

So sánh hiệu quả chiết dioxin/furan bằng phương pháp chiết gia tốc dung môi và phương pháp chiết Soxhlet trong mẫu đất và trầm tích

Nguyễn Xuân Hưng^{1,2}, Vũ Đức Nam^{2*}, Bùi Quang Minh², Nguyễn Quang Trung³, Nguyễn Anh Tuấn⁴

¹Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Viện Khoa học Môi trường và Sức khỏe Cộng đồng, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

⁴Trung tâm Phát triển Năng lực Cộng đồng Nhân văn, 199 Trung Kính, phường Yên Hòa, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 28/8/2024; ngày chuyển phân biện 29/8/2024; ngày nhận phân biện 5/9/2024; ngày chấp nhận đăng 15/9/2024

Tóm tắt:

Mục đích của nghiên cứu này là so sánh hiệu quả chiết dioxin/furan trong mẫu đất và trầm tích của phương pháp chiết Soxhlet và chiết gia tốc dung môi. Kết quả phân tích mẫu đất đã được chứng nhận nồng độ cho thấy, hiệu quả chiết của hai phương pháp chiết là tương đương nhau, với độ lệch nằm trong khoảng do nhà sản xuất đưa ra. Độ lệch về kết quả từ -14,5 đến 11,7% khi chiết mẫu đất chuẩn (CRM) bằng hai phương pháp nêu trên. Kết quả phân tích trong mẫu đất và mẫu trầm tích bằng hai phương pháp chiết gia tốc dung môi và Soxhlet cho độ lệch về kết quả lần lượt từ -6,3 đến 13,6% và từ -15,8 đến 18,6%. Mẫu đất thử nghiệm liên phòng chiết bằng phương pháp gia tốc dung môi cho kết quả Z-score từ -2 đến 2 với 16/17 đồng loại độc, ngoại trừ octa chloro dibenzo furan (OCDF) trong khoảng từ 2 đến 3, mẫu trầm tích 17/17 đồng loại độc có kết quả Z-score trong khoảng -2 đến 2. Phương pháp Soxhlet và chiết gia tốc dung môi đều cho hiệu quả tách chiết tương đương, tuy nhiên phương pháp chiết gia tốc sử dụng ít dung môi, tiết kiệm điện năng và thời gian hơn.

Từ khóa: chiết gia tốc dung môi, chiết Soxhlet, dioxin/furan, mẫu đất và trầm tích.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.7

Comparison of dioxin/furan extraction efficiency using accelerated solvent extraction and Soxhlet methods in soil and sediment samples

Xuan Hung Nguyen^{1,2}, Duc Nam Vu^{2*}, Quang Minh Bui², Quang Trung Nguyen³, Anh Tuan Nguyen⁴

¹Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²Center for High Technology Research and Development, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

³Institute of Environmental Science and Public Health, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

⁴Centre for Community Capacity Development Nhan Van, 199 Trung Kinh Street, Yen Hoa Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 28 August 2024; revised 5 September 2024; accepted 15 September 2024

Abstract:

The purpose of this study is to compare the efficiency of extracting dioxins/furans from soil and sediment samples using two methods: Soxhlet extraction and accelerated solvent extraction (ASE). Analysis of certified soil samples showed that both extraction methods provided comparable performance, with deviations falling within the manufacturer's acceptable range. The deviation in results when extracting certified reference material (CRM) soil samples with the two methods ranged between -14.5% and 11.7%. Further analysis of soil and sediment samples yielded deviations as follows: soil samples: -6.3% to 13.6%, sediment samples: -15.8% to 18.6%. In inter-laboratory tests, the ASE method yielded concentrations with Z-score between -2 to 2 for 16 out of 17 toxic congeners, with the exception of octa chloro dibenzo furan (OCDF), which fell within the range of 2 to 3. For sediment samples, all 17 congeners had Z-score within the range of -2 to 2. Both Soxhlet and ASE demonstrated equivalent extraction efficiency. However, ASE offers advantages by requiring less solvent, energy, and time compared to Soxhlet extraction.

Keywords: dioxin/furan, soil and sediment samples, solvent accelerated extraction, Soxhlet extraction.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: vuducnam@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Dioxin/furan là nhóm hóa chất hữu cơ độc hại bậc nhất không có trong tự nhiên mà chỉ được hình thành từ quá trình đốt cháy không hoàn toàn của một số hoạt động như luyện kim, tái chế, ngoài ra các hoạt động sản xuất giấy, sản xuất thuốc trừ sâu cũng tạo ra dioxin/furan [1-6]. Các quy định giới hạn về hàm lượng vô cùng thấp nên các phương pháp phân tích dioxin/furan luôn gây ra nhiều khó khăn đối với các nhà nghiên cứu về phân tích hóa học, phương pháp phân tích đòi hỏi quy trình xử lý mẫu phức tạp và thiết bị phân tích phải có độ nhạy, độ chính xác cao. Đối với mẫu đất và trầm tích, phổ biến nhất là các nghiên cứu dựa trên phương pháp của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA) 1613B [6]. Phương pháp này áp dụng chiết bằng Soxhlet và phân tích trên thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ phân giải cao (HRGC/HRMS) để phân tích 17 đồng loại độc trong tổng số 210 đồng loại của dioxin/furan với quy trình tốn kém hóa chất và tốn nhiều thời [7, 8]. Tại Việt Nam, xử lý mẫu bằng Soxhlet theo phương pháp US EPA 1613B không chỉ được áp dụng tốt đối với các mẫu môi trường mà còn có thể áp dụng được với nhiều loại nền mẫu sinh học [2, 3, 9-11]. Do vậy, một phương pháp chiết hiện đại nhằm khắc phục nhược điểm trên mà vẫn đảm bảo cho kết quả tin cậy là phương pháp chiết gia tốc dung môi [12, 13].

Phương pháp chiết gia tốc dung môi (ASE) là phương pháp chiết hiện đại. Chất phân tích được tách khỏi mẫu trong điều kiện nhiệt độ cao (50-200°C) và áp suất lớn (500-3000 psi) [14]. Trong quá trình chiết, chất phân tích được tách khỏi mẫu bởi dung môi chiết trong trạng thái lỏng ở nhiệt độ và áp suất cao [15]. So với phương pháp chiết Soxhlet thì phương pháp chiết gia tốc dung môi tiêu thụ ít dung môi hơn, thời gian chiết nhanh hơn trong khi hiệu quả chiết tách chất hữu cơ ra khỏi mẫu tương đương với phương pháp chiết Soxhlet [16, 17]. Một số nghiên cứu trước đây đã sử dụng phương pháp chiết gia tốc dung môi ASE để phân tích các chất ô nhiễm hữu cơ như PAHs, PCBs, thuốc trừ sâu [18-20]. Bên cạnh đó, kỹ thuật chiết gia tốc dung môi cũng đã được sử dụng để chiết PCDD/Fs trong mẫu bụi, mẫu thực phẩm hiệu quả chiết mẫu tương đương với phương pháp chiết Soxhlet [21, 22]. Như vậy, phương pháp chiết gia tốc dung môi là có thể áp dụng để phân tích các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại như dioxin trong các mẫu môi trường.

Mục đích của nghiên cứu này là so sánh hiệu quả chiết dioxin/furan trong các mẫu đất và trầm tích bằng phương pháp chiết gia tốc dung môi và phương pháp chiết Soxhlet.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật tư, hóa chất và chất chuẩn

Các chất chuẩn dioxin được mua từ Công ty Cambridge Isotope Laboratories, Inc., (Hoa Kỳ), bao gồm các dung dịch chuẩn: các dung dịch chuẩn đường chuẩn EDF 9999, dung dịch kiểm tra đường chuẩn, dung dịch chuẩn làm sạch EDF 6999, dung dịch chuẩn đồng vị đánh dấu EDF 8999, dung dịch chuẩn xác định hiệu suất thu hồi EDF 5999. Các dung môi Acetone, Hexane, Toluene, Nonane, độ tinh khiết 99% và các cột làm sạch silica đa lớp và cột than hoạt tính dùng cho phân tích đều mua từ công ty Merck (Đức). Mẫu đất chuẩn (CRM) mua từ Công ty Cambridge Isotope Laboratories, Inc., (Hoa Kỳ) và mẫu đất và mẫu trầm tích trong chương trình thử nghiệm liên phòng thí nghiệm PT InterCIN 2022.

2.2. Dụng cụ, thiết bị nghiên cứu

Thiết bị sắc ký khí khối phổ phân giải cao (HRGC/HRMS) model DFS, sản xuất bởi hãng Thermo (Hoa Kỳ); thiết bị chiết gia tốc dung môi model ASE 350, sản xuất bởi hãng Thermo (Hoa Kỳ); thiết bị chiết Soxhlet 6 vị trí model R106S, sản xuất bởi hãng Behr (Đức); cân phân tích từ hãng Ohaus (Hoa Kỳ) với khả năng cân chính xác đến 0,0001 g; thiết bị cô quay chân không Buchi R-300 (Hoa Kỳ); máy rung Vortex VX-200 (Hoa Kỳ).

2.3. Lấy mẫu

Mẫu đất và trầm tích được thu thập tại Hà Nội và Huế. Mẫu đất được lấy bằng xẻng lấy mẫu, mẫu trầm tích được lấy bằng gầu Ekman. Mẫu sau khi lấy, được loại bỏ tạp chất, phơi khô ở nhiệt độ phòng, rồi nghiền mịn bằng cối gốm, rây qua rây 1 mm và được bảo quản trong tủ lạnh cho đến khi phân tích.

2.4. Chiết mẫu

Phương pháp chiết Soxhlet, được thực hiện theo quy trình được mô tả trong nghiên cứu của N.X. Hung và cs (2024) [2], tóm tắt như sau: cân 2 (g) mẫu cho vào ống chiết bằng xenlulo; tiếp theo 100μl chất chuẩn đồng vị ^{13}C EDF 8999 nồng độ 2-4 ng/ml được tiêm vào mẫu, chiết bằng 300 ml dung môi hexane: diclometane tỷ lệ 95:5 trong vòng 18 giờ [3]. Phương pháp chiết gia tốc dung môi như sau: cân 2 g mẫu cho vào ống chiết; 50μl chất chuẩn đồng vị ^{13}C EDF 8999 nồng độ 2-4 ng/ml được tiêm vào. Mẫu sau đó được trộn đều với đất chiết và cho vào ống chiết bằng thép không gỉ và chiết gia tốc dung môi bằng thiết bị ASE 350. Mẫu

được chiết bằng dung môi toluene ở nhiệt độ 150°C, áp suất 1500 psi, lượng dịch chiết thu được là 80 ml.

2.5. Làm sạch mẫu

Mẫu sau khi chiết được cô cạn dung môi bằng thiết bị cô quay chân không đến gần cạn. Sau đó chuyển lên cột silica đa lớp đã hoạt hóa bằng 100 ml n-hexane; rửa giải bằng 150 ml n-hexane. Sau đó tiếp tục cô cạn và làm sạch qua cột than hoạt tính được hoạt hóa bằng 40 ml toluene và rửa giải bằng 150 ml toluene. Cuối cùng mẫu được cô cạn, thổi khô bằng khí nitơ, thêm 100 µl chất nội chuẩn đồng vị EDF 5999 nồng độ 2 ng/ml, tiếp tục thổi khô bằng nitơ đến cạn. Mẫu sau đó được hòa tan vào 20 µl nonane rồi chuyển vào vial rồi phân tích trên thiết bị sắc ký khối phổ phân giải cao.

2.6. Phân tích mẫu

2 µl mẫu được tiêm vào thiết bị HRGC/HRMS sử dụng cột sắc ký TG-Dioxin (thông số cột: 60 m × 0,25 m × 0,25 µm) sản xuất bởi hãng Therm (Hoa Kỳ). Chương trình nhiệt độ của cột như sau: nhiệt độ ban đầu 160°C giữ trong vòng 1 phút rồi tăng lên 220°C với tốc độ 20°C/phút, giữ ở nhiệt độ này trong vòng 11 phút rồi tăng với tốc độ 10°C/phút lên 280°C và giữ ở nhiệt độ này trong vòng 10 phút rồi tăng lên 300°C với tốc độ 10°C/phút và giữ ở nhiệt độ này trong 25 phút. Nhiệt độ cổng bơm mẫu là 290°C, nhiệt độ nguồn ion là 250°C, độ phân giải >10000, chế độ dò chọn lọc ion (SIM). Kết quả sau đó được xử lý bằng phần mềm Targetquant 3.0 và phần mềm Excel.

2.7. Tính toán kết quả

Độ lệch kết quả của 2 phương pháp chiết được tính toán theo công thức (1):

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

trong đó: RPD là phần trăm sai khác kết quả phân tích C1 và C2, C1 là kết quả phân tích theo phương pháp chiết ASE, C2 là kết quả phân tích theo phương pháp chiết Soxhlet.

Tính toán Z-score của kết quả phân tích thử nghiệm liên phòng quốc tế: Chỉ số Z-score dùng để đánh giá độ chính xác của các kết quả phân tích trong chương trình. Chỉ số Z-score được tính toán bằng công thức (2):

$$Z = \frac{X - X_{mean}}{SD} \quad (2)$$

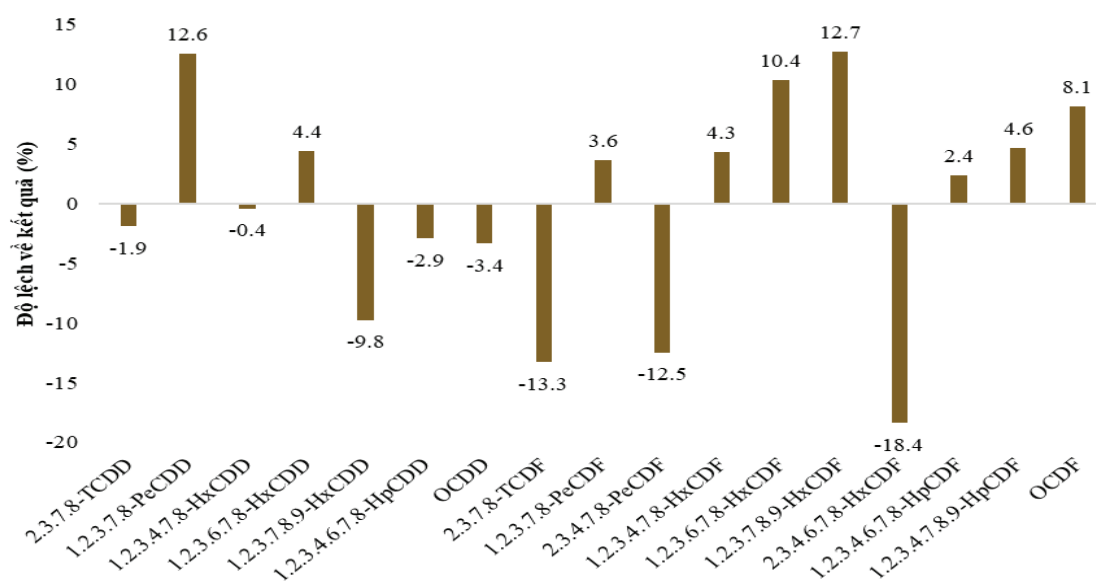
trong đó: Z là kết quả Z-score của kết quả phân tích; X là nồng độ dioxin phân tích được; Xmean là trung bình kết quả phân tích của tất cả các phòng thí nghiệm, SD là độ lệch chuẩn của tất cả các kết quả phân tích.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. So sánh hiệu quả của hai phương pháp chiết trên mẫu đất chuẩn và mẫu thử nghiệm liên phòng InterCinD 2022

Các kết quả so sánh hiệu quả chiết của hai phương pháp ASE và Soxhlet được trình bày trong hình 1. Phương pháp chiết ASE được tiến hành lặp lại 3 lần và 1 lần bằng phương pháp Soxhlet. Sở dĩ phương pháp chiết ASE chiết lại 3 lần là do phương pháp chiết này chưa được công nhận trong các phương pháp phân tích dioxin/furan ở Hoa Kỳ, Nhật Bản và châu Âu trong khi phương pháp chiết Soxhlet là phương pháp đã được áp dụng rộng rãi. Độ lệch kết quả nồng độ dioxin/furan trong các mẫu đất và trầm tích được sử dụng để so sánh hiệu quả của phương pháp chiết ASE với phương pháp chiết Soxhlet. Kết quả phân tích nồng độ 17 đồng loại độc PCDD/Fs trong mẫu đất bằng phương pháp chiết ASE trung bình từ 1,89 ng/kg đến 1958 ng/kg; bằng phương pháp chiết Soxhlet từ 2,11 đến 1978 ng/kg và kết quả tham khảo từ nhà sản xuất là từ 1,96 đến 2050 ng/kg. Độ lệch về kết quả RPD phân tích được tính dựa trên nồng độ phân tích được và nồng độ do nhà sản xuất đưa ra. Kết quả RPD thể hiện dưới hình 1 cho thấy, phương pháp chiết bằng ASE cho RPD từ -17,9 đến 33,5%; phương pháp chiết Soxhlet cho RPD các đồng loại từ -11,2 đến 20,5%. RPD hai phương pháp chiết đều nằm trong khoảng do nhà sản xuất đưa ra. Độ lệch kết quả mẫu đất giữa 2 phương pháp chiết nằm trong khoảng từ -14,5 đến 11,7%. Như vậy, phương pháp chiết ASE và chiết Soxhlet khi áp dụng phân tích mẫu đất CRM đều có RPD nằm trong khoảng của nhà sản xuất và trong khoảng chấp nhận của Hiệp hội Các nhà hoá phân tích chính thống [23].

Bên cạnh đó, mẫu đất thử nghiệm liên phòng quốc tế cũng được phân tích bằng cách sử dụng phương pháp chiết ASE. Kết quả Z-score của kết quả phân tích của 16/17 đồng loại từ -1,57 đến 0,23 của chất OCDF có Z-score là 2,69 (hình 2). Kết quả Z-score thể hiện độ chính xác của kết quả phân tích, trong đó Z-score trong khoảng -2 đến 2, nghĩa là độ chính xác cao; từ -3 đến -2 và từ 2 đến 3 cho độ chính xác thấp, ngoài khoảng trên cho độ chính xác rất thấp. Kết quả 16/17 đồng loại độc PCDD/Fs trong mẫu thử nghiệm liên phòng cho kết quả chính xác cao và chất OCDF cho độ chính xác thấp. Như vậy, phương pháp chiết ASE áp dụng để phân tích mẫu đất thử nghiệm liên phòng hầu hết có kết quả chính xác cao, ngoại trừ OCDF.



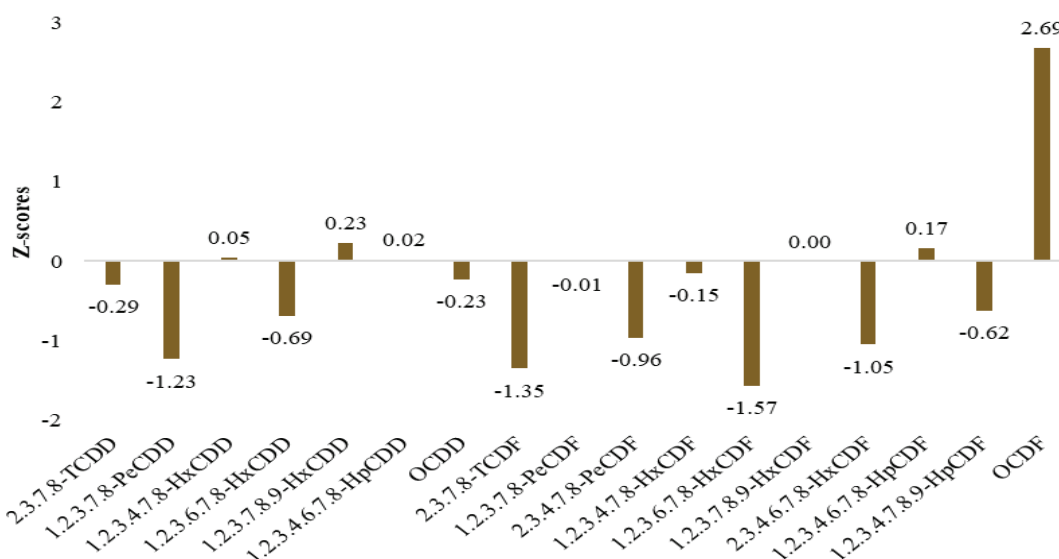
Hình 1. So sánh độ lệch kết quả phân tích giữa hai phương pháp chiết.

3.2. So sánh hiệu quả chiết trong mẫu thật

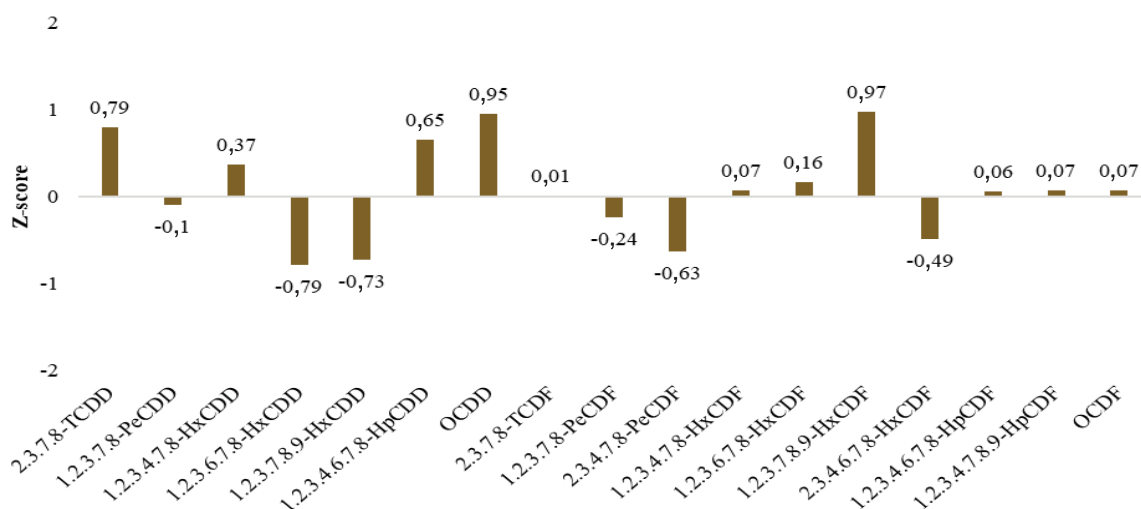
Một mẫu trầm tích thu thập tại hồ Tân Xá, huyện Thạch Thất, Hà Nội (tọa độ: 21.022649 N, 105.541162 E) được chiết bằng 2 phương pháp ASE và Soxhlet, sau đó phân tích và so sánh kết quả. Kết quả trung bình nồng độ dioxin của mẫu đất chiết bằng thiết bị ASE 350 và chiết Soxhlet thể hiện dưới hình 2. Kết quả cho thấy, có 4 đồng loại (2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 2,3,7,8-TCDF và 1,2,3,7,8,9-HxCDF) của 2,3,7,8-PCDD/Fs không phát hiện thấy trong mẫu ở phương pháp ASE và 05 đồng loại (2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 2,3,7,8-TCDF và 1,2,3,7,8,9-HxCDF) không phát hiện

thấy trong mẫu chiết theo phương pháp Soxhlet. RPD của trung bình 03 lần chiết ASE với kết quả phương pháp chiết Soxhlet trong khoảng -15,8 đến 18,6%. Điều này cho thấy phương pháp chiết ASE cho hiệu quả chiết dioxin ra khỏi mẫu trầm tích tương đương với phương pháp chiết Soxhlet.

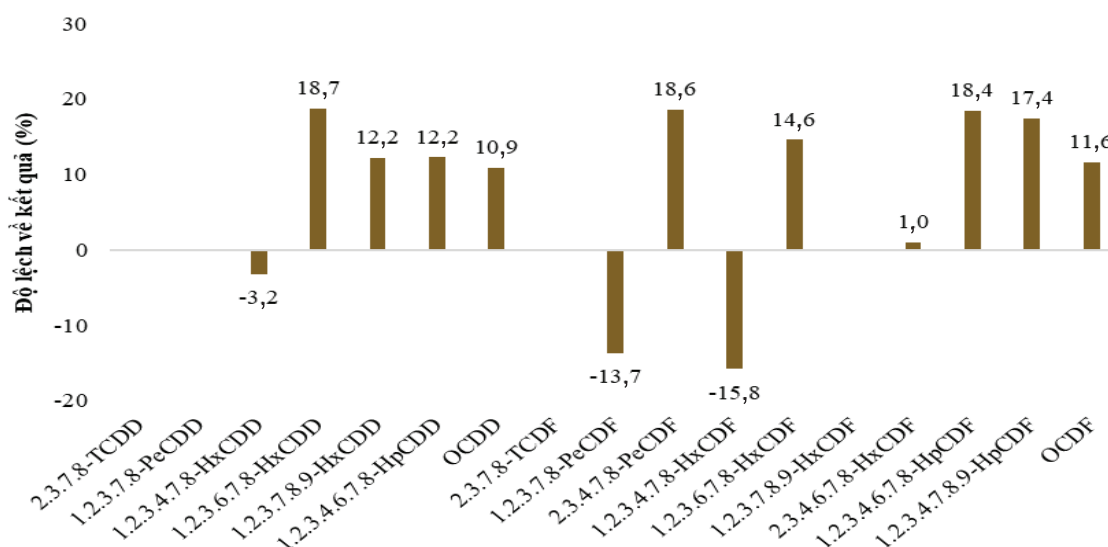
Ngoài ra, mẫu trầm tích từ chương trình thử nghiệm liên phòng thí nghiệm quốc tế cũng được phân tích bằng phương pháp sử dụng thiết bị chiết gia tốc dung môi. Kết quả phân tích 17 đồng loại độc PCDD/Fs trong mẫu trầm tích thử nghiệm cho kết quả có độ chính xác cao, thể hiện qua kết quả Z-score trong hình 3 [10].



Hình 2. Kết quả Z-score của kết quả phân tích PCDD/Fs trong mẫu đất.



Hình 3. Kết quả Z-score của 17 đồng loại PCDD/Fs trong mẫu trầm tích.



Hình 4. So sánh độ lệch kết quả phân tích giữa hai phương pháp chiết.

Mẫu được thu thập tại khu vực sân bay A Lưới, huyện A Lưới, tỉnh Thừa Thiên Huế (tọa độ 16.118906 N, 107.331937 E). Mẫu được chiết bằng 02 phương pháp gia tốc dung môi và Soxhlet. Kết quả độ lệch kết quả của hai phương pháp chiết thể hiện ở hình 4. Kết quả tỷ lệ chênh lệch kết quả mẫu đất phân tích bằng cách sử dụng hai phương pháp chiết ASE và Soxhlet nằm trong khoảng từ -6,3 đến 13,6%.

Như vậy, phương pháp chiết dioxin trong mẫu đất và mẫu trầm tích bằng thiết bị chiết gia tốc dung môi cho hiệu quả chiết tương đương với phương pháp chiết Soxhlet. Kết quả phân tích dioxin trong mẫu trầm tích phân tích bằng phương pháp chiết gia tốc dung môi cho độ chính xác cao.

4. Kết luận

Hiệu quả chiết phương pháp chiết Soxhlet và ASE đã được so sánh trong nghiên cứu này. Mặc dù phương pháp

chiết ASE và Soxhlet có một sự sai khác nhỏ về kết quả phân tích dioxin trong mẫu đất và trầm tích, chênh lệch giữa các kết quả chỉ trong khoảng dưới 20%, nhưng các kết quả cho thấy, phương pháp ASE có hiệu quả tương tự như phương pháp Soxhlet. Cả hai phương pháp đều có tỷ lệ sai khác kết quả khi phân tích mẫu thật và chỉ số Z-score tương đồng đối với tất cả các mẫu. Phương pháp ASE có ưu điểm là thời gian xử lý mẫu ngắn hơn so với Soxhlet; lượng hóa chất sử dụng cũng ít tốn kém hơn so với phương pháp Soxhlet và tiêu tốn ít năng lượng hơn cho 1 lần chiết.

LỜI CẢM ƠN

Công trình được tài trợ bởi hợp phần số 5: “Nâng cao chất lượng phân tích dioxin của phòng thí nghiệm đạt tầm quốc tế” (mã số TDDIOX.05/22-24) thuộc đề án khoa học và công nghệ trọng điểm cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các tác giả trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] X. Zhou, V. Strezov, T. Evans, et al. (2022), "Influence of iron ore properties on dioxin emissions during iron ore sintering", *Scientific Reports*, **12**, DOI: 10.1038/s41598-022-25752-8.
- [2] N.X. Hung, N.T. Xuyen (2024a), "A comprehensive evaluation of dioxins and furans occurrence in river sediments from a secondary steel recycling craft village in northern Vietnam", *Molecules*, **29**, DOI: 10.3390/molecules29081788.
- [3] N.X. Hung, P.D. Quang, N.T. Xuyen, et al. (2024b), "Occurrence and contamination levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in soil and sediment in the vicinity of recycled metal casting villages: A case study in Vietnam", *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, pp.1-26, DOI: 10.1080/15320383.2024.2407643.
- [4] C. Rosenberg, H. Kotsas, P. Jäppinen, et al. (1994), "Airborne chlorinated dioxins and furans in a pulp and paper mill", *Chemosphere*, **29(9)**, pp.1971-1978.
- [5] E. Fiani (2013), *UNEP Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs under Article 5 of The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*, <https://toolkit.pops.int/>, accessed 5 May 2024.
- [6] United States Environmental Protection Agency (1994), *Method 1613 Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS*, Office of Water Engineering and Analysis Division (4303), 401 M Street S.W. Washington, D.C. 20460.
- [7] M. Schrock, A. Dindal, S. Billets (2009), "Evaluation of alternative approaches for screening contaminated sediments and soils for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans", *J. of Env. Mana.*, **90(2)**, pp.1289-1295, DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.07.011.
- [8] M. Nakamura, I. Watanabe, Y. Ueda, et al., (2021), "Contamination of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in Jatropha curcas cultivation areas and their transfer from soil to seed in the Ba Vi, Quang Tri, and Trang Bang regions of Vietnam", *Envi. Mon. and Cont. Res.*, **1**, pp.66-74, DOI: 10.5985/emcr.20210003.
- [9] N.T.M. Hue, V.D. Nam, N.V. Thuong, et al. (2014), "Determination of PCDD/Fs in breast milk of women living in the vicinities of Da Nang Agent Orange hot spot (Vietnam)", *Sci. Tot. Envi.*, **1**, pp.491-492, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.054.
- [10] N.T. Xuyen, N.X. Hung, L.M. Thuy, et al. (2019), "Research on the development of a process for analyzing dioxin/furans in milk samples using high-resolution gas chromatography/mass spectrometry (HRGC/HRMS)", *Journal of Analytical Chemistry, Physics and Biology*, **24(4B)**, pp.16-21.
- [11] N.T. Xuyen, N.X. Hung, C.D. Binh, et al. (2023), "Analysis of PCDD/Fs in environmental samples by using gas chromatography in combination with high resolution mass spectrometry: Optimisation of sample", *I. J. of Envi. Anal. Chem.*, pp.1-17, DOI: 10.1080/03067319.2023.2260987.
- [12] R. Petronijevic, T. Radicevic, V. Jankovic, et al. (2015), "Methods for determination of dioxins and dioxin-like compounds-a brief review of recent advances", *Pro.Fo. Sci.*, **5**, pp.227-230, DOI:10.1016/j.profoo.2015.09.036.
- [13] N. Tateishi, Y. Takagi, S. Oshima, et al. (2013), "The rapid analysis for dioxin derived from agent orange in soil analytical method with flow immunosensor", *Organohalogen Compounds*, **75**, pp.347-350.
- [14] M. Cerasa, E. Guerriero, S. Mosca, et al. (2015), "Evaluation of extraction procedure of PCDD/Fs, PCBs and chlorobenzenes from activated carbon fibers (ACFs)", *Molecules*, **26(21)**, DOI: 10.3390/molecules26216407.
- [15] T. Bernsmann, P. Fürst (2004), "Comparison of accelerated solvent extraction with integrated sulphuric acid clean up and soxhlet extraction for determination of Pcd/f, dioxin-like and indicator pcb in feeding stuffs", *Org. Comp.*, **66**, pp.157-161.
- [16] M.D.L.D. Castro, F.P. Capote, (2012), "Soxhlet extraction versus accelerated solvent extraction", *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, **2**, pp.83-103, DOI: 10.1016/b978-0-12-381373-2.00038-7.
- [17] B.E. Richter, B.A. Jones, J.L. Ezzell, et al. (1996), "Accelerated solvent extraction: A technique for sample", *Anal. Chem.*, **68(6)**, pp.1033-1039.
- [18] A.D. Kinross, K.J. Hageman, W.J. Doucette, et al. (2020), "Comparison of accelerated solvent extraction (ASE) and energised dispersive guided extraction (EDGE) for the analysis of pesticides in leaves", *J. of Chro. A*, **1627**, DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461414.
- [19] C. Bandh, E. Björklund, L. Mathiasson, et al. (2000), "Comparison of accelerated solvent extraction and Soxhlet extraction for the determination of PCBs in Baltic sea sediments", *Envi. Sci. & Tech.*, **34(23)**, pp.4995-5000, DOI:10.1021/es991064g.
- [20] W. Wang, B. Meng, X. Lu, et al. (2007), "Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques", *Anal. Chimi. Acta*, **602(2)**, pp.211-222, DOI: 10.1016/j.aca.2007.09.023.
- [21] K. Saito, M. Takekuma, M. Ogawa, et al. (2003), "Extraction and cleanup methods of dioxins in house dust from two cities in Japan using accelerated solvent extraction and a disposable multi-layer silica-gel cartridge", *Chemosphere*, **53(2)**, pp.137-142, DOI: 10.1016/S0045-6535(03)00305-9.
- [22] Y.M. Nabil (2012), "Method development for rapid analysis of dioxin in some food and feed using freeze drying and accelerated solvent extraction techniques", *J. of Pla. Prot. and Path.*, **3(6)**, pp.547-561, DOI: 10.21608/jppp.2012.83795.
- [23] Association of Official Analytical Chemists (2012), *Guidelines For Standard Method Performance Requirements*, AOAC, International Rockville, MD, USA, <https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/appf.pdf>, accessed 5 May 2024.