 (ngoại ô) đến 2,06 (đô thị)
So sánh về dữ liệu đồng loại (PSC)	Dữ liệu các đồng loại dl-PCB tốt (0,781–0,970); đồng loại PCDD/PCDF kém vào mùa khô (0,504–0,807)
Phân tách pha khí/pha hạt	Mẫu AAS có sự phân tách rõ ràng giữa 2 pha
Thu giữ đồng loại pha hạt cao (OCDD, OCDF)	Mẫu AAS có hiệu quả cao hơn từ 2 đến 7 lần so với mẫu PAS, đây là hạn chế của mẫu PAS
Phát hiện sự kiện phát thải ngắn hạn	Mẫu AAS có hiệu quả cao trong quan trắc đánh giá phát thải ngắn hạn, kiểm tra đột xuất
Yêu cầu nguồn điện	Mẫu PAS không yêu cầu nguồn điện, thích hợp quan trắc kể cả ở các vùng xa.
Chi phí đầu tư	Mẫu PAS tiết kiệm hơn do không phải trang bị máy móc
Xây dựng mạng lưới quan trắc	Mẫu PAS thích hợp cho việc xây dựng hệ thống quan trắc diện rộng
Chu kỳ lấy mẫu	Mẫu AAS từ 1 đến 2 ngày, mẫu PAS 1 đến 3 tháng
Cần xác định hệ số lấy mẫu tại địa phương	Mẫu AAS không bắt buộc, mẫu PAS cần xác định để có thể đưa ra kết quả phù hợp cho từng khu vực quan trắc

Kết quả tổng hợp tại Bảng 3.12 cho thấy hai phương pháp lấy mẫu AAS và PAS không thay thế hoàn toàn cho nhau mà mang tính bổ trợ, với mỗi phương pháp có ưu thế riêng tùy theo mục tiêu quan trắc cụ thể. Các kết quả so sánh nêu trên, cũng như hệ số lấy mẫu R_s thực nghiệm được sử dụng để quy đổi nồng độ PAS (mục 3.1), đều được xác định dựa trên dữ liệu thu thập tại hai khu vực đô thị và ngoại ô của thành phố Hà Nội, đại diện cho vùng khí hậu nhiệt đới ẩm gió mùa miền Bắc Việt Nam với biên độ nhiệt độ ($19,8-29,5^{\circ}\text{C}$) và độ ẩm ($68,1-88,6\%$) tương đối hẹp so với biên độ khí hậu toàn quốc. Mặc dù hệ số R_s cho thấy độ ổn định cao trong phạm vi đã khảo sát chênh lệch giữa hai khu vực địa hình khác biệt (đô thị/ngoại ô) chỉ ở mức 4–6%, và hệ số biến thiên (CV) luôn duy trì dưới 4% qua cả hai mùa khí hậu đối lập (mưa/khô) nghiên cứu chưa có điều kiện thực nghiệm để kiểm chứng tính ổn định của R_s tại các vùng khí hậu có đặc trưng khác biệt hơn, như khu vực Nam Bộ với nền nhiệt cao ổn định quanh năm, khu vực ven biển với tốc độ gió cao và ổn định hơn, hay khu vực miền núi phía Bắc với biên độ nhiệt ngày và đêm lớn. Do hệ số R_s phụ thuộc trực tiếp vào các thông số vi khí hậu đầu vào của mô hình tính toán, đặc biệt là nhiệt độ trường (chi phối hệ số phân bố octanol-không khí KOA qua phương trình Van't Hoff) và tốc độ gió (chi phối độ dày lớp màng biên không khí quanh bộ hấp phụ) việc áp dụng trực tiếp hệ số R_s đã hiệu chỉnh trong nghiên cứu này cho các vùng khí hậu khác mà chưa qua kiểm chứng thực nghiệm bổ sung có thể dẫn đến sai số tích lũy trong nồng độ PAS tính toán được.

Vì vậy, bên cạnh việc khuyến nghị lựa chọn phương pháp theo mục tiêu quan trắc như trình bày tại Bảng 3.12, nghiên cứu cũng kiến nghị rằng việc mở rộng áp dụng hệ số R_s này cho các chương trình quan trắc PCDD/PCDF và dl-PCB bằng PAS tại các vùng khí hậu khác của Việt Nam cần được thực hiện cùng với một bước kiểm chứng thực nghiệm bổ sung, triển khai đồng thời AAS và PAS tại vị trí đại diện cho vùng khí hậu đó trong tối thiểu một mùa đặc trưng nhằm xác nhận hoặc hiệu chỉnh lại giá trị R_s cho phù hợp với điều kiện vi khí hậu thực tế tại địa phương, trước khi sử dụng làm hệ số chuyển đổi chính thức cho nồng độ quan trắc dài hạn.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã xác định thành công hệ số lấy mẫu thực nghiệm RS cho thiết bị lấy mẫu thụ động PUF-PAS trong điều kiện khí hậu nhiệt đới ẩm đặc trưng của Hà Nội. Kết quả cho thấy giá trị RS trung bình dao động từ 3,72 đến 3,91 m³/ngày đối với nhóm PCDD/PCDF và từ 3,88 đến 4,07 m³/ngày đối với nhóm dl-PCBs. Mô hình tính toán thể hiện tính ổn định cao với hệ số biến thiên (CV) luôn duy trì ở mức thấp (< 4%), khẳng định độ tin cậy của phương pháp PAS ngay cả khi đối mặt với sự biến thiên mạnh về nhiệt độ và độ ẩm giữa mùa mưa và mùa khô tại Việt Nam.

Nghiên cứu đã nghiên cứu mức độ và đặc trưng ô nhiễm PCDD/PCDF, dl-PCB tại hai khu vực đô thị và ngoại ô thành phố Hà Nội. Kết quả thu được cho thấy Tình trạng ô nhiễm tại Hà Nội có sự phân hóa rõ rệt theo không gian và thời gian:

+ Về không gian: Khu vực ngoại ô có mức độ ô nhiễm PCDD/PCDF cao hơn đáng kể so với khu vực đô thị, do chịu ảnh hưởng trực tiếp từ các nguồn thải công nghiệp và các khu xử lý chất thải lân cận. Ngược lại, nồng độ dl-PCBs lại có sự đồng nhất cao giữa hai khu vực, phản ánh bản chất ô nhiễm nền diện rộng của nhóm hợp chất này.

+ Về đặc trưng đồng loại: Sự chiếm ưu thế của các đồng loại OCDF, OCDD và PCB-118 chỉ ra rằng hoạt động đốt chất thải không kiểm soát và các quá trình nhiệt độ thấp là nguồn phát thải chính trong khu vực.

+ Về thời gian: Nồng độ ô nhiễm trong mùa khô cao hơn mùa mưa từ 2,7 đến 2,8 lần, do ảnh hưởng của hiện tượng nghịch nhiệt và sự thay đổi hướng gió vận chuyển chất ô nhiễm từ các vùng lân cận vào thành phố.

Nghiên cứu cũng chỉ ra sự tương đồng và khác biệt giữa phương pháp AAS và PAS

+ Sự tương đồng: Cả hai phương pháp đều cho kết quả đồng nhất về nồng độ khối lượng đối với nhóm dl-PCBs (sai lệch chỉ khoảng 4%) và có sự tương quan chặt chẽ trong việc nhận diện đặc trưng các đồng loại.

+ Sự khác biệt: Đối với nhóm PCDD/PCDF, phương pháp PAS cho kết quả cao hơn AAS trung bình 2,21 lần. Nguyên nhân chủ yếu do PAS có khả năng thu giữ hiệu quả hơn các hạt siêu mịn chứa dioxin mà phương pháp AAS

có thể bỏ sót qua màng lọc hạt. Ngoài ra, PAS phản ánh giá trị trung bình dài hạn (90 ngày), trong khi AAS cung cấp giá trị tức thời (24-48 giờ).

KIẾN NGHỊ

Nghiên cứu đề xuất mở rộng phạm vi nghiên cứu như sử dụng các mô hình toán học (như PMF hoặc PCA) kết hợp với dữ liệu khí tượng để định lượng chính xác tỷ lệ đóng góp của từng nguồn thải (giao thông, đốt rác, công nghiệp). Kết hợp với dữ liệu nồng độ dài hạn từ PAS với các nghiên cứu dịch tễ học để đánh giá chi tiết nguy cơ ung thư và các bệnh mãn tính đối với người dân sinh sống tại các khu vực có nồng độ TEQ cao.

Bên cạnh những kết quả đã đạt được, nghiên cứu này cũng còn tồn tại một số hạn chế nhất định về phạm vi và quy mô khảo sát. Do giới hạn về thời gian và nguồn lực thực hiện trong khuôn khổ một luận văn thạc sĩ, nghiên cứu mới được triển khai tại hai khu vực đại diện của thành phố Hà Nội, khu vực đô thị (Trung tâm Nhiệt đới Việt Nga, Nghĩa Đô) và khu vực ngoại ô (Trung Giã, Sóc Sơn) đại diện cho hai cấu trúc nguồn phát thải khác biệt là giao thông/dân sinh đô thị và công nghiệp/đốt sinh khối nông nghiệp. Mặc dù sự lựa chọn này cho phép kiểm tra tính ổn định của hệ số lấy mẫu R_s giữa hai điều kiện môi trường không đồng nhất, tính đại diện của kết quả thu được cho các vùng sinh thái khác của Việt Nam như khu vực ven biển với chế độ gió và độ ẩm đặc trưng, khu vực miền núi phía Bắc với địa hình và khí hậu khác biệt, hay khu vực Nam Bộ với chế độ mưa hai mùa rõ rệt hơn vẫn còn hạn chế.

Tương tự, thời gian nghiên cứu thực địa kéo dài trong hai đợt, mỗi đợt 90 ngày tương ứng với mùa mưa và mùa khô năm 2025, là khoảng thời gian phù hợp để xác định hệ số R_s đặc trưng theo mùa và đánh giá biến động ngắn hạn giữa hai mùa khí hậu đối lập. Tuy nhiên, khung thời gian này chưa đủ dài để đánh giá đầy đủ xu thế biến động dài hạn của nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCB trong môi trường không khí, đặc biệt trong bối cảnh các nguồn phát thải tại khu vực nghiên cứu như hoạt động công nghiệp, xử lý chất thải hay đốt sinh khối nông nghiệp có thể biến động theo thời gian do thay đổi quy hoạch, chính sách kiểm soát phát thải hoặc tốc độ đô thị hóa.

Để khắc phục các hạn chế trên, các nghiên cứu tiếp theo cần được mở rộng theo hai hướng. Thứ nhất, cần triển khai mạng lưới quan trắc tại nhiều vùng

sinh thái khác nhau của Việt Nam, nhằm kiểm chứng tính ổn định và khả năng áp dụng phổ quát của hệ số Rs đã hiệu chỉnh được trong nghiên cứu này cho các điều kiện khí hậu và địa hình đa dạng hơn. Thứ hai, cần kéo dài thời gian quan trắc qua nhiều năm liên tiếp, kết hợp gia tăng số lượng điểm lấy mẫu tại mỗi khu vực, để có cơ sở dữ liệu đủ lớn nhằm đánh giá xu thế biến động dài hạn của PCDD/PCDF và dl-PCB, từ đó phục vụ hiệu quả hơn cho công tác xây dựng chính sách kiểm soát ô nhiễm và đánh giá rủi ro phơi nhiễm tích lũy đối với sức khỏe cộng đồng tại Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. McGregor, D.B., et al., *An IARC evaluation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans as risk factors in human carcinogenesis*. 1998. **106**(Suppl 2): p. 755.
2. Herkert, N.J., et al., *Calibration and evaluation of PUF-PAS sampling rates across the Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) network*. *Environmental Science*, 2018. **20**(1): p. 210-219.
3. B. G. Loganathan and J. S. Lamon, *Global Contamination Trends of Persistent Organic Pollutants*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press. 2012.
4. UNEP, *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin, Furan and Other Unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention*. Geneva, Switzerland: Chemicals, 2013.
5. Khuzestani, R.B., et al., *Quantification of the sources of long-range transport of PM_{2.5} pollution in the Ordos region, Inner Mongolia, China*. 2017. **229**: p. 1019-1031.
6. Thang, P.Q., et al., *Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons using passive air samplers in Seoul, South Korea: Spatial distribution, seasonal variation, and source identification*. 2020. **229**: p. 117460.
7. US. EPA, *TO-9A "Determination of Polychlorinated, Polybrominated and Brominated/Chlorinated Dibenzo-p-Dioxin and Dibenzofurans in Ambient Air"*. 1999.
8. Bartkow, M.E., Booi, K., Kennedy, K.E., Müller, J.F., & Hawker, D.W., *Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds*. *Chemosphere*, 60(2), 170–176., 2005.
9. Tuduri, L., Harner, T., & Hung, H., *Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates*. *Environmental Pollution*, 144(2), 377–383., 2006.
10. Bohlin, P., Jones, K.C., & Strandberg, B. , *Identifying and reducing uncertainties in passive air sampler derived concentrations of gas-phase organic contaminants*. *Environmental Science & Technology*, 48(16), 9374–9383., 2014.
11. Abdallah, M.A.E., Nguyen, K.H., Iber, K., & Harrad, S., *Deriving sampling rates for passive air samplers for brominated flame retardants using the GAPS protocol*. *Environmental Pollution*, 242, 1340–1347., 2018.
12. Zhao, B., et al., *Analysis and discussion on formation and control of dioxins generated from municipal solid waste incineration process*. 2022. **72**(10): p. 1063-1082.
13. Sau, T.K., *Temporal variations in airborne PCDD/F and dl-PCB concentrations surrounding the dioxin-remediated areas in Da Nang, Vietnam, and health risk assessments*. *Pollution Research*, 2024. **31**(44): p. 56130-56139.

14. Sau, T.K., *Temporal, spatial, and seasonal variations in airborne PCDD/F and dl-PCB concentrations around Bien Hoa hot spot, Vietnam, and health risk assessments*. 2024. **364**: p. 143238.
15. Yoonki, M., H. Jongwon, and L. Meehye, *Determination of toxic congeners of 17 PCDDs/PCDFs and 12 dl-PCBs using polyurethane foam passive air samplers in ten cities around Seoul*. *Science of the total environment*, 2014. **491**: p. 17-27.
16. Cortés, J., et al., *Environmental variation of PCDD/Fs and dl-PCBs in two tropical Andean Colombian cities using passive samplers*. 2016. **568**: p. 614-623.
17. Li, M., et al., *Evaluation of atmospheric sources of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs around an MSWI plant using active and passive air samplers*. 2021. **274**: p. 129685.
18. Pan, S.Y., et al., *Characteristics of PCDD/Fs in PM_{2.5} from emission stacks and the nearby ambient air in Taiwan*. 2021. **11**(1): p. 8093.
19. Qué, N.Đ., *Đặc điểm khí hậu và biến đổi khí hậu khu vực đồng bằng Bắc Bộ*. Nhà xuất bản Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, 2021.
20. Pham, T.T.H., et al., *"Impact of temperature inversion on air pollution in Hanoi"*. *Vietnam Journal of Earth Sciences*, 2021.
21. Sau, T.K., *Concentrations of PCDD/Fs and dl-PCBs in ambient air in Hanoi, Vietnam, between 2017 and 2021, and health risk assessments*. *Pollution Research*, 2023. **30**(43): p. 98440-98451.
22. Shoeib, M., T.J.E.s. Harner, and technology, *Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants*. 2002. **36**(19): p. 4142-4151.
23. Klánová, J., et al., *Assessing the Influence of Meteorological Parameters on the Performance of Polyurethane Foam-Based Passive Air Samplers*. *Environmental Science & Technology*, 2008. **42**(2): p. 550-555.
24. Saini, A., et al., *GAPS-megacities: A new global platform for investigating persistent organic pollutants and chemicals of emerging concern in urban air*. *Environmental Pollution*, 2020. **267**: p. 115416.
25. Pozo, K., et al., *Survey of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of Concepcion, Chile, using passive air samplers*. 2012. **3**(4): p. 426-434.
26. Choi, S.-D., et al., *Passive air sampling of persistent organic pollutants in Korea*. 2009. **1**(2): p. 75-82.
27. Harner, T. and T.F. Bidleman, *Measurements of Octanol–Air Partition Coefficients for Polychlorinated Biphenyls*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1996. **41**(4): p. 895-899.
28. J. R. Holton and G. J. Hakim, *An Introduction to Dynamic Meteorology*. 5th ed. Oxford, UK: Academic Press, 2012.

29. Ding, L., et al., *Spatial concentration, congener profiles and inhalation risk assessment of PCDD/Fs and PCBs in the atmosphere of Tianjin, China*. 2013. **58**(9): p. 971-978.
30. Heo, J. and G.J.S.o.t.t.e. Lee, *Field-measured uptake rates of PCDDs/Fs and dl-PCBs using PUF-disk passive air samplers in Gyeonggi-do, South Korea*. 2014. **491**: p. 42-50.
31. Rappe, C.J.C., *Sources of PCDDs and PCDFs. Introduction. Reactions, levels, patterns, profiles and trends*. 1992. **25**(1-2): p. 41-44.
32. Frame, G.M.J.F.j.o.a.c., *A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns 2. Semi-quantitative Aroclor congener distributions: 2. Semi-quantitative Aroclor congener distributions*. 1997. **357**(6): p. 714-722.
33. Erickson, M.D., R.G.J.E.S. Kaley, and P. Research, *Applications of polychlorinated biphenyls*. 2011. **18**(2): p. 135-151.
34. Weber, R., et al., *Dioxin-and POP-contaminated sites—contemporary and future relevance and challenges: overview on background, aims and scope of the series*. 2008. **15**(5): p. 363-393.
35. McKay, G.J.C.e.j., *Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration*. 2002. **86**(3): p. 343-368.
36. Gullett, B.K., et al., *Emissions of PCDD/F from uncontrolled, domestic waste burning*. 2001. **43**(4-7): p. 721-725.
37. Bohlin, P., et al., *Outdoor passive air monitoring of semi volatile organic compounds (SVOCs): a critical evaluation of performance and limitations of polyurethane foam (PUF) disks*. 2014. **16**(3): p. 433-444.
38. Petrich, N.T., et al., *Simulating and explaining passive air sampling rates for semivolatile compounds on polyurethane foam passive samplers*. 2013. **47**(15): p. 8591-8598.
39. Herkert, N.J., et al., *A model using local weather data to determine the effective sampling volume for PCB congeners collected on passive air samplers*. 2016. **50**(13): p. 6690-6697.
40. Harner, T., et al., *Measurements of octanol– air partition coefficients for PCDD/Fs: a tool in assessing air– soil equilibrium status*. 2000. **34**(15): p. 3109-3114.
41. Mari, M., et al., *Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers*. 2008. **70**(9): p. 1637-1643.
42. Abad, E., M. Abalos, and H.J.C. Fiedler, *Air monitoring with passive samplers for dioxin-like persistent organic pollutants in developing countries (2017–2019)*. 2022. **287**: p. 131931.

PHỤ LỤC 1
KẾT QUẢ PHÂN TÍCH

Kết quả phân tích PCDD/PCDF và dl-PCBs mẫu không khí chủ động tại khu vực đô thị và ngoại ô trong mùa mưa

Ký hiệu mẫu	ĐTMMCD1	ĐTMMCD2	ĐTMMCD3	ĐTMMCD	NOMMCD1	NOMMCD2	NOMMCD3	NOMMCD
Thời gian	6/2025	7/2025	8/2025		10/2025	11/2025	12/2025	
Số ngày	2	2	2		2	2	2	
Chất đồng loại	fg/m³							
2,3,7,8-TCDD	5,574	6,985	8,440	7,48	12,62	15,32	14,06	14,2
1,2,3,7,8-PeCDD	12,48	11,69	17,83	14,16	42,89	42,02	53,08	46,62
1,2,3,4,7,8-HxCDD	21,59	20,04	21,37	21,37	30,37	28,88	48,75	36,95
1,2,3,6,7,8-HxCDD	46,37	47,68	40,95	45,27	54,91	51,11	70,98	59,19
1,2,3,7,8,9-HxCDD	37,68	36,22	34,10	36,96	56,89	55,41	52,69	55,27
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	398,3	309,3	480,4	396,46	826,3	766,5	516,2	703,99
OCDD	684,6	741,8	451,6	626,42	1457,2	1909,7	1559,1	1642,4
2,3,7,8-TCDF	25,80	23,28	16,92	22,3	82,54	80,92	40,54	68,8
1,2,3,7,8-PeCDF	27,32	20,34	30,34	26,63	63,68	64,67	111,7	80,82
2,3,4,7,8-PeCDF	41,69	40,74	40,57	41,86	69,91	98,80	95,29	88,15
1,2,3,4,7,8-HxCDF	99,12	97,73	70,14	89,1	89,13	134,6	109,3	111,89
1,2,3,6,7,8-HxCDF	96,93	72,21	70,86	80,76	102,9	123,6	85,48	104,59
2,3,4,6,7,8-HxCDF	131,7	140,3	163,0	145,53	137,4	181,7	157,9	159,54
1,2,3,7,8,9-HxCDF	48,83	43,88	48,29	47,88	42,38	37,00	46,62	42,26
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	531,5	674,2	756,4	654,18	528,1	627,4	392,5	516,86
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	118,0	142,7	102,2	121,14	79,81	89,10	65,09	78,36
OCDF	792,5	627,0	706,3	708,687	1240,4	1057,2	1065,4	1121,058
3,4,4',5'-TCB (81)	268,3	257,9	241,9	256,23	236,5	217,2	215,3	223,58
3,3',4,4'-TCB (77)	951,6	937,8	693,6	861,91	865,8	942,8	1197,4	1002,52
2',3,4,4',5'-PeCB (123)	517,2	493,4	618,4	543,69	531,3	472,9	390,7	465,51

2,3',4,4',5-PeCB (118)	3513,1	2436,0	3357,0	3102,56	4277,9	3002,2	4063,0	3781,45
2,3,4,4',5- PeCB (114)	153,8	190,8	174,5	173,94	158,2	213,7	216,0	196,47
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	2080,0	1616,0	1647,0	1781,81	1281,7	1179,8	1927,5	1463,48
3,3',4,4',5-PeCB (126)	286,5	129,7	144,8	187,91	355,9	70,15	216,0	214,21
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	140,5	133,0	221,4	165,46	143,3	120,2	156,5	140,15
2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	318,9	338,7	245,4	301,38	309,4	214,2	253,3	259,2
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	71,84	82,62	58,54	71,14	90,97	83,40	86,64	87,4
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	60,53	58,41	61,06	60,59	43,97	40,64	71,39	52,49
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	80,46	111,2	90,35	94,27	96,36	96,82	49,82	81,11
ΣPCDD-PCDF (fg/m ³)	3119,984	3056,095	3059,71	3078,6	4917,43	5363,93	4484,68	4922
Σdl-PCBs (fg/m ³)	8442,73	6785,53	7553,95	7594	8391,3	6654,01	8843,55	7963
ΣTEQ PCDD-PCDF (fg WHO-TEQ/m ³)	93	91	99	95	153	174	171	166
ΣTEQ dl-PCBs (fg WHO-TEQ/m ³)	31	15	17	21	37	9	24	23
ΣTEQ (fg/m ³)	124	106	116	116	190	183	195	189

Kết quả phân tích PCDD/PCDF và dl-PCBs mẫu không khí chủ động tại khu vực đô thị và ngoại ô trong mùa khô

Ký hiệu mẫu	ĐTMK CD1	ĐTMK CD2	ĐTMK CD3	ĐTMK CD	NOMK CD1	NOMK CD2	NOMK CD3	NOMK CD
Thời gian	6/2025	7/2025	8/2025		10/2025	11/2025	12/2025	
Số ngày	2	2	2		2	2	2	
Chất đồng loại fg/m³								
2,3,7,8-TCDD	14,59	10,74	10,67	12,97	7,212	6,026	7,762	7,41
1,2,3,7,8-PeCDD	34,54	31,17	39,29	35,74	46,24	47,54	23,22	39,22
1,2,3,4,7,8-HxCDD	47,16	49,67	26,18	41,76	41,26	46,93	67,81	52,13
1,2,3,6,7,8-HxCDD	48,31	56,65	54,04	53,34	98,02	98,12	94,86	97,26
1,2,3,7,8,9-HxCDD	56,14	51,64	39,22	49,86	84,79	70,56	90,65	82,28
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	393,2	573,5	530,3	499,1	862,7	964,5	683,7	837,88
OCDD	1006,9	1257,8	1485,3	1250,57	1753,9	1274,6	1375,5	1468,95
2,3,7,8-TCDF	57,02	52,57	40,41	50,38	25,59	21,27	28,14	25,14
1,2,3,7,8-PeCDF	44,90	45,39	71,70	54,68	57,55	67,66	63,79	63,31
2,3,4,7,8-PeCDF	55,69	51,08	73,24	60,41	124,1	140,2	95,66	120,53
1,2,3,4,7,8-HxCDF	56,90	55,33	85,77	66,49	325,0	355,7	372,3	351,73
1,2,3,6,7,8-HxCDF	55,53	81,33	64,14	67,94	312,1	301,8	277,0	297,13
2,3,4,6,7,8-HxCDF	74,92	103,9	109,1	96,66	460,6	494,8	655,5	537,74
1,2,3,7,8,9-HxCDF	18,66	23,64	23,70	22,67	186,1	120,3	155,6	154,24
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	313,9	341,0	347,1	334,55	2469,3	2979,9	1954,8	2468,28
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	45,11	52,83	37,07	45,41	325,0	284,2	443,8	351,51
OCDF	1290,7	1234,3	727,1	1084,092	2723,9	2125,7	2937,2	2595,631
3,4,4',5-TCB (81)	132,6	186,7	151,6	157,82	165,2	214,6	211,2	197,8
3,3',4,4'-TCB (77)	1094,2	809,5	847,3	917,3	1258,0	1169,3	1139,6	1189,25
2',3,4,4',5- PeCB (123)	502,5	382,8	569,7	485,14	381,1	445,7	349,2	392,64
2,3',4,4',5-PeCB (118)	4350,9	3766,9	4524,3	4214,7	4377,8	4379,7	4754,5	4504,94
2,3,4,4',5- PeCB (114)	189,7	194,5	158,8	181,39	185,5	237,7	263,8	229,34

2,3,3',4,4'-PeCB (105)	1378,8	1724,6	1978,7	1694,19	980,6	1332,7	1328,7	1214,33
3,3',4,4',5'-PeCB (126)	245,0	65,34	85,70	132,4	546,4	24,48	173,1	248,74
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	113,3	98,31	115,4	109,27	108,1	132,8	113,1	118,47
2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	241,2	307,3	213,4	254,64	204,1	179,6	258,3	214,17
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	74,26	65,49	55,26	65,1	117,6	81,11	107,3	102,69
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	31,28	31,15	30,56	31,3	40,82	36,29	54,89	44,15
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	56,58	54,08	30,34	47,53	79,38	70,85	56,77	69,66
Σ PCDD-PCDF (fg/m ³)	3614,17	4072,54	3764,33	3817	9903,362	9399,806	9327,292	9543,6
Σ dl-PCBs (fg/m ³)	8410,32	7686,67	8761,06	8286	8444,6	8304,83	8810,46	8520
Σ TEQ PCDD-PCDF (fg WHO-TEQ/m ³)	117	116	128	121	284	292	268	281
Σ TEQ dl-PCBs (fg WHO-TEQ/m ³)	26	8	10	014	56	4	19	027
Σ TEQ (fg/m ³)	143	124	138	135	340	296	287	308

Kết quả phân tích PCDD/PCDF và dl-PCBs mẫu không khí thụ động tại khu vực đô thị và ngoại ô trong 2 mùa

Ký hiệu mẫu	ĐTMĐTĐ	ĐTMKTĐ	NOMMTĐ	NOMKTĐ
Thời gian	2/6/2025-31/8/2025	1/10/2025-30/12/2025	2/6/2025-31/8/2025	1/10/2025-30/12/2025
Số ngày	90	90	90	90
Chất đồng loại	pg/mẫu			
2,3,7,8-TCDD	20,342	37,02	34,376	71,3
1,2,3,7,8-PeCDD	19,512	35,53	30,253	67,44
1,2,3,4,7,8-HxCDD	23,247	56,98	39,698	108,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	23,402	59,87	36,931	104,24
1,2,3,7,8,9-HxCDD	21,962	50,39	36,565	92,29
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	23,6	60,48	39,171	107,87
OCDD	10,638	29,77	15,163	48,13
2,3,7,8-TCDF	94,077	176,56	151,804	279,78
1,2,3,7,8-PeCDF	13,772	27,45	18,922	40,73
2,3,4,7,8-PeCDF	85,73	50,17	108,566	55,42
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,95	4,56	5,632	10,23
1,2,3,6,7,8-HxCDF	10,079	29	15,07	57,98
2,3,4,6,7,8-HxCDF	4,501	13,37	6,016	27,02
1,2,3,7,8,9-HxCDF	7,646	21,88	10,651	40,65
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4,21	14,52	7,272	27,52
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	29,151	73,93	34,294	128,91
OCDF	61,484	77,69	87,914	139,35
3,4,4',5'-TCB (81)	53,981	101,513	49,052	94,37
3,3',4,4'-TCB (77)	302,141	408,424	286,382	387,979
2',3,4,4',5'-PeCB (123)	173,221	138,946	139,39	195,248

2,3',4,4',5'-PeCB (118)	1498,017	794,229	1061,306	1524,824
2,3,4,4',5'-PeCB (114)	64,011	64,287	51,716	82,012
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	603,543	416,616	446,885	689,75
3,3',4,4',5'-PeCB (126)	38,278	172,664	62,542	142,38
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	80,503	61	51,328	69,049
2,3,3',4,4',5'-HxCB (156)	79,37	126,083	91,632	161,055
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	87,36	64,152	33,034	48,717
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	13,365	43,387	20,264	39,328
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	16,566	51,572	30,335	46,949
ΣPCDD-PCDF (pg/mẫu)	456,303	819,170	678,298	1407,360
Σdl-PCBs (pg/mẫu)	1512,339	2442,873	678,298	3481,661
ΣPCDD-PCDF (pg/m³)	1,343	2,430	1,931	3,981
Σdl-PCBs (pg/m³)	8,524	6,927	6,352	9,400
ΣPCDD-PCDF (fg/m³)	1343,444	2429,573	1930,824	3980,873
Σdl-PCBs (fg/m³)	8523,952	6926,792	6351,942	9399,891
ΣTEQ PCDD-PCDF (fg WHO-TEQ/m³)	100.3	249.4	156.5	453.6
ΣTEQ dl-PCBs (fg WHO-TEQ/m³)	12.37	53.23	19.11	42.19
ΣTEQ (fg/m³)	112.67	302.63	175.61	495.79

Bảng kết quả quy đổi nồng độ mẫu không khí thụ động từ pg/m³ tại đô thị trong 2 mùa

Ký hiệu mẫu	ĐTMMTB	R _s mùa mưa đô thị	ĐTMMTB	R _s mùa khô đô thị	ĐTMKTĐ	R _s mùa khô đô thị	ĐTMKTĐ
2,3,7,8-TCDD	20,342	3,94	0,057	3,93	37,02	3,93	0,105
1,2,3,7,8-PeCDD	19,512	3,81	0,057	3,80	35,53	3,80	0,104
1,2,3,4,7,8-HxCDD	23,247	3,69	0,070	3,68	56,98	3,68	0,172
1,2,3,6,7,8-HxCDD	23,402	3,69	0,070	3,68	59,87	3,68	0,181
1,2,3,7,8,9-HxCDD	21,962	3,69	0,066	3,68	50,39	3,68	0,152
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	23,6	3,59	0,073	3,58	60,48	3,58	0,188
OCDD	10,638	3,50	0,034	3,49	29,77	3,49	0,095
2,3,7,8-TCDF	94,077	4,01	0,261	4,00	176,56	4,00	0,490
1,2,3,7,8-PeCDF	13,772	3,87	0,040	3,86	27,45	3,86	0,079
2,3,4,7,8-PeCDF	85,73	3,87	0,246	3,86	50,17	3,86	0,144
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,95	3,75	0,009	3,74	4,56	3,74	0,014
1,2,3,6,7,8-HxCDF	10,079	3,75	0,030	3,74	29	3,74	0,086
2,3,4,6,7,8-HxCDF	4,501	3,75	0,013	3,74	13,37	3,74	0,040
1,2,3,7,8,9-HxCDF	7,646	3,75	0,023	3,74	21,88	3,74	0,065
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4,21	3,64	0,013	3,63	14,52	3,63	0,044
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	29,151	3,64	0,089	3,63	73,93	3,63	0,226
OCDF	61,484	3,54	0,193	3,53	77,69	3,53	0,245
3,4,4',5'-TCB (81)	53,981	4,07	0,147	4,06	101,513	4,06	0,278
3,3',4,4',5'-TCB (77)	302,141	4,07	0,825	4,06	408,424	4,06	1,118
2',3,4,4',5'-PeCB (123)	173,221	3,92	0,491	3,91	138,946	3,91	0,395
2,3',4,4',5'-PeCB (118)	1498,017	3,92	4,246	3,91	794,229	3,91	2,257
2,3,4,4',5'-PeCB (114)	64,011	3,92	0,181	3,91	64,287	3,91	0,183

2,3,3',4,4' -PeCB (105)	603,543	3,92	1.711	416,616	3,91	1.184
3,3',4,4',5'-PeCB (126)	38,278	3,92	0.108	172,664	3,91	0.491
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	80,503	3,79	0.236	61	3,78	0.179
2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	79,37	3,79	0.233	126,083	3,78	0.371
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	87,36	3,79	0.256	64,152	3,78	0.189
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	13,365	3,79	0.039	43,387	3,78	0.128
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	16,566	3,68	0.050	51,572	3,67	0.156
Σ PCDD-PCDF (pg/mẫu)	456,303			819,170		
Σ dl-PCBs (pg/mẫu)	1512,339			2442,873		
Σ PCDD-PCDF (pg/m ³)			1,343			2,430
Σ dl-PCBs (pg/m ³)			8,524			6,927
Σ PCDD-PCDF (fg/m ³)			1343,444			2429,573
Σ dl-PCBs (fg/m ³)			8523,952			6926,792
Σ TEQ PCDD-PCDF (fg WHO-TEQ/m ³)			100.3			249.4
Σ TEQ dl-PCBs (fg WHO-TEQ/m ³)			12.37			53.23
Σ TEQ (fg/m ³)			112.67			302.63

Bảng kết quả quy đổi nồng độ mẫu không khí thụ động từ pg/mẫu sang pg/m³ tại ngoại ô trong 2 mùa

Ký hiệu mẫu	NOMMTĐ	R, mùa mưa ngoại ô	NOMMTĐ	NOMKTĐ	R, mùa khô ngoại ô	NOMKTĐ
2,3,7,8-TCDD	34,376	4,07	0,094	71,3	4,13	0,192
1,2,3,7,8-PeCDD	30,253	3,94	0,085	67,44	3,99	0,188
1,2,3,4,7,8-HxCDD	39,698	3,82	0,115	108,5	3,87	0,312
1,2,3,6,7,8-HxCDD	36,931	3,82	0,107	104,24	3,87	0,299
1,2,3,7,8,9-HxCDD	36,565	3,82	0,106	92,29	3,87	0,265
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	39,171	3,71	0,117	107,87	3,76	0,319
OCDD	15,163	3,62	0,047	48,13	3,67	0,146
2,3,7,8-TCDF	151,804	4,14	0,407	279,78	4,20	0,740
1,2,3,7,8-PeCDF	18,922	4,00	0,053	40,73	4,06	0,111
2,3,4,7,8-PeCDF	108,566	4,00	0,302	55,42	4,06	0,152
1,2,3,4,7,8-HxCDF	5,632	3,87	0,016	10,23	3,93	0,029
1,2,3,6,7,8-HxCDF	15,07	3,87	0,043	57,98	3,93	0,164
2,3,4,6,7,8-HxCDF	6,016	3,87	0,017	27,02	3,93	0,076
1,2,3,7,8,9-HxCDF	10,651	3,87	0,031	40,65	3,93	0,115
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	7,272	3,76	0,021	27,52	3,81	0,080
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	34,294	3,76	0,101	128,91	3,81	0,376
OCDF	87,914	3,66	0,267	139,35	3,71	0,417
3,4,4',5'-TCB (81)	49,052	4,21	0,129	94,37	4,27	0,246
3,3',4,4'-TCB (77)	286,382	4,21	0,756	387,979	4,27	1,010
2',3,4,4',5'-PeCB (123)	139,39	4,06	0,381	195,248	4,11	0,528
2,3',4,4',5'-PeCB (118)	1061,306	4,06	2,905	1524,824	4,11	4,122
2,3,4,4',5'-PeCB (114)	51,716	4,06	0,142	82,012	4,11	0,222

2,3,3',4,4' -PeCB (105)	446,885	4,06	1.223	689,75	4,11	1.865
3,3',4,4',5'-PeCB (126)	62,542	4,06	0.171	142,38	4,11	0.385
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	51,328	3,92	0.145	69,049	3,98	0.193
2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	91,632	3,92	0.260	161,055	3,98	0.450
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	33,034	3,92	0.094	48,717	3,98	0.136
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	20,264	3,92	0.057	39,328	3,98	0.110
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	30,335	3,80	0.089	46,949	3,86	0.135
Σ PCDD-PCDF (pg/mẫu)	678,298			1407,360		
Σ dl-PCBs (pg/mẫu)	678,298			3481,661		
Σ PCDD-PCDF (pg/m ³)			1,931			3,981
Σ dl-PCBs (pg/m ³)			6,352			9,400
Σ PCDD-PCDF (fg/m ³)			1930,824			3980,873
Σ dl-PCBs (fg/m ³)			6351,942			9399,891
Σ TEQ PCDD-PCDF (fg WHO-TEQ/m ³)			156.5			453.6
Σ TEQ dl-PCBs (fg WHO-TEQ/m ³)			19.11			42.19
Σ TEQ (fg/m ³)			175.61			495.79

PHỤ LỤC 2
MỘT SỐ HÌNH ẢNH



Lấy mẫu không khí thụ động



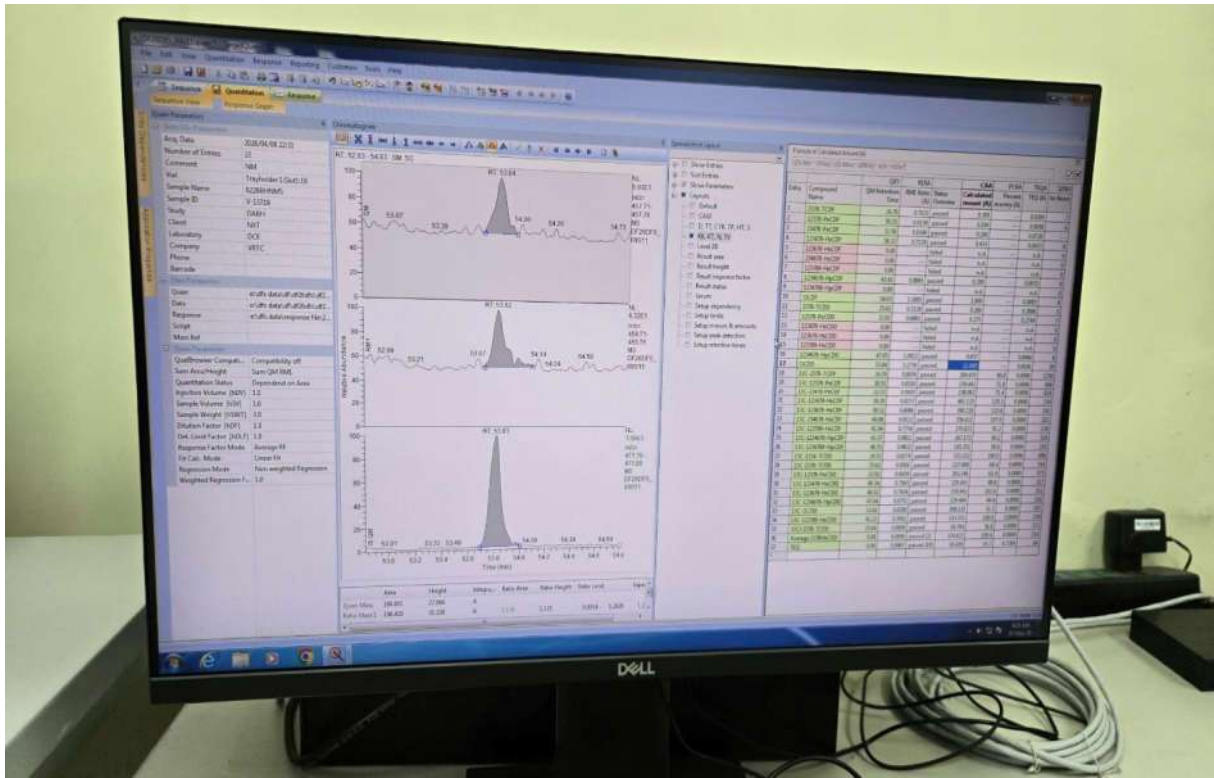
Lấy mẫu không khí chủ động



Làm sạch mẫu bằng axit và bazơ



Tách mẫu bằng cột nhôm oxit



Bơm và xử lý mẫu trên máy



Phân tích mẫu trên thiết bị HRGC/HRMS

QUYẾT ĐỊNH
Về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ

-
- Căn cứ Quyết định số 175-QĐ/VHILKHCNVN ngày 28 / 4 /2026 của Chủ tịch Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam về việc ban hành Quy chế Tổ chức và hoạt động của Học viện Khoa học và Công nghệ;
 - Căn cứ Thông tư số 23/2021/TT-BGDĐT ngày 30/8/2021 của Bộ Giáo dục và Đào tạo về việc ban hành Quy chế đào tạo trình độ thạc sĩ;
 - Căn cứ Quyết định số 1966/QĐ-HVKHCN ngày 28/12/2021 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc ban hành Quy chế đào tạo trình độ thạc sĩ;
 - Căn cứ Quyết định số 724/QĐ-HVKHCN ngày 28/06/2024 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận học viên cao học trúng tuyển đợt 1 năm 2024;
 - Căn cứ Quyết định số 953/QĐ-HVKHCN ngày 02/10/2025 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận đề tài và người hướng dẫn luận văn thạc sĩ;
 - Xét đề nghị của Trưởng khoa Công nghệ môi trường và Năng lượng, Trường phòng Đào tạo.

GIÁM ĐỐC HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
QUYẾT ĐỊNH

Điều 1. Thành lập Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ cho học viên Nguyễn Đức Thăng với đề tài: “Nghiên cứu đánh giá hai phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động để phân tích nồng độ PCDD/PCDF, dl-PCB trong môi trường không khí xung quanh”.

Ngành: Kỹ thuật môi trường; Mã số: 8 52 03 20

Danh sách thành viên Hội đồng đánh giá luận văn kèm theo Quyết định này.

Điều 2. Hội đồng có trách nhiệm đánh giá luận văn thạc sĩ theo đúng quy chế hiện hành của Bộ Giáo dục và Đào tạo, Học viện Khoa học và Công nghệ.

Quyết định này có hiệu lực trong thời hạn tối đa 60 ngày làm việc kể từ ngày ký và phải đảm bảo thời hạn đào tạo theo quy định của Học viện. Hội đồng tự giải thể sau khi hoàn thành nhiệm vụ.

Điều 3. Trưởng phòng Tổ chức – Hành chính, Trưởng phòng Đào tạo, Trưởng phòng Kế toán, Trưởng khoa Công nghệ môi trường và Năng lượng, các thành viên có tên trong danh sách Hội đồng và học viên cao học có tên tại Điều 1 chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này. *dm*

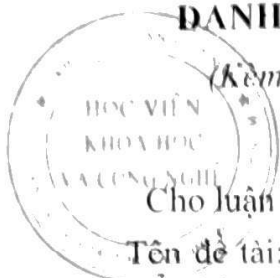
Nơi nhận:

- Như Điều 3;
- Lưu hồ sơ học viên;
- Lưu: VT, ĐT, HK.(14).



GIÁM ĐỐC

PGS.TS. Hoàng Anh Sơn



DANH SÁCH HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ

(Kèm theo Quyết định số 352- QĐ/HVKHCN ngày 27 / 5 /2026
của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ)

Cho luận văn của học viên: Nguyễn Đức Thắng

Tên đề tài: “Nghiên cứu đánh giá hai phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động để phân tích nồng độ PCDD/PCDF, dl-PCB trong môi trường không khí xung quanh”.

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 8 52 03 20

Người hướng dẫn 1: TS. Phan Quang Thắng, Viện Khoa học công nghệ Năng lượng và Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn 2: TS. Nguyễn Thanh Tuấn, Trung tâm Nhiệt đới Việt Nga

TT	Họ và tên, học hàm, học vị	Chuyên ngành	Cơ quan công tác	Trách nhiệm trong Hội đồng
1.	GS.TS. Nguyễn Thị Huệ	Phân tích hóa học và môi trường	Viện Khoa học Công nghệ Năng lượng và Môi trường, Viện Hàn lâm KHCNVN	Chủ tịch
2.	PGS.TS. Lưu Thế Anh	Khoa học môi trường	Viện Tài nguyên và Môi trường, Đại học Quốc gia Hà Nội	Phản biện 1
3.	TS. Dương Thị Hạnh	Kỹ thuật môi trường	Viện Khoa học công nghệ Năng lượng và Môi trường, Viện Hàn lâm KHCNVN	Phản biện 2
4.	TS. Nguyễn Thị Thu Trang	Kỹ thuật môi trường	Viện Khoa học Công nghệ Năng lượng và Môi trường, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên- Thư ký
5.	PGS.TS. Trần Thị Ngọc Dung	Kỹ thuật môi trường	Học viện KH và Công nghệ, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên

Hội đồng gồm 05 thành viên./ Jv

Hà Nội, ngày 23 tháng 06 năm 2026

BIÊN BẢN HỌP HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ

Thực hiện Quyết định số 352-QĐ/HIVKHCN ngày 27/05/2026 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ của học viên Nguyễn Đức Thắng

Tên đề tài: **“Nghiên cứu đánh giá hai phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động để phân tích nồng độ PCDD/PCDF và DL-PCB trong môi trường không khí xung quanh”.**

Ngành/Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 8 52 03 20

Hôm nay, ngày 23/06/2026 Hội đồng đã họp tại Phòng 1705 tầng 17, Học viện Khoa học và Công nghệ, Tòa nhà Ươm tạo Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội vào lúc 10h30, Hội đồng gồm 05 thành viên:

TT	Họ và tên	Chức danh
1.	GS.TS. Nguyễn Thị Huệ	Chủ tịch Hội đồng
2.	PGS.TS. Lưu Thế Anh	Phản biện 1
3.	TS. Dương Thị Hạnh	Phản biện 2
4.	PGS.TS. Trần Thị Ngọc Dung	Ủy viên Hội đồng
5.	TS. Nguyễn Thị Thu Trang	Thư ký Hội đồng

Thành viên vắng mặt: 01 (Phản biện 2, TS. Dương Thị Hạnh, đã có bản nhận xét đồng ý cho phép học viên được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ).

NỘI DUNG LÀM VIỆC

- Đại diện cơ sở đào tạo đọc quyết định thành lập Hội đồng đánh giá luận văn
- Chủ tịch Hội đồng, điều khiển phiên họp
- Thư ký HĐ, đọc lí lịch khoa học và bảng điểm của học viên
- Học viên trình bày luận văn trước Hội đồng
- Phản biện 1, PGS.TS. Lưu Thế Anh đọc bản nhận xét luận văn, đặt câu hỏi
 - Phần mở đầu: Các mục nên đánh số thứ tự và bổ sung mục các kết quả đạt được của luận văn.
 - Phạm vi nghiên cứu mới được thực hiện tại hai khu vực đại diện ở Hà Nội, do đó tính đại diện cho các vùng sinh thái khác của Việt Nam còn hạn chế. Số lượng điểm lấy



mẫu và thời gian nghiên cứu chưa đủ dài để đánh giá đầy đủ xu thế biến động dài hạn của các chất ô nhiễm trong môi trường không khí.

- Nghiên cứu chưa áp dụng các mô hình phân tích nguồn phát thải chuyên sâu như PMI nhằm định lượng mức độ đóng góp của các nguồn ô nhiễm khác nhau. Đây là hướng nghiên cứu cần được xem xét trong các nghiên cứu tiếp theo.

- Việc đánh giá sự khác biệt giữa phương pháp lấy mẫu chủ động (AAS) và thụ động (PAS) đã được thực hiện; tuy nhiên, chưa có điều kiện khảo sát trong các điều kiện khí hậu và môi trường khác nhau để kiểm chứng đầy đủ tính ổn định của hệ số lấy mẫu (RS).

- Một số bảng biểu, hình vẽ và tài liệu tham khảo cần được chuẩn hóa hơn về cách trình bày, đơn vị, chú giải và định dạng nhằm nâng cao tính thống nhất và trực quan của luận văn.

6. Ý kiến của Phản biện 2, TS. Dương Thị Hạnh

- Phần tổng quan cần làm rõ hơn cơ sở khoa học và thực tiễn của việc so sánh phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động, đồng thời bổ sung đầy đủ nguồn tài liệu tham khảo cho một số bảng biểu và thông tin tổng hợp.

- Nội dung chương Phương pháp nghiên cứu cần bổ sung, chuẩn hóa thông tin về phạm vi, mục tiêu nghiên cứu, hóa chất, thiết bị, quy trình đảm bảo và kiểm soát chất lượng phân tích (QA/QC), cũng như mô tả chi tiết hơn về thiết bị và điều kiện lấy mẫu.

- Việc xác định hệ số lấy mẫu (Rs) và đánh giá sự tương đồng giữa phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động cần được luận giải sâu hơn về cơ sở tính toán, các giả định, sai số và những hạn chế của phương pháp tiếp cận.

- Phần thảo luận cần tăng cường so sánh, đối chiếu với các nghiên cứu trong nước và quốc tế, đồng thời làm rõ hơn cơ sở khoa học của các nhận định về nguồn phát sinh PCDD/PCDF và dl-PCB trong môi trường không khí.

- Một số nội dung về kết luận, trình bày bảng biểu, danh mục thuật ngữ viết tắt, tài liệu tham khảo và hình thức trình bày cần được rà soát, chuẩn hóa và cập nhật nhằm nâng cao tính thống nhất của luận văn.

7. Các thành viên HĐ và những người tham dự nêu câu hỏi (các ý kiến trùng với ý kiến của phản biện đã được lược bỏ)

PGS. TS. Trần Thị Ngọc Dung

Danh mục chữ viết tắt cần có cả tiếng Anh và tiếng Việt.

Chương 2 cần bổ sung thêm mô tả vị trí lấy mẫu ở ngoại ô trong phần phạm vi nghiên cứu.

Nhiều chỗ nhầm lẫn giữa số liệu tại thời điểm “mùa khô” và “mùa mưa”.

Bảng 3.1 cần chính xác hoá thông số các thời điểm lấy mẫu.

Biện luận cần cô đọng hơn. TLTK nên thay thế một số tài liệu quá cũ.

TS. Nguyễn Thị Thu Trang

Chương 2: Cần làm rõ phạm vi, mục tiêu nghiên cứu; Bổ sung Hình 2.3 và mô tả chi tiết hơn về thiết bị lấy mẫu không khí thụ động. Bổ sung bảng tổng hợp thông tin lấy

mẫu (vị trí, tọa độ, thời gian, tần suất, thể tích khí lấy mẫu đối với phương pháp chủ động và các thông số khí tượng liên quan).

Chương 3: Tăng cường thảo luận, so sánh và biện giải kết quả nghiên cứu với các công trình trong nước và quốc tế.

Kết luận: Cần ngắn gọn, tập trung vào các kết quả chính và những đóng góp mới của luận văn.

Rà soát, chỉnh sửa một số lỗi trình bày; danh mục chữ viết tắt cần có cột tiếng Anh và tiếng Việt.

GS.TS. Nguyễn Thị Huệ

Xem xét lại số liệu mùa khô và mùa mưa.

Số lượng mẫu, vị trí lấy mẫu đã đủ tính đại diện chưa?

Bổ sung thông tin về phần mềm Matlab, làm rõ tại sao phải sử dụng phần mềm Matlab?

Làm rõ tại sao sử dụng 2 phương pháp lấy mẫu, tính ưu việt của các phương pháp.

Ảnh hưởng của nguồn thải đến kết quả đo.

8. Học viên trả lời câu hỏi:

Học viên xin tiếp thu ý kiến của Hội đồng.

- Việc so sánh phương pháp lấy mẫu chủ động (AAS) và thụ động (PAS) là cần thiết do hai phương pháp có cơ chế thu mẫu khác nhau. AAS thu đồng thời các chất ô nhiễm trong pha khí và pha hạt, trong khi PAS chủ yếu thu các chất trong pha khí. Tuy nhiên, PAS có ưu điểm về chi phí thấp, dễ triển khai và phù hợp cho quan trắc dài hạn, trong khi AAS thích hợp cho các nghiên cứu ngắn hạn.

- Nguồn phát thải chính tại khu vực nghiên cứu được xác định liên quan đến hoạt động đốt sinh khối.

9. Hội đồng họp kín và cho điểm

- Hội đồng bầu ban kiểm phiếu gồm 3 thành viên:

Trưởng ban: PGS.TS. Lưu Thế Anh

Ủy viên: PGS. TS. Trần Thị Ngọc Dung

Ủy viên: TS. Nguyễn Thị Thu Trang

- Kết quả kiểm phiếu như sau:

Số phiếu phát ra: 4

Số phiếu thu về: 4

Tổng số điểm: 33,7

Điểm trung bình: 8,4

Điểm thưởng công trình công bố: 0

Tổng điểm đánh giá luận văn và thưởng công trình công bố: 8,4

- Kết luận của Hội đồng:



† Luận văn đáp ứng đầy đủ nội dung của luận văn thạc sĩ.

† Luận văn không trùng lặp về nội dung và tên đề tài với các công bố trước đó
10. Chủ tịch Hội đồng, công bố kết quả, yêu cầu học viên chỉnh sửa luận văn với các nội dung sau:

Luận văn đã đạt được mục tiêu nghiên cứu đề ra; hước đầu xác định được đặc điểm phân bố của PCDD/PCDF và dl-PCB trong môi trường không khí, nhận diện các nguồn phát thải liên quan và đánh giá khả năng áp dụng phương pháp lấy mẫu thụ động thông qua việc xác định hệ số lấy mẫu (Rs).

Bổ sung, làm rõ số lượng điểm lấy mẫu, thời gian lấy mẫu và cơ sở lựa chọn các vị trí lấy mẫu.

Bổ sung đầy đủ thông tin về hóa chất, thiết bị, dụng cụ sử dụng (độ tinh khiết, nguồn gốc, xuất xứ, ký hiệu, mục đích sử dụng).

Bổ sung nội dung về đảm bảo và kiểm soát chất lượng phân tích (QA/QC).

Mô tả chi tiết hơn về thiết bị lấy mẫu thụ động và cơ sở áp dụng trong nghiên cứu.

Làm rõ sự khác biệt về cơ chế lấy mẫu giữa phương pháp chủ động và thụ động, cũng như ảnh hưởng đến kết quả phân tích.

Bổ sung cơ sở lựa chọn và giới thiệu phần mềm Matlab trong tính toán hệ số lấy mẫu (Rs).

Bổ sung bảng tổng hợp thông tin lấy mẫu (vị trí, thời gian, tần suất, điều kiện khí tượng và các thông số liên quan).

Việt hóa, chuẩn hóa các bảng biểu, đồng thời bổ sung mô tả cụ thể các vị trí lấy mẫu.

Tăng cường phân tích, so sánh và biện luận kết quả nghiên cứu với các tài liệu trong nước và quốc tế.

Rà soát, cập nhật và chuẩn hóa danh mục tài liệu tham khảo.

Sau khi tiếp thu và chỉnh sửa theo các ý kiến góp ý của Hội đồng, luận văn đủ điều kiện hoàn thiện và nộp lưu chiểu theo quy định.

Buổi họp đã kết thúc vào 12 giờ 00 phút ngày 23/06/2026

Hà Nội, ngày 23 tháng 06 năm 2026

THƯ KÝ HỘI ĐỒNG

TS. Nguyễn Thị Thu Trang

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

GS.TS. Nguyễn Thị Huệ

XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO
KI. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC



Nguyễn Thị Trung



CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM

Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên người nhận xét: TS. Dương Thị Hạnh

Học hàm, học vị: Tiến sĩ

Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường

Cơ quan công tác: Viện KHCN Năng lượng và Môi trường

Họ và tên học viên: Nguyễn Đức Thắng

Tên đề tài: “Nghiên cứu đánh giá hai phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động để phân tích nồng độ PCDD/PCDF và DL-PCB trong môi trường không khí xung quanh”.

Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 8520320

NỘI DUNG NHẬN XÉT

1. Tính cấp thiết, tính thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận văn:

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins và dibenzofurans (PCDD/PCDF) cùng các polychlorinated biphenyl có tính chất tương tự dioxin (DL-PCB) là nhóm các hợp chất hữu cơ khó phân hủy (POPs) có độc tính cao, khả năng phát tán xa trong môi trường và tích lũy sinh học trong chuỗi thức ăn. Các hợp chất này có thể gây ra nhiều tác động bất lợi đối với sức khỏe con người như rối loạn nội tiết, suy giảm miễn dịch, ảnh hưởng đến chức năng sinh sản và làm gia tăng nguy cơ ung thư. Do đó, việc phân tích chính xác nồng độ PCDD/PCDF và DL-PCB trong môi trường không khí xung quanh có ý nghĩa quan trọng trong công tác đánh giá chất lượng môi trường, kiểm soát ô nhiễm và bảo vệ sức khỏe cộng đồng.

Không khí là môi trường trung gian quan trọng trong quá trình phát tán PCDD/PCDF và DL-PCB từ các nguồn phát thải đến các thành phần môi trường khác. Vì vậy, việc lựa chọn phương pháp lấy mẫu phù hợp có vai trò quyết định đến độ tin cậy của kết quả phân tích và hiệu quả của chương trình quan trắc. Hiện nay, lấy mẫu chủ động và lấy mẫu thụ động là hai phương pháp phổ biến để xác định PCDD/PCDF và DL-PCB trong không khí. Trong khi phương pháp chủ động cho độ chính xác cao nhưng chi phí lớn, phương pháp thụ động có ưu điểm về tính đơn giản và khả năng triển khai trên diện rộng. Tuy nhiên, các nghiên cứu đánh giá, so sánh độ tin cậy và khả năng ứng dụng của hai phương pháp này đối với PCDD/PCDF và DL-PCB trong điều kiện môi trường không khí xung quanh ở Việt Nam còn hạn chế. Do đó, việc thực hiện đề tài “Nghiên cứu đánh giá hai phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động để phân tích nồng độ PCDD/PCDF và DL-PCB trong môi trường không khí xung quanh” có tính cấp thiết, tính thời sự, ý nghĩa khoa học, góp phần cung cấp cơ sở khoa học cho việc lựa chọn phương pháp quan trắc phù hợp, nhằm nâng cao hiệu quả giám sát các chất POPs nói chung và PCDD/PCDF và DL-PCB

nói riêng trong môi trường không khí, đồng thời hỗ trợ công tác quản lý môi trường và thực hiện các cam kết quốc tế của Việt Nam.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình khoa học, luận văn đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo:

Theo hiểu biết của người đọc, đề tài không trùng lặp về số liệu, kết quả nghiên cứu với các công trình nghiên cứu và luận văn đã công bố trong và ngoài nước. Nội dung nghiên cứu có tính mới nhất định khi tập trung đánh giá, so sánh hai phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động đối với PCDD/PCDF và dl-PCB trong môi trường không khí xung quanh ở Việt Nam. Các tài liệu tham khảo được sử dụng và trích dẫn tương đối đầy đủ, phù hợp với nội dung nghiên cứu.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung nghiên cứu cũng như với chuyên ngành và mã số đào tạo:

Tên đề tài và những nội dung của luận văn phù hợp với chuyên ngành kỹ thuật môi trường, mã số: 8520320

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp nghiên cứu đã sử dụng để hoàn thành luận văn:

Đề tài luận văn sử dụng phương pháp lấy mẫu chủ động sử dụng thiết bị TE-1000DB được thiết kế lấy mẫu ở cả pha bụi và pha hơi, trong khi đó phương pháp lấy mẫu thụ động phần lớn thu thập mẫu không khí ở pha hơi và một phần nhỏ bụi mịn cũng được thu thập. Các mẫu không khí thu thập khu vực ngoại ô và đô thị. Mẫu sau thu thập được chiết tách và phân tích PCDD/PCDF và dl-PCB sử dụng thiết bị HRGC/HRMS. Nghiên cứu đồng thời tính toán hệ số lấy mẫu (R_s) cho phương pháp thụ động sử dụng phần mềm Matlab trên cơ sở dữ liệu khí tượng và đặc tính hóa lý của các chất nghiên cứu. Kết quả được xử lý thống kê, tính nồng độ độc tương đương (TEQ), phân tích đặc trưng đồng loại và so sánh giữa hai phương pháp lấy mẫu nhằm đánh giá khả năng ứng dụng của phương pháp lấy mẫu thụ động trong điều kiện thực tế tại Việt Nam.

5. Kết quả nghiên cứu của luận văn:

- Luận văn đã xác định thành công hệ số lấy mẫu R_s cho thiết bị lấy mẫu thụ động PUF-PAS trong điều kiện khí hậu đặc trưng của Hà Nội; R_s trung bình đạt 3,72–3,91 $m^3/ngày$ đối với PCDD/PCDF và 3,88–4,07 $m^3/ngày$ đối với dl-PCBs. Mô hình tính toán có độ ổn định tốt với hệ số biến thiên thấp (<4%).

- Kết quả đánh giá hiện trạng ô nhiễm PCDD/PCDF và dl-PCBs: nồng độ PCDD/PCDF ở ngoại ô cao hơn đô thị, trong khi dl-PCBs phân bố tương đối đồng đều. Các đồng loại OCDF, OCDD và PCB-118 chiếm ưu thế.

- Phương pháp thu mẫu thụ động có kết quả tương đồng tốt với phương pháp chủ động trong đánh giá nồng độ và nhận diện các đồng loại dl-PCBs. Tuy nhiên, phương pháp PAS cho kết quả phân tích PCDD/PCDF cao hơn 2 lần so với AAS, chủ yếu do sự đóng góp của PCDD/PCDF trong pha hạt.

6. Những hạn chế, thiếu sót của luận văn về nội dung và hình thức:

Luận văn được bố cục hợp lý, tuy nhiên, cần rà soát lỗi chính tả, thuật ngữ chuyên ngành, format lại tài liệu tham khảo và trích dẫn TLTK theo đúng quy định của Học viện.

Một số góp ý để luận văn được tốt hơn:

- Phần tổng quan đã trình bày khá đầy đủ về hai phương pháp lấy mẫu. Tuy nhiên, tác giả cần làm rõ hơn cơ sở khoa học và thực tiễn của việc so sánh hai phương pháp này, đặc biệt trong bối cảnh phương pháp lấy mẫu chủ động đã được chuẩn hóa và áp dụng rộng rãi. Đồng thời, cần nhấn mạnh những hạn chế của phương pháp chủ động, ưu điểm của phương pháp thụ động và khoảng trống nghiên cứu mà đề tài hướng tới giải quyết. Nên bổ sung nguồn trích dẫn các thông tin đưa vào mục tổng quan (ví dụ bảng 1.2, 3.1.)

- Chương 2 : Bổ sung phạm vi, mục tiêu nghiên cứu. Bổ sung danh mục hóa chất, thiết bị, dụng cụ sử dụng (ký hiệu, nguồn gốc, xuất xứ, độ tinh khiết, mục đích sử dụng, v.v.)

- Bổ sung phương pháp và kết quả kiểm soát chất lượng phân tích (QA/QC) của quy trình phân tích PCDD/PCDF và dl-PCB trong mẫu không khí.

- Bổ sung Hình 2.3 về thiết bị lấy mẫu không khí thụ động. Nên mô tả chi tiết hơn về thiết bị lấy mẫu thụ động gồm : nguồn gốc, xuất xứ và model (nếu có). Trường hợp thiết bị do nhóm nghiên cứu tự thiết kế hoặc cải tiến, đề nghị tác giả trình bày thêm cơ sở thiết kế, các tài liệu hoặc tiêu chuẩn kỹ thuật tham khảo, cũng như làm rõ mức độ phù hợp của thiết bị đối với việc lấy mẫu PCDD/PCDF và dl-PCB trong môi trường không khí xung quanh. Việc bổ sung các thông tin này sẽ góp phần tăng tính thuyết phục và độ tin cậy của kết quả nghiên cứu.

- Phương pháp lấy mẫu chủ động thu thập đồng thời PCDD/PCDF và dl-PCB trong cả pha khí và pha hạt, trong khi phương pháp lấy mẫu thụ động chủ yếu phản ánh nồng độ các chất trong pha khí. Do đó, sự khác biệt về cơ chế thu mẫu có thể dẫn đến chênh lệch đáng kể về nồng độ các chất phân tích giữa hai phương pháp, đặc biệt đối với các đồng loại có xu hướng phân bố nhiều trên pha hạt. Do đó, luận văn nên làm rõ hơn cách tính toán hệ số lấy mẫu R_s và các thông số đầu vào cho phần mềm Matlab ? kết quả phân tích PCDD/PCDF và dl-PCB trong cả pha khí và pha hạt (đối với phương pháp lấy mẫu chủ động) và trong pha khí (phương pháp thụ động) có sử dụng để tính toán và hiệu chỉnh hệ số R_s không ?. Nếu có, luận văn cần đánh giá mức độ ảnh hưởng của sự khác biệt về pha thu mẫu đến độ chính xác, tính đại diện và độ tin cậy của kết quả, cũng như các giả định, sai số và hạn chế của cách tiếp cận nghiên cứu.

- Bổ sung bảng tổng hợp thông tin lấy mẫu trong phần phương pháp bao gồm: vị trí, tọa độ, tần suất, thời gian thu mẫu, thể tích khí/ mẫu (đối với phương pháp chủ động), các thông số khí tượng (nhiệt độ, độ ẩm, hướng gió, lượng mưa, v.v).

- Luận văn nên luận giải rõ cơ sở lựa chọn phần mềm Matlab để tính toán hệ số lấy mẫu (R_s), cũng như ưu điểm của phần mềm này so với các công cụ tính toán khác.

- Tăng cường luận giải, so sánh, biện luận kết quả nghiên cứu của luận văn với các nghiên cứu tương tự khác trong nước và trên thế giới. Việc đánh giá, xác định và kết luận nguồn phát sinh của PCDD/PCDF và dl-PCB trong không khí cần được dẫn chứng bằng số liệu đối chứng, phân tích đặc trưng đồng loại và các tài liệu tham khảo phù hợp nhằm nâng cao tính thuyết phục và độ tin cậy của kết luận.

- Kết luận: viết gọn lại, tập trung chính về kết quả và điểm mới thu được của luận văn.

- Nếu nghiên cứu của luận văn có hỗ trợ của đề tài/ dự án, cần bổ sung cảm ơn trong phần mở đầu hoặc lời cảm ơn.

- Một số lỗi văn phong trình bày: Danh mục thuật ngữ viết tắt nên sắp xếp lại theo alphabet, có cột giải nghĩa tiếng Việt và giải nghĩa tiếng Anh.

7. Nếu tác giả chưa viết bài báo khoa học thì nội dung của luận văn có thể được viết thành các bài báo để gửi đăng trên tạp chí khoa học, sách chuyên ngành hoặc tuyển tập công trình hội nghị khoa học cấp quốc gia, quốc tế hay không?

Các kết quả nghiên cứu của luận văn có giá trị khoa học và thực tiễn cao, có thể được viết thành các bài báo để gửi đăng trên tạp chí khoa học, sách chuyên ngành hoặc tuyển tập công trình hội nghị khoa học cấp quốc gia, quốc tế. Việc công bố kết quả nghiên cứu của luận văn sẽ giúp chia sẻ những kết quả đạt được của đề tài và đồng thời là nguồn tài liệu tham khảo hữu ích cho các nghiên cứu chuyên sâu liên quan tới lĩnh vực của đề tài.

8. Kết luận chung (khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận văn Thạc sĩ; luận văn có thể đưa ra bảo vệ để nhận học vị Thạc sĩ được hay không?):

Luận văn giải quyết được vấn đề đặt ra có tính cấp thiết, mục tiêu rõ ràng, ý nghĩa khoa học và thực tiễn, đáp ứng được các yêu cầu đối với một luận văn Thạc sĩ chuyên ngành Kỹ thuật môi trường, mã số 8520320. Đồng ý để học viên bảo vệ trước Hội đồng chấm luận văn Thạc sĩ và đề nghị Học viện Khoa học công nghệ cấp bằng Thạc sĩ cho Học viên.

Hà Nội, ngày 23 tháng 06 năm 2026

Người nhận xét



Dương Thị Hạnh

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên người phản biện: Lưu Thế Anh

Học hàm, học vị: PGS.TS.

Ngành: Địa lý Tài nguyên và Môi trường

Cơ quan công tác: Viện Tài nguyên và Môi trường, ĐHQGHN

Họ và tên học viên: Nguyễn Đức Thắng

Tên đề tài: Nghiên cứu đánh giá hai phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động để phân tích nồng độ PCDD/PCDF và dl-PCB trong môi trường không khí xung quanh

Ngành: Kỹ thuật Môi trường;

Mã số: 8.52.03.20

NỘI DUNG NHẬN XÉT

1. Tính cấp thiết, tính thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận văn:

Đề tài luận văn có tính cấp thiết và thời sự trong bối cảnh Việt Nam đang đẩy mạnh công tác kiểm soát các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) để thực hiện các cam kết quốc tế, đặc biệt là Hiệp định Stockholm. PCDD/PCDF (dioxin/furan) và dl-PCBs là các nhóm chất độc hại có khả năng tích lũy sinh học cao, tồn lưu lâu dài trong môi trường và gây nhiều tác động nghiêm trọng đến sức khỏe con người. Việc kiểm soát nồng độ các chất này trong môi trường không khí có ý nghĩa đặc biệt quan trọng nhằm đánh giá hiện trạng ô nhiễm, mức độ phơi nhiễm của cộng đồng và hỗ trợ hoạch định chính sách kiểm soát ô nhiễm môi trường. Trong thực tiễn, hoạt động quan trắc dioxin và PCB trong không khí tại Việt Nam còn gặp khó khăn do chi phí cao, yêu cầu kỹ thuật phức tạp và hạn chế về mạng lưới quan trắc. Vì vậy, việc nghiên cứu đánh giá, so sánh và làm rõ khả năng ứng dụng của hai phương pháp lấy mẫu chủ động (AAS) và lấy mẫu thụ động (PAS) trong điều kiện khí hậu nhiệt đới gió mùa Việt Nam có ý nghĩa khoa học và thực tiễn. Đề tài không chỉ góp phần hoàn thiện cơ sở khoa học cho quan trắc POPs trong môi trường không khí mà còn cung cấp luận cứ phục vụ phát triển mạng lưới quan trắc, tiết kiệm chi phí và phù hợp với điều kiện Việt Nam. Nghiên cứu góp phần bổ sung dữ liệu về hệ số lấy mẫu của thiết bị PAS trong điều kiện TP. Hà Nội, đánh giá mức độ tương đồng và khác biệt giữa hai phương pháp lấy mẫu, đồng thời làm rõ đặc điểm phân bố không gian, thời gian của PCDD/PCDF và dl-PCBs trong không khí. Kết quả nghiên cứu có thể được sử dụng làm cơ sở lựa chọn phương pháp quan trắc phù hợp cho các chương trình quan trắc môi trường không khí cấp tỉnh và quốc gia.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình khoa học, luận văn đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo:

- Tác giả đã tổng hợp khá đầy đủ các nghiên cứu trong nước và quốc tế liên quan đến PCDD/PCDF, dl-PCBs, các phương pháp lấy mẫu không khí chủ động và thụ động, cũng như các nghiên cứu về quan trắc POPs trên thế giới.

- Đến nay đã có nhiều công trình nghiên cứu về lấy mẫu thụ động và chủ động đối với POPs trên thế giới, tuy nhiên tại Việt Nam các nghiên cứu so sánh đồng thời hai phương pháp lấy mẫu AAS và PAS đối với PCDD/PCDF và dl-PCBs trong điều kiện

khí hậu nhiệt đới còn hạn chế. Đặc biệt, việc xác định hệ số lấy mẫu thực nghiệm của thiết bị PAS trong điều kiện môi trường TP. Hà Nội và đánh giá khả năng áp dụng trong mạng lưới quan trắc quốc gia là nội dung có tính mới và không trùng lặp hoàn toàn với các nghiên cứu đã công bố.

- Các tài liệu tham khảo khá phong phú, bao gồm các tiêu chuẩn quốc tế, tài liệu của cơ quan quản lý môi trường, các công trình khoa học uy tín và các nghiên cứu gần đây về dioxin và PCB. Trích dẫn trong luận văn tương đối đầy đủ và rõ ràng. Tuy nhiên, một số tài liệu tham khảo quốc tế cần được chuẩn hóa về cách trình bày theo một định dạng thống nhất (APA, Harvard hoặc Vancouver), đồng thời cập nhật thêm một số nghiên cứu công bố gần đây (2023-2025).

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung nghiên cứu cũng như với chuyên ngành và mã số đào tạo:

Các nội dung nghiên cứu phù hợp với tên đề tài luận văn và chuyên ngành đào tạo "Kỹ thuật môi trường", mã số: 8.52.03.20.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp nghiên cứu đã sử dụng để hoàn thành luận văn:

- Luận văn sử dụng cách tiếp cận nghiên cứu bài bản và phù hợp với mục tiêu đề ra. Các phương pháp nghiên cứu bao gồm tổng quan tài liệu, thiết kế chương trình lấy mẫu hiện trường, phân tích trong phòng thí nghiệm, xử lý số liệu thống kê và so sánh kết quả giữa các phương pháp lấy mẫu.

- Việc sử dụng đồng thời phương pháp lấy mẫu AAS và PAS cho phép đánh giá khách quan ưu điểm, hạn chế của từng phương pháp trong điều kiện thực tế. Thiết kế lấy mẫu được thực hiện tại các khu vực đô thị và ngoại ô, trong cả mùa mưa và mùa ít mưa, giúp tăng độ tin cậy và tính đại diện của dữ liệu nghiên cứu.

- Nghiên cứu đã xác định được hệ số lấy mẫu thực nghiệm RS của thiết bị PUF-PAS trong điều kiện khí hậu TP. Hà Nội với hệ số biến thiên thấp, thể hiện tính ổn định và độ tin cậy của phương pháp.

- Các phương pháp nghiên cứu được sử dụng bảo đảm độ tin cậy và tính hiện đại.

5. Kết quả nghiên cứu của luận văn:

Luận văn đã hoàn thành các mục tiêu nghiên cứu đề ra và đạt được một số kết quả đáng ghi nhận, bao gồm:

- Đã xác định được hệ số lấy mẫu thực nghiệm RS cho thiết bị PUF-PAS trong điều kiện khí hậu nhiệt đới ẩm của TP. Hà Nội. Giá trị RS thu được ổn định và có độ biến thiên thấp, khẳng định khả năng ứng dụng phương pháp lấy mẫu thụ động.

- Đã đánh giá được hiện trạng ô nhiễm PCDD/PCDF và dl-PCBs tại khu vực đô thị và ngoại ô TP. Hà Nội, chỉ ra sự khác biệt đáng kể về nồng độ giữa các khu vực theo mùa trong năm. Kết quả cho thấy, khu vực ngoại ô có mức ô nhiễm cao hơn khu vực đô thị và nồng độ các chất ô nhiễm trong mùa ít mưa cao hơn đáng kể so với mùa mưa.

- Đã xác định được đặc trưng phân bố đồng loại của PCDD/PCDF và dl-PCBs, bước đầu nhận diện nguồn phát thải chủ yếu liên quan đến hoạt động đốt chất thải rắn, các quá trình nhiệt độ thấp và các nguồn thải công nghiệp.

- Đã so sánh giữa hai phương pháp AAS và PAS, chỉ rõ phương pháp PAS có khả năng phản ánh mức độ phơi nhiễm dài hạn tốt hơn, chi phí thấp hơn và phù hợp cho các chương trình quan trắc diện rộng; trong khi phương pháp AAS phù hợp cho các nghiên cứu cần độ chính xác cao và đánh giá tức thời.

Các kết quả nghiên cứu có giá trị khoa học và thực tiễn, đóng góp cơ sở dữ liệu

quan trọng cho công tác quan trắc POPs trong môi trường không khí ở Việt Nam.

6. Những hạn chế, thiếu sót của luận văn về nội dung và hình thức:

Bên cạnh những kết quả đạt được, luận văn còn một số hạn chế cần được tiếp tục rà soát để hoàn thiện:

- Phạm vi nghiên cứu mới tập trung tại hai khu vực đại diện ở Hà Nội nên tính đại diện cho các vùng sinh thái khác của Việt Nam còn hạn chế. Số lượng điểm lấy mẫu và thời gian nghiên cứu chưa đủ dài để đánh giá xu thế biến động dài hạn của các chất ô nhiễm. Nghiên cứu cũng chưa áp dụng các mô hình nguồn phát thải tiên tiến như PMF hoặc PCA để định lượng cụ thể mức độ đóng góp của từng nguồn ô nhiễm. Nội dung này cũng đã được tác giả đề xuất cho các nghiên cứu tiếp theo.

- Mặc dù đã phân tích sự khác biệt giữa AAS và PAS, song chưa được thử nghiệm ở các điều kiện khí hậu khác nhau để kiểm chứng tính ổn định của hệ số lấy mẫu RS.

- Một số bảng biểu và hình vẽ cần được chuẩn hóa hơn về đơn vị, chú giải và cách trình bày nhằm nâng cao tính trực quan. Bổ sung nguồn tham khảo của Bảng 3.1. Một số tài liệu tham khảo chưa thống nhất về định dạng trình bày, cần được chuẩn hóa.

Tuy nhiên, các hạn chế nêu trên không ảnh hưởng đáng kể đến chất lượng khoa học chung của luận văn.

7. Nếu tác giả chưa viết bài báo khoa học thì nội dung của luận văn có thể được viết thành các bài báo để gửi đăng trên tạp chí khoa học, sách chuyên ngành hoặc tuyển tập công trình hội nghị khoa học cấp quốc gia, quốc tế hay không?

Tác giả chưa công bố bài báo khoa học từ kết quả nghiên cứu của luận văn, nhưng kết quả nghiên cứu hoàn toàn có công bố trong các bài báo khoa học.

8. Kết luận chung (khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận văn Thạc sĩ; luận văn có thể đưa ra bảo vệ để nhận học vị Thạc sĩ được hay không?):

- Luận văn được thực hiện nghiêm túc, có bố cục hợp lý, phương pháp nghiên cứu phù hợp và đạt được các mục tiêu nghiên cứu đã đề ra. Đề tài có tính thời sự, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn, đặc biệt trong lĩnh vực quan trắc các chất ô nhiễm POPs và kiểm soát chất lượng môi trường không khí.

- Các kết quả nghiên cứu có độ tin cậy, có giá trị tham khảo cho công tác quan trắc môi trường và hoạch định chính sách quản lý POPs tại Việt Nam. Mặc dù còn một số hạn chế nêu trên, song các hạn chế này không ảnh hưởng đến chất lượng của luận văn.

- Luận văn cơ bản đáp ứng đầy đủ các yêu cầu đối với một luận văn Thạc sĩ chuyên ngành Kỹ thuật môi trường. Tác giả xứng đáng được bảo vệ luận văn trước Hội đồng.

- Đề nghị Hội đồng cho phép học viên bảo vệ luận văn để nhận học vị Thạc sĩ Kỹ thuật môi trường theo quy định hiện hành.

Hà Nội, ngày 22 tháng 06 năm 2026

Người phản biện

(Ký, ghi rõ họ tên)



Lưu Thế Anh

Hà Nội, ngày 26 tháng 6 năm 2026

**BẢN GIẢI TRÌNH CHỈNH SỬA LUẬN VĂN
THEO KẾT LUẬN CỦA HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ**

Họ tên học viên: Nguyễn Đức Thắng

Lớp: ENT24A-1

Tên đề tài luận văn: Nghiên cứu đánh giá hai phương pháp lấy mẫu chủ động và thụ động để phân tích nồng độ PCDD/PCDF, dl-PCBs trong môi trường không khí xung quanh

Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 8520320

Người hướng dẫn khoa học: 1. TS. Phan Quang Thắng, 2. TS. Nguyễn Thanh Tuấn

Ngày bảo vệ luận văn: 23/06/2026

Căn cứ biên bản họp hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ, học viên đã chỉnh sửa luận văn như sau:

STT	Nội dung đề nghị bổ sung, chỉnh sửa	Nội dung đã bổ sung, chỉnh sửa
1	Bổ sung, làm rõ số lượng điểm lấy mẫu, thời gian lấy mẫu và cơ sở lựa chọn các vị trí lấy mẫu.	<ul style="list-style-type: none">- Đã bổ sung đoạn mô tả chi tiết vị trí khu vực ngoại ô (xã Trung Giã, huyện Sóc Sơn): tọa độ địa lý, khoảng cách đến khu công nghiệp và khu xử lý chất thải rắn lân cận, đặc điểm địa hình chuyển tiếp đồng bằng, đồi núi, và cơ sở lựa chọn vị trí này làm đại diện cho khu vực chịu ảnh hưởng nguồn thải công nghiệp/đốt sinh khối nông nghiệp (mục 2.2.1)- Bổ sung đoạn giải trình về tính đại diện của số lượng mẫu: 16 mẫu phân tích (04 PAS, 12 AAS) tương ứng 2 vị trí x 2 mùa, mỗi giá trị AAS là trung bình 3 lần lấy mẫu liên tiếp trong mỗi đợt 90 ngày (mục 2.2)
2	Bổ sung đầy đủ thông tin về hóa chất, thiết bị, dụng cụ sử dụng (độ tinh khiết, nguồn gốc, xuất xứ, ký hiệu, mục đích sử dụng).	<ul style="list-style-type: none">- Đã xây dựng Bảng 2.3 Danh mục hóa chất, chất chuẩn, vật liệu, liệt kê đầy đủ 5 nhóm thông tin theo yêu cầu bao gồm ký hiệu, độ tinh khiết, nguồn gốc, xuất



		xử cho toàn bộ hóa chất, chuẩn và vật liệu đã sử dụng (mục 2.2.3)
3	Bổ sung nội dung về đảm bảo và kiểm soát chất lượng phân tích (QA/QC).	Đã bổ sung mẫu số lượng mẫu QA/QC bao gồm: mẫu trắng hiện trường và mẫu trắng phòng thí nghiệm cho mỗi đợt lấy mẫu (mục 2.2.4.1)
4	Mô tả chi tiết hơn về thiết bị lấy mẫu thụ động và cơ sở áp dụng trong nghiên cứu.	Đã bổ sung đoạn giải thích cơ sở lựa chọn thiết bị PUF-PAS dạng buồng kép có khe hở đôi lưu: lý do thiết kế này phù hợp với điều kiện khí hậu nhiệt đới ẩm gió mùa nhiều mưa của Việt Nam (bảo vệ PUF khỏi nước mưa và bụi thô mà vẫn duy trì cơ chế khuếch tán thụ động), đồng thời nêu rõ đây là mẫu thiết bị được sử dụng phổ biến trong mạng lưới quan trắc không khí thụ động toàn cầu GAPS, cho phép đối chiếu trực tiếp với cơ sở dữ liệu quốc tế (mục 2.2.3.1)
5	Làm rõ sự khác biệt về cơ chế lấy mẫu giữa phương pháp chủ động và thụ động, cũng như ảnh hưởng đến kết quả phân tích.	Đã bổ sung hai đoạn: - Lý giải cơ sở khoa học của việc so sánh song song AAS-PAS xuất phát từ sự khác biệt cơ chế thu mẫu, trong đó AAS thu đồng thời pha khí/hạt bằng lực hút cơ học còn mẫu PAS chủ yếu thu pha khí bằng khuếch tán tự nhiên (mục 1.2.2) - Giải thích ảnh hưởng của sự khác biệt cơ chế này đến kết quả: PAS thu giữ hiệu quả hơn các hạt siêu mịn mà AAS có thể bỏ sót qua màng lọc, dẫn đến tỷ lệ PAS/AAS = 2,21 lần đối với PCDD/PCDF nhưng chỉ 1,04 lần đối với dl-PCB (mục 3.3.3)
6	Bổ sung cơ sở lựa chọn và giới thiệu phần mềm Matlab trong tính toán hệ số lấy mẫu (Rs).	Giải thích tại sao MATLAB được lựa chọn: do khả năng giải lập hệ phương trình vi phân tích lũy thể tích hiệu dụng theo từng giờ trên toàn bộ chuỗi dữ liệu khí tượng liên tục 90 ngày, với độ chính xác số học cao hơn tính toán thủ công trên Excel, và khả năng lập trình lại linh hoạt các phương trình hiệu chỉnh theo từng dòng loại có đặc tính hóa lý khác nhau. Đồng thời nêu rõ các giả định cố định của mô hình (diện tích bề mặt PUF, hệ số nhám bề mặt $\rho=0,2$, chiều dài lớp màng biên) và nguồn sai số tiềm ẩn liên quan. (mục 2.2.5)

7	Bổ sung bảng tổng hợp thông tin lấy mẫu (vị trí, thời gian, tần suất, điều kiện khí tượng và các thông số liên quan).	Đã bổ sung tổng hợp thông tin lấy mẫu tại hai khu vực nghiên cứu, liệt kê đầy đủ cho cả 4 tổ hợp vị trí/mùa: tên vị trí, tọa độ địa lý, mùa lấy mẫu, thời gian triển khai, tần suất lấy mẫu thể tích khí thu được trung bình, và khoảng giá trị nhiệt độ, tốc độ gió trung bình (bảng 3.1)
8	Viết hóa, chuẩn hóa các bảng biểu, đồng thời bổ sung mô tả cụ thể các vị trí lấy mẫu.	Đã rà soát và xác định cụ thể các bảng cần chuẩn hóa. Đã bổ sung phần mô tả cụ thể các vị trí lấy mẫu. (bảng 3.1, mục 2.2 và 2.2.1)
9	Tăng cường phân tích, so sánh và biện luận kết quả nghiên cứu với các tài liệu trong nước và quốc tế.	Đã bổ sung đối chiếu định lượng: tỷ lệ PAS/AAS đối với ΣPCDD/PCDF (2,21 lần) đối chiếu với nghiên cứu của Mari và cộng sự (2008, TLTK 41) về cùng hiện tượng nồng độ PAS vượt trội AAS đối với đồng loại có hệ số KOA cao (mục 3.3.3.1)
10	Rà soát, cập nhật và chuẩn hóa danh mục tài liệu tham khảo.	Đã rà soát thống kê năm công bố của 42 tài liệu tham khảo trong danh mục: tài liệu cũ nhất là Rappe (1992, TLTK 31) và Harner & Bidleman (1996, TLTK 27), tuy nhiên là tài liệu kinh điển làm cơ sở lý thuyết trực tiếp cho mô hình tính R_s nên được giữ lại



Hà Nội, ngày 26 tháng 6 năm 2026

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

GIẢNG VIÊN HƯỚNG DẪN

HỌC VIÊN

GS.TS. Nguyễn Thị Huệ

TS. Phan Quang Thăng

TS Nguyễn Thanh Tuấn

Nguyễn Đức Thắng

XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO
KT. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC



Nguyễn Thị Trung