

## Các phương pháp phân tích polychlorinated dibenzo-p- dioxins và polychlorinated dibenzofurans

Nguyễn Khắc Mạnh\*, Trần Ái Quốc, Nguyễn Tất Thành, Trần Tuấn Việt

Viện Nhiệt đới Môi trường/Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

\*Email: manhknk.tt@gmail.com

Nhận bài: 01/11/2022; Hoàn thiện: 10/11/2022; Chấp nhận đăng: 14/12/2022; Xuất bản: 20/12/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.VITTEP.2022.141-149>

### TÓM TẮT

*Polychlorinated dibenzo para-dioxins (PCDD) và polychlorinated dibenzofurans (PCDF) tại Việt Nam có hai nguồn chủ yếu từ hậu quả chiến tranh và các nguồn thải công nghiệp. Đặc biệt với bối cảnh nền công nghiệp lạc hậu sử dụng những kỹ thuật đã cũ như ở Việt Nam thì việc phải quan trắc và kiểm soát chặt chẽ các nguồn thải có khả năng sinh PCDD/PCDF là rất cần thiết. Trong bài viết này, độc tính của PCDD/PCDF, cách đánh giá độc tính thông qua hệ số độ độc tương đương (Toxic equivalent factors – TEF) và tổng độ độc tương đương (Toxic equivalent quantity – TEQ) được trình bày. Tiếp theo là quá trình hình thành và phát triển của các kỹ thuật phân tích PCDD/PCDF trên thế giới qua các thời kỳ được thảo luận chi tiết. Thông qua đó, thực trạng về ô nhiễm PCDD/PCDF tại Việt Nam được đề cập và các giải pháp xử lý được đề xuất.*

**Từ khóa:** PCDD/PCDF; HRGC/HRMS; Môi trường.

### 1. MỞ ĐẦU

Dioxin là một nhóm các hợp chất hóa học thuộc nhóm các hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy [1, 2]. Dioxin là một trong số những hóa chất độc hại nhất được biết đến hiện nay và không có mức độ phơi nhiễm nào được gọi là an toàn. Các quy định hiện của Việt Nam và trên thế giới đều có ngưỡng cho phép của nồng độ dioxin trong các loại nền mẫu đều ở mức siêu vết, ngưỡng ppt [3, 4]. Như vậy, các phương pháp phân tích hàm lượng Dioxin cần đáp ứng nghiêm ngặt hai yêu cầu chính về độ nhạy và độ chính xác của kết quả phân tích. Trải qua một giai đoạn phát triển phương pháp phân tích dioxin từ năm 1970 đến nay, để đáp ứng các yêu cầu nghiêm ngặt này, phương pháp sắc ký khí phân giải cao ghép nối với đầu dò khối phổ phân giải cao kết hợp kỹ thuật pha loãng đồng vị được xem như tiêu chuẩn vàng trong phân tích Dioxin. Hiện nay, các phần mềm hay các công cụ hỗ trợ cho tính toán kết quả và đánh giá kết quả phân tích Dioxin có những bước phát triển nhất định, nhưng để đảm bảo về độ đúng và độ chính xác của kết quả phân tích thì luôn cần các bước kiểm tra thủ công từ các nhà phân tích giàu kinh nghiệm. Hơn nữa, các nguồn gốc phát thải dioxin ra môi trường có từ nhiều nguồn khác nhau như sản xuất công nghiệp, cháy rừng, xử lý chất thải, hậu quả của chiến tranh. Để đánh giá kết quả phân tích hàm lượng dioxin từ nền mẫu phân tích có mối tương quan chính với nguồn gây ô nhiễm nào, và các ảnh hưởng liên quan thì các nhà phân tích cần sử dụng các công cụ thống kê phân tích dữ liệu đa biến để có thể đánh giá và hiển thị một lượng lớn dữ liệu. Các phân tích dữ liệu đa biến được ứng dụng rộng rãi trong thống kê, xử lý và đánh giá bộ dữ liệu phân tích dioxin có thể kể đến như phân tích thành phần chính (Principal component Analysis -PCA), phân tích cụm (Cluster Analysis- CA) hay phân tích nhân tố (Factor Analysis - FA) [5].

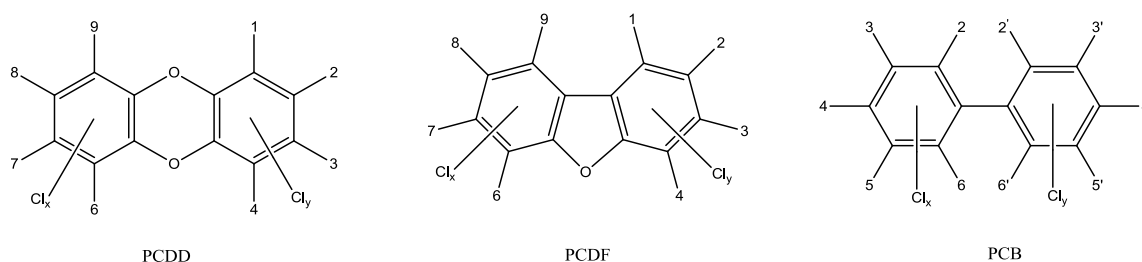
Trong bài viết này, nhóm tác giả tập trung tổng hợp các phương pháp phân tích dioxin hiện hành. Các nguyên tắc áp dụng và ưu nhược điểm của từng phương pháp. Một phương pháp phân tích dioxin trong phòng thí nghiệm bao gồm bốn giai đoạn chính: 1) Xử lý mẫu cho chiết tách dioxin từ nền mẫu; 2) làm sạch dịch chiết, loại đi các yếu tố gây nhiễu; 3) phân tích dioxin trên thiết bị sắc ký khí ghép nối đầu dò khối phổ; và 4) tính toán kết quả phân tích.

Ngoài ra, một tóm tắt ngắn trình bày về thực trạng ô nhiễm và các nguồn phát thải dioxin chủ yếu ở Việt Nam. Qua đó, các tác động nguy hiểm của dioxin tới môi trường và sức khỏe của con người được dẫn chứng bằng các báo cáo nghiên cứu khoa học trên cả nước.

## 2. NỘI DUNG CẦN GIẢI QUYẾT

### 2.1. Phân loại hợp chất dioxin

Đặc điểm chung của các nhóm hợp chất dioxin có cấu trúc đồng phẳng của hai vòng benzene liên kết với nhau và chứa các nhóm thế chlorine có số lượng nguyên tử thay đổi từ 1 đến 8. Hai vòng benzene liên kết nhau thông qua một vòng 6 có hai cầu nối ether hình thành nên các hợp chất nhóm PolyChlorinatedDibenzoDioxin (PCDDs), một vòng 5 có 1 cầu nối ether hình thành nên các hợp chất nhóm PolyChlorinatedDibenzoFurans (PCDFs) và liên kết dạng biphenyl hình thành các hợp chất nhóm PolyChlorinatedBiphenyl (PCBs). Qua đó, Dioxin là tên gọi chung cho một nhóm gồm 419 các hợp chất, trong đó có 75 đồng phân PCDDs, 135 đồng phân PCDFs và 209 đồng phân PolyChlorinatedBiphenyl PCBs [6].



**Hình 1.** Cấu trúc hóa học của PCDD, PCDF và PCB (trong đó,  $x+y$  có giá trị từ 1 đến 8).

### 2.2. Độc tính của dioxin

Dioxin có nhiều đồng phân là tác nhân phá hủy hệ thống miễn dịch, rối loạn sinh sản và gây ung thư cho con người. Các đồng phân của dioxins có độc tính khác nhau và trong số đó, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) là chất có độc tính mạnh nhất [7]. Có tổng cộng 17 chất đồng loại 2,3,7,8-PCDD/PCDF có độc tính cao mức độ độc tính được thể hiện thông qua hệ số độ độc tương đương TEF (toxic equivalence factor) cho từng chất [8, 9].

Trước năm 1997, hệ số TEF được quy định chỉ cho các hợp chất nhóm PCDD/PCDF. Tuy nhiên, trong số 209 đồng phân của PCB, các hợp chất chứa nhóm thế chlorine tại vị trí para (4,4'), meta (3,3', 5,5') và ortho (2 hoặc 2') là các hợp chất có độc tính cao. Các chất này có tên gọi polyclo biphenyl tương tự dioxin (dioxin-like polychlorinated biphenyls- dl-PCB). Do đó, năm 1997, Tổ chức y tế thế giới – Trung tâm môi trường và sức khỏe châu âu (WHO - ECEH) và Chương trình quốc tế về an toàn hóa chất (IPCS) kết hợp với nhau cùng đánh giá lại hệ số TEF và đưa dl- PCB vào công thức tính toán hệ số TEQ.

Hệ số TEF của từng PCDD/PCDF/dl-PCB được sử dụng trong tính toán để quy về một giá trị độ độc tương đương TEQ (toxic equivalence quantity). Tổng nồng độ TEQ được tính toán dựa trên nồng độ và hệ số TEF của từng chất đồng loại PCDD/PCDF/dl-PCB theo công thức sau [9]:

$$TEQ = \sum_{i=1}^n ([PCDD]_i \times TEF_i) + \sum_{i=1}^n ([PCDF]_i \times TEF_i) + \sum_{i=1}^n ([dl-PCB]_i \times TEF_i) \quad (1)$$

Trong đó, các đơn vị nồng độ của TEQ và PCDD/PCDF/dl-PCB là pg/Kg, pg/L hoặc pg/m<sup>3</sup> tương ứng với các nền mẫu rắn, lỏng hoặc khí.

Mặc dù hệ số TEF của các chất dl-PCBs được đưa vào công thức tính tổng TEQ, nhưng trong các phương pháp tiêu chuẩn hiện hành chưa có công bố phương pháp chiết mẫu và làm sạch đồng thời cho cả ba nhóm PCDD/PCDF/dl-PCB. Do đó, các phương pháp phân tích dioxin trong phần tiếp theo chủ yếu tập trung vào nhóm hợp chất PCDD/PCDF.

**Bảng 1.** Hệ số độ độc tương đương TEF của 17 chất đồng loại 2,3,7,8-PCDD/PCDF/ dl-PCB.

PCDDs		PCDFs		dl-PCB	
Chất	TEF	Chất	TEF	Chất	TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1	3,3',4,4'-TeCB (PCB 77)	0,0001
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1,2,3,7,8-PeCDF	0,03	3,4,4',5'-TeCB (PCB 81)	0,0001
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	2,3,4,7,8-PeCDF	0,3	3,3',4,4',5'-PeCB (PCB 126)	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	3,3',4,4',5,5'- HxCB (PCB 169)	0,01
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	2,3,3',4,4'-PeCB (PCB 105)	0,0001
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	0,01	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	2,3,4,4',5'-PeCB (PCB 114)	0,0005
OCDD	0,0003	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	2,3',4,4',5'-PeCB (PCB 118)	0,0001
		1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	0,01	2',3,4,4',5'-PeCB (PCB 123)	0,0001
		1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	0,01	2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 156)	0,0005
		OCDF	0,0003	2,3,3',4,4',5'- HxCB (PCB 157)	0,0005
				2,3',4,4',5,5'- HxCB (PCB 167)	0,00001
				2,3,3',4,4',5,5'- HpCB (PCB 189)	0,0001

### 2.3. Phương pháp phân tích dioxin

Đầu những năm 70 của thế kỷ trước, phương pháp sắc ký khí ghép nối đầu dò khối phổ phân giải cao được sử dụng đầu tiên trong phân tích PCDD/PCDF trong nền mẫu môi trường và kết quả đạt được về độ nhạy rất thấp (ngưỡng 1 ppt) và độ chọn lọc cao của phương pháp phân tích [10]. Từ đó tới nay, các nghiên cứu trên thế giới tập trung vào cải thiện độ nhạy và độ chọn lọc của phương pháp GC-HRMS cho phân tích Dioxin. Các hướng nghiên cứu phân cứng của thiết bị gồm có: vật liệu pha tĩnh, phương pháp ion hóa PCDD/PCDF bằng các nguồn ion hóa EI hoặc CI, sử dụng các bộ phận phân tích khối khác nhau như hệ tứ cực, ba tứ cực, bẫy ion, thời gian bay, tự động hóa và thương mại hóa các thiết bị, vật tư phục vụ cho quy trình xử lý mẫu và làm sạch PCDD/PCDF. Các hướng nghiên cứu cải tiến quy trình phân tích gồm có: sử dụng kỹ thuật pha loãng đồng vị và nội chuẩn đồng vị trong phân tích PCDD/PCDF làm tăng độ đúng và độ chọn lọc của phương pháp phân tích, quy trình xử lý mẫu PCDD/PCDF, chiết tách và làm sạch trên các nền mẫu môi trường khác nhau, nhằm tối ưu hóa thời gian và chi phí phân tích nhưng vẫn đảm bảo các tiêu chí kiểm soát chất lượng cần thiết.

#### 2.3.1. Các phương pháp tiêu chuẩn phân tích PCDD/PCDF

Trên thế giới hiện đã có những phương pháp chuẩn trong phân tích PCDD/PCDF thuộc hệ thống phương pháp của EPA, ISO, Châu Âu EN và Nhật (bảng 2). Trong năm 2020, phương pháp SGS AXYS 16130 [11] được US.EPA xem xét ứng dụng thiết bị HRGC/MS/MS sử dụng bộ phận tách khối tứ cực thay vì dùng đầu dò MS phân giải cao như phương pháp US.EPA 1613B đã ban hành trước đó. Các bước chuẩn bị mẫu, kiểm soát QA/QC, và báo cáo không có thay đổi gì giữa hai phương pháp trên.

### 2.3.2. Phương pháp xử lý mẫu

Trong các hệ thống tiêu chuẩn phân tích PCDD/PCDF, tùy theo nền mẫu phân tích mà các kỹ thuật chiết được áp dụng phù hợp. Trong đó, các phương pháp xử lý mẫu truyền thống được áp dụng phổ biến như chiết Soxhlet, chiết lỏng – lỏng, chiết pha rắn hoặc kỹ thuật hiện đại được phát triển gần đây là phương pháp chiết tăng cường dung môi (accelerated solvent extraction – ASE), chiết vi sóng, chiết siêu âm [12, 13]. Chiết Soxhlet dùng dung môi phù hợp rửa giải liên tục chất phân tích từ nền mẫu tại nhiệt độ dưới điểm sôi của dung môi trong hệ thống chiết Soxhlet. Toluene hoặc benzen là các dung môi hữu cơ, cấu trúc phẳng có tính tương đồng với cấu trúc của PCDD/PCDF nên được sử dụng phổ biến trong chiết Soxhlet. Chiết vi sóng với mẫu và dung môi được đặt trong hệ chiết kín, cung cấp năng lượng vi sóng làm nóng mẫu dưới áp suất cao có kiểm soát. Phương pháp có hiệu suất chiết cao, thời gian xử lý mẫu ngắn, khoảng một giờ cho một mẫu bao gồm các bước chuẩn bị mẫu, gia nhiệt, làm nguội mẫu và lọc mẫu. Tuy nhiên, phương pháp này có hiệu suất chiết không ổn định và thay đổi khi hàm lượng nước chứa trong mẫu bị không giống nhau.

Phương pháp ASE với mẫu được đặt trong một buồng kín, cho dòng dung môi lỏng đi qua mẫu dưới điều kiện áp suất cao và nhiệt độ cao để gia tốc quá trình chiết chất phân tích từ nền mẫu. Phương pháp này có hiệu suất chiết cao, thời gian ngắn nhưng chi phí đầu tư thiết bị cao. Chiết siêu âm với mẫu và hệ dung môi chiết methanol – dichloromethane- toluene được đặt trong bồn siêu âm, dưới tác dụng của năng lượng sóng siêu âm hỗ trợ quá trình thấm và chiết của dung môi bên sâu cấu trúc của nền mẫu chiết. Chiết siêu âm có thời gian chiết ngắn, tuy nhiên, hiệu suất chiết không cao, nhỏ hơn 50% so với kết quả phương pháp chiết Soxhlet với cùng nền mẫu và các bước làm sạch phía sau.

**Bảng 2.** Các phương pháp tiêu chuẩn phân tích PCDD/PCDF.

EPA 1613B	Phân tích Dioxin và Furan có gốc Clo từ Tetra đến Octa bằng phương pháp pha loãng đồng vị (isotope dilution) sử dụng hệ thống sắc ký khí độ phân giải cao nối đầu dò khối phổ độ phân giải cao (HRGC/HRMS) [14]. Nền mẫu áp dụng (giới hạn phát hiện/ kích thước mẫu): Nước (10 ppq/ 1 Lit mẫu), đất, bùn, trầm tích (1 ppt/ 10 gam mẫu).
USEPA 8290	Xác định PCDD/PCDF bằng GC-HRMS sử dụng kỹ thuật pha loãng đồng vị [15]. Nền mẫu áp dụng (giới hạn phát hiện/ kích thước mẫu): chất thải rắn (1 ppt/ 10 gam mẫu)
ISO 18073	Chất lượng nước – Xác định Dioxin và Furan có gốc Clo từ Tetra đến Octa – Phương pháp sử dụng pha loãng đồng vị HRGC/HRMS. (Tương đương EPA 1613B) [16].
CSN EN 1948	Nguồn phát thải tĩnh – Xác định nồng độ PCDDs/PCDFs và PCBs như dioxin – Lấy mẫu PCDD/PCDF [17]. Các bước xử lý mẫu, làm sạch, phân tích tương đương EPA 1613B
EPA 8280 B	Phân tích PCDD/PCDF bằng sắc ký khí độ phân giải cao nối đầu dò khối phổ độ phân giải thấp (HRGC/LRMS) [18]. Nền mẫu áp dụng (giới hạn phát hiện/ kích thước mẫu): Nước (10 ppt/ 1 Lit mẫu), đất, bùn, trầm tích (1 ppb/ 10 gam mẫu).

Chi tiết hơn, các ưu điểm và nhược điểm của các phương pháp chiết PCDD/PCDF được trình bày trong bảng 3. Mẫu trầm tích được lấy và xử lý qua các bước chiết mẫu và làm sạch tương tự như nền mẫu đất.

Mẫu khí thải được lấy bằng vật liệu hấp phụ rắn. Do đó các bước chiết tách PCDD/PCDF từ vật liệu hấp phụ cũng được thực hiện bằng các phương pháp chiết mẫu như chiết Soxhlet, ASE

### Nghiên cứu khoa học công nghệ

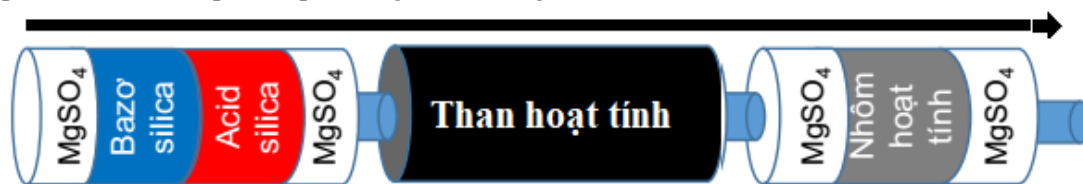
và cách tiến hành tương tự như nền mẫu đất. Phần dịch chiết được làm sạch qua vật liệu hấp phụ đa lớp trước khi phân tích bằng HRGC-MS/MS. Trong khi đó, mẫu nước được lấy và lọc các hạt rắn lơ lửng và tách riêng hai phần để phân tích bao gồm phần nước sau lọc và phần cặn trên giấy lọc. Phần cặn trên giấy lọc được thực hiện bằng các phương pháp chiết mẫu như chiết Soxhlet, ASE và cách tiến hành tương tự như nền mẫu đất. Phần dịch chiết được làm sạch qua vật liệu hấp phụ đa lớp trước khi phân tích bằng HRGC-MS/MS. Phần nước sau lọc được xử lý bằng cột chiết pha rắn SPE C18 trước khi xử lý làm sạch qua các vật liệu hấp phụ đa lớp.

**Bảng 3.** So sánh các phương pháp chiết PCDD/PCDF (Nền mẫu dạng rắn như: đất, trầm tích, bùn, chất thải rắn, vật liệu hấp phụ).

Phương pháp chiết	Lượng dung môi sử dụng	Thời gian chiết	Chi phí đầu tư thiết bị	Chi phí vận hành/mẫu
Soxhlet	300 mL	16 - 24 giờ	Rất thấp	Rất cao
Tăng cường dung môi	10 - 30 mL	10 - 15 phút	Cao	Thấp
Vi sóng	25 - 40 mL	10 - 20 phút	Trung bình	Thấp
Siêu âm	300 mL	30 phút	Thấp	cao

#### 2.3.3. Phương pháp làm sạch dịch chiết

Phân tích PCDD/PCDF cần hệ số làm giàu mẫu rất lớn từ  $10^6$  đến  $10^8$  lần, do đó, cần loại bỏ tối đa các tạp chất, cặn nhiễu nền. Tách chiết PCDD/PCDF bằng phương pháp chiết phù hợp và làm sạch dịch chiết là hai bước quan trọng trong quy trình xử lý mẫu. Dịch chiết được làm sạch tạp chất qua cột chiết chứa đa lớp vật liệu (silica, alumina và carbon) và phân tích bằng thiết bị GC-HRMS kết hợp với kỹ thuật pha loãng đồng vị [14-17]. Áp dụng chung cho các dịch chiết được chiết từ các phương pháp chiết tách đã nêu ở trên. Thành phần nền được loại trừ chọn lọc qua các lớp vật liệu hấp phụ. Các lớp silica và nhôm hoạt tính trong môi trường trung hòa, acid, và bazo có tác dụng loại trừ phần lớn các hợp chất phân cực và không phân cực như: acid béo, dầu, các hợp chất hữu cơ vòng thơm clo hóa như polychlorinated phenoxyphenol, polychlorinated naphthalenes và chlorodiphenyl ethers. Làm sạch mẫu trên vật liệu hấp phụ than hoạt tính giúp tách phân đoạn các hợp chất hữu cơ clo hóa đa vòng như PCDD, PCDF, non-ortho PCB, polychlorinated naphthalenes và diphenylethers. Khả năng tách phân đoạn thực hiện được dựa trên sự khác biệt về mặt phẳng đa vòng của các nhóm hợp chất trên, tạo nên các mức độ liên kết khác nhau với vật liệu hấp phụ. Một số nền mẫu đặc biệt, cần áp dụng thêm các kỹ thuật làm sạch như sắc ký loại trừ theo kích thước nhằm loại bỏ các phân tử kích thước lớn như protein, lipids, các cấu trúc phức tạp như lignin có trong dịch chiết.



**Hình 2.** Làm sạch dịch chiết mẫu trên cột hấp phụ đa lớp trong phân tích PCDD/PCDF.

Quy trình chiết mẫu và làm sạch trải qua rất nhiều bước, kèm theo các quy định chặt chẽ trong bước kiểm soát chất lượng quy trình phân tích PCDD/PCDF được nêu trong các phương pháp tiêu chuẩn hiện hành [14-17]. Do đó, các bước xử lý và đánh giá kết quả PCDD/PCDF là một bước rất quan trọng, cần kèm theo các kết quả kiểm soát chất lượng của toàn bộ các bước thí nghiệm. Để đảm bảo độ chính xác và độ đúng của kết quả phân tích PCDD/PCDF đòi hỏi các nhà phân tích giàu kinh nghiệm có tay nghề cao.

#### 2.3.4. Phương pháp sắc ký khí phân giải cao (HRGC) ghép nối đầu dò khối phổ phân giải cao (HRMS) kết hợp kỹ thuật pha loãng đồng vị

Các phương pháp tiêu chuẩn PCDD/PCDF trình bày trong bảng 2 cho thấy rằng,

HRGC/HRMS kết hợp kỹ thuật pha loãng đồng vị có độ nhạy cao hơn 1000 lần so với HRGC/LRMS trên cùng nền mẫu và lượng mẫu. Do đó, phương pháp HRGC-HRMS kết hợp với kỹ thuật pha loãng đồng vị được xem như là tiêu chuẩn vàng trong phân tích PCDD/PCDF với độ nhạy và độ chính xác rất cao. HRGC cho phép tách các hợp chất 2,3,7,8-TCDD/TCDF và các đồng loại với độ phân giải nhỏ hơn 25% độ trùng chập mũi sắc ký theo phương pháp tiêu chuẩn quy định hiện hành. Trong khi đó, HRMS có độ đúng về m/z thấp hơn 5 ppm và độ phân giải các m/z lớn hơn 10.000 theo phương pháp tiêu chuẩn quy định hiện hành. Định lượng PCDD/PCDF bằng kỹ thuật pha loãng đồng vị: bằng cách thêm một lượng của các chất nội chuẩn đồng vị ( $C^{13}$ ) vào mỗi mẫu trước khi chiết, có thể xác định chính xác độ thu hồi của PCDD/PCDF vì các chất phân tích và các nội chuẩn đồng vị có tính chất tương tự và chịu ảnh hưởng tương tự trong các bước chiết làm sạch, làm giàu và phân tích sắc ký. Các giá trị đáp ứng tương đối (response relative RR) được sử dụng kết hợp với các dữ liệu đường chuẩn để xác định nồng độ các PCDDs/Fs. Công thức tính toán được tính như sau:

$$C_{ex}(ng/mL) = \frac{(A1_n + A2_n)C_1}{(A1_1 + A2_1)RR} \quad (2)$$

Trong đó:  $C_{ex}$  là nồng độ PCDD/PCDF trong dịch chiết,  $A1_n$  và  $A2_n$  là diện tích của các mũi sắc ký của chuẩn PCDD/PCDF,  $A1_1$  và  $A2_1$  là diện tích của các mũi sắc ký của nội chuẩn đồng vị,  $C_1$  (ng/mL) là nồng độ của nội chuẩn đồng vị, RR là hệ số đáp ứng tương đối.

### 3. THỰC TRẠNG Ô NHIỄM VÀ CÁC NGUỒN PHÁT THẢI DIOXIN CHỦ YẾU Ở VIỆT NAM

Hiện nay tại Việt Nam, việc phân tích PCDD/PCDF là rất hạn chế do bốn điều kiện sau cần đạt được: 1) Dioxin có độc tính cao, ngưỡng cho phép tối đa của Việt Nam cũng như nhiều quốc gia trên thế giới đều quy định ở ngưỡng siêu vết; 2) Phương pháp khối phổ phân giải cao là phương pháp phân tích chủ đạo trong các hệ thống phương pháp tiêu chuẩn của EPA, ISO và EU. Điều này dẫn tới chi phí đầu tư thiết bị ban đầu là rất lớn; 3) quá trình xử lý mẫu theo các hệ thống phương pháp tiêu chuẩn của EPA, ISO, EU ban hành đều kéo dài từ 3-5 ngày phân tích/mẫu và trải qua rất nhiều bước làm sạch mẫu trước khi phân tích. Do đó, cần người phân tích có đủ sức khỏe, kinh nghiệm và trình độ rất cao để thực hiện toàn bộ các bước xử lý mẫu cho phân tích PCDD/PCDF; và 4) yêu cầu kiểm soát chất lượng xử lý mẫu và quá trình phân tích PCDD/PCDF theo các hệ thống phương pháp tiêu chuẩn của EPA, ISO, EU là vô cùng nghiêm ngặt. Điều này cần người phân tích có trình độ rất cao, kỹ năng vận hành thiết bị, kiểm soát và hiệu chỉnh thiết bị mới thực hiện được. Bằng chứng là Việt Nam chỉ có 3 phòng thí nghiệm có khả năng phân tích PCDD/PCDF có giấy phép hoạt động quan trắc môi trường trong lĩnh vực môi trường như đã đề cập ở trên là một con số khiêm tốn khi nhu cầu phân tích PCDD/PCDF luôn là vấn đề cấp thiết. Trong khi đó, hiện nay tại Việt Nam nhu cầu phân tích PCDD/PCDF đang rất lớn, có thể phân thành 2 nguồn chủ yếu: 1) phục vụ các dự án khắc phục hậu quả chiến tranh: xác định PCDD/PCDF trong mẫu đất, bùn đáy, mô động vật, thực vật, huyết thanh người, sữa mẹ, ...; và 2) phục vụ quan trắc và kiểm soát ô nhiễm môi trường: quan trắc môi trường các nguồn thải công nghiệp có khả năng phát thải PCDD/PCDF (ví dụ như lò đốt, công nghiệp sản xuất thuốc bảo vệ thực vật, công nghiệp sản xuất giấy), các mẫu thực phẩm, động vật, mẫu trên con người. Đặc biệt với bối cảnh nền công nghiệp lạc hậu sử dụng những kỹ thuật đã cũ như ở Việt Nam thì việc phải quan trắc và kiểm soát chặt chẽ các nguồn thải có khả năng sinh PCDD/PCDF là rất cần thiết. Tại khu vực sân bay Biên Hòa, tập đoàn Hatfield (Hatfield Consultants) đã thực hiện 3 nghiên cứu phối hợp với các tổ chức của chính phủ nước ta. Có tổng cộng 97 mẫu môi trường (57 mẫu đất, 20 mẫu bùn đáy và 20 mẫu mô cá) và 64 mẫu huyết thanh và sữa mẹ được lấy và phân tích PCDD/PCDF tại phòng thí nghiệm AXYS-Canada (được công nhận bởi WHO về phân tích PCDD/PCDF) [19, 20].

**Nghiên cứu khoa học công nghệ**

Ngoài ra, một số công trình nghiên cứu ô nhiễm dioxin trong nền mẫu môi trường như đất, trầm tích, nước mặt và không khí xung quanh trên lãnh thổ Việt Nam, từ Bắc tới Nam đã chỉ ra mức độ phơi nhiễm dioxin tại một số vùng miền [20-22].

**Bảng 4. Thực trạng ô nhiễm PCDD/PCDF trong một số nền mẫu tại Việt Nam [20-22].**

Nền mẫu	Vùng miền (Số mẫu)	Kết quả TEQ	Nguồn phát thải chính (tỉ lệ %)
Sữa mẹ	Đà Nẵng (n = 27)	8,1 - 26 pg/g chất béo	Hậu quả chiến tranh
Không khí xung quanh	Son La (n = 32)	21,3 ± 13fg-TEQ/m <sup>3</sup>	Cháy sinh khối (51%)
	Đà Nẵng (n = 16)	65,2 ± 34 fg-TEQ/m <sup>3</sup>	Giao thông (64%)
	TP. Hồ Chí Minh (n = 8)	139 ± 84 fg-TEQ/m <sup>3</sup>	Sản xuất công nghiệp (93%)
Khí thải lò đốt rác	Hà Nội (n = 3)	7870 pg/Nm <sup>3</sup>	Rác công nghiệp
	Hải Dương (n = 2)	24870 pg/Nm <sup>3</sup>	
	Hà Nội (n = 4)	127 pg/Nm <sup>3</sup>	Rác thải y tế
	Hải Dương (n = 1)	28,6 pg/Nm <sup>3</sup>	
Nước thải	Hồ Chí Minh (n = 3)	1340 pg/Nm <sup>3</sup>	Rác công nghiệp và sinh hoạt
	Hải Dương (n = 4)	3,91 pg/L	Nhà máy nhiệt điện
	Quảng Ninh (n = 3)	0,87 pg/L	
Trầm tích	Hồ Chí Minh (Cần Giờ) (n = 10)	2,7 ± 1,7 pg/g khô	Hậu quả chiến tranh
	Huế (n = 3)	2,9 ± 2,4 pg/g khô	Chất thải lò đốt

Mặc dù các phương pháp xử lý và đánh giá dữ liệu phân tích PCDD/PCDF không phải nội dung chính được thảo luận trong bài viết này, nhưng vai trò của các phương pháp phân tích dữ liệu đa biến là vô cùng quan trọng hiện nay. Rất nhiều nghiên cứu trên thế giới đã công bố phân tích PCDD/PCDF hiện nay sử dụng các phương pháp phân tích dữ liệu đa biến trong nghiên cứu của mình. Trong đó, phương pháp phân tích thành phần chính (PCA) giúp giảm chiều dữ liệu [22], phương pháp phân tích cụm (CA) để gom lại thành một nhóm của các thành phần có chung đặc điểm [23], hoặc phương pháp phân tích nhân tố (FA) dùng để mô tả sự biến thiên của những biến có tương quan được quan sát bằng một số nhỏ hơn các biến không quan sát được [24].

**Bảng 5. Ô nhiễm PCDD/PCDF trong một số nền mẫu môi trường và mô cơ thể người trên thế giới [25-29].**

Quốc gia	Nền mẫu	Kết quả TEQ	Nguồn phát thải chính
Đài Loan	Bụi PM <sub>2,5</sub>	0,206±0,107 ng TEQ/Nm <sup>3</sup>	Lò hồ quang điện
Mỹ	Không khí xung quanh	808 to 1760 fg TEQ/ m <sup>3</sup>	Hoạt động công nghiệp
	Khí thải	0,01-0,03 ng TEQ/Nm <sup>3</sup>	Hoạt động công nghiệp
Ý	Đất	0,20 – 64,0 pg TEQ/g	Hoạt động công nghiệp
	Đất	5,5 ng I-TEQ/kg	Lò đốt chất thải rắn
Tây Ban Nha	Đất	5,5 ng I-TEQ/kg	Lò đốt chất thải rắn
Trung quốc	Mô người	0,40 pgTEQ/g	Thực phẩm và lò đốt chất thải rắn

Thực trạng ô nhiễm PCDD/PCDF trên các nền mẫu môi trường và mô cơ thể người cũng xuất hiện ở nhiều quốc gia khác trên thế giới và được trình bày trong bảng 5. Qua đây có thể thấy, ở Việt Nam cũng như nhiều quốc gia trên thế giới, thực trạng ô nhiễm dioxin xuất hiện trong nhiều nền mẫu môi trường cũng như phơi nhiễm vào cơ thể người từ các nguồn phát thải công nghiệp, giao thông, đốt chất thải rắn. Do đó, tổng thể một quy trình phân tích dioxin, cần kiểm soát chặt chẽ các bước chiết mẫu, làm sạch và phân tích có độ chính xác cao. Hơn nữa, các phương pháp đánh giá dữ liệu phù hợp, giúp cho các số liệu quan trắc và phân tích dioxin trong các loại nền mẫu môi trường và các mô động vật có thể khoanh vùng các nguyên nhân gây phát thải dioxin.

## 4. KẾT LUẬN

Qua bài viết này, các bước quan trọng trong một phương pháp phân tích dioxin được đề cập. Với các ưu điểm nổi trội, phương pháp HRGC-HRMS kết hợp kỹ thuật pha loãng đồng vị có độ tin cậy nhất trong phân tích dioxin hiện nay. Ngoài ra, các khía cạnh cũng rất quan trọng khác như phương pháp chiết mẫu, làm sạch và đánh giá, xử lý dữ liệu phân tích với những nội dung cần thiết để so sánh về ưu điểm, nhược điểm cũng như phạm vi áp dụng chính của phương pháp. Tại Việt Nam, các số liệu phân tích chỉ ra rằng Việt Nam có các nguồn ô nhiễm dioxin từ hậu quả chiến tranh, sản xuất công nghiệp, giao thông, lò đốt chất thải rắn. Do đó, nước ta cần có các giải pháp đồng bộ từ khâu quan trắc, phân tích và xử lý nhằm giảm thiểu nguồn phát thải dioxin, nhằm ngăn chặn các rủi ro tới sức khỏe của con người và môi trường.

*Lời cảm ơn:* Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của Viện Nhiệt đới Môi trường, giúp đỡ về ý tưởng khoa học của PGS. TS Lê Anh Kiên.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), “*Toxicological Profile, Chlorinated Dibenzop-Dioxins (CDDs)*,” Atlanta, pp.1-5, (1999).
- [2]. E. J. Reiner, R. E. Clement, A. B. Okey, C. H. Marvin, “*Advances in analytical techniques for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like PCBs*,” Anal Bioanal Chem, **Vol. 386**, pp. 791–806, (2006).
- [3]. D. Broman, “*Long-term high- and low-volume air sampling of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons along a transect from urban to remote areas on the Swedish Baltic coast*,” Environmental science and technology, **Vol. 25**, No. 11, pp. 1841–1849, (1991).
- [4]. J. A. Taucher, “*Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in ambient urban air in Sydney*”, Australia. Chemosphere, **Vol. 25**, pp. 1361–1365, (1992).
- [5]. F. H. J. Joseph *et al*, “*Multivariate data analysis*”, pearson prentice Hall, pp. 1-31, (2010).
- [6]. International Program on Chemical Safety (IPCS), “*Polychlorinated Dibenzopara-dioxins and Dibenzofurans, Environmental Health Criteria (EHC)*,” Geneva, (1989).
- [7]. International Agency for Research on Cancer (IARC), “*Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Polychlorinated Dibenzopara-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans*,” WHO, IARC, Lyon, France, **Vol. 69**, (1997).
- [8]. United Nations Environment Programme, “*Dioxin and Furan Inventories. National and Regional Emissions of PCDD/ PCDF*,” Geneva, Switzerland, pp. 1-12, (1999).
- [9]. M. V. D. Berg M *et al*, “*Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife*,” Environ Health Perspect, Vol 106, No. 12, pp 775–792, (1998).
- [10]. L. A. Shadoff *et al*, “*A search for 2,3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) in an environment exposed annually to 2,4,5-trichloro-phenoxyacetic acid ester (2,4,5-T) herbicides*,” Bull. Environ. Contam. Toxicol, **Vol. 18**, pp. 478–485, (1977).
- [11]. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), “*Determination of 2,3,7,8-Substituted Tetra- through Octa-Chlorinated Dibenzop-Dioxins and Dibenzofurans (CDDs/CDFs) Using Waters and Agilent Gas Chromatography-Tandem-Mass Spectrometry (GC/MS/MS)*,” US EPA SGS AXYS Method ATM 16130, ATP Case No. N18-0003, (2020).
- [12]. S. O. Kudlak *et al*, “*Review of the Sampling and Pretreatment Methods for Dioxins Determination in Solids, Liquids and Gases*,” Journal of the Chinese Chemical Society, **Vol. 54**, pp. 245-262, (2007).
- [13]. C. Matsumura *et al*, “*Pretreatment of dioxin analysis in environmental samples*,” hyogo prefectural institute of environ. sci., pp. 1-4, (1996).
- [14]. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), “*Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS*,” EPA Method 1613, (1994).
- [15]. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), “*Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by HighResolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS)*,” EPA Method 8290, (1994).
- [16]. International Organization for Standardization (ISO), “*Water quality—Determination of tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans—Method using isotope dilution HRGC/HRMS*,” ISO 18073, (2004).

- [17]. European Standard, "Stationary source emissions, determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs," CEN EN 1948, (1997).
- [18]. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), "The analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by HRGC/LRMS," EPA Method 1613, (1998).
- [19]. Ban Chỉ đạo Quốc gia khắc phục hậu quả chất độc hoá học do Mỹ sử dụng trong chiến tranh ở Việt Nam và Tập đoàn tư vấn Hatfield, "Đánh giá sức khỏe con người và môi trường do sự nhiễm bẩn Dioxin tại sân bay Biên Hòa, Việt Nam," (2011).
- [20]. Bộ tài nguyên môi trường, "Dự án Xử lý dioxin tại các vùng ô nhiễm nặng ở Việt Nam", (2013).
- [21]. N.V. Hue *et al*, "Determination of PCDD/Fs in breast milk of women living in the vicinities of Da Nang Agent Orange hot spot (Vietnam) and estimation of the infant's daily intake," The Science of the total environment, **Vol. 491**, pp.212-218, (2014).
- [22]. N. T. Hung *et al*, "Atmospheric PCDD/F concentration and source apportionment in typical rural, Agent Orange hotspots, and industrial areas in Vietnam," Chemosphere, **Vol. 182**, pp. 647-655, (2017).
- [23]. R. J. Wenning *et al*, "Interpretation and analysis of complex environmental data using chemometric methods," trends in analytical chemistry, **Vol. 13**, No. 10, pp. 446-457, (1994).
- [24]. T. Kouimtzis *et al*, "PCDD/Fs and PCBs in airborne particulate matter of the greater Thessaloniki area, N. Greece," Chemosphere, **Vol. 47**, pp. 193-205, (2002).
- [25]. S. Y. Pan *et al*, "Characteristics of PCDD/Fs in PM<sub>2.5</sub> from emission stacks and the nearby ambient air in Taiwan," Nature, Sci Rep, Vol. 11, No. 8093, (2021).
- [26]. O. Correa *et al*, Concentrations and vapor-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient air of Houston, TX, Atmospheric Environment, **Vol. 38**, pp. 6687-6699, (2004).
- [27]. A. Colombo *et al*, Concentrations of PCDD/PCDF in soil close to a secondary aluminum smelter, Chemosphere **Vol. 85**, pp. 1719-1724, (2011).
- [28]. M. Schuhmacher *et al*, "Long-term study of environmental levels of dioxins and furans in the vicinity of a municipal solid waste incinerator," Environment International, **Vol. 32**, pp. 397 - 404, (2006).
- [29]. P. Xu *et al*, "Health risk of childhood exposure to PCDD/Fs emitted from a municipal waste incinerator in Zhejiang, China," Sci. Total Environ, **Vol. 689**, pp. 937-944, (2019).

### ABSTRACT

#### **Analytical methods for determination of polychlorinated dibenzo-p- dioxins and polychlorinated dibenzofurans**

*In Vietnam, polychlorinated dibenzo para-dioxins (PCDD) và polychlorinated dibenzofurans (PCDF) have two primary source emissions, including Viet Nam War and waste discharges from the manufacturing industry. Especially with the old techniques in manufacturing in VietNam, monitoring and controlling emission sources to the environment is very important. In this paper, the toxicology, toxic equivalent factors (TEF), and the formulas to calculate the toxic equivalent quantity (TEQ) of PCDD/PCDF were illustrated and discussed in detail. Next, the analytical methods methodology and the trend in developing advantages were mentioned. Finally, analytical data with the risk to the environmental health of humans in Vietnam was illustrated.*

**Keywords:** PCDD/PCDF; HRGC/HRMS; Environmental.