

Xác định một số hợp chất dioxin/furan trong trầm tích tại làng nghề đúc đồng Đại Bái, Bắc Ninh

Bùi Quang Minh¹, Bùi Thị Quỳnh¹, Nguyễn Xuân Hưng^{1,2}, Lê Văn Nhân^{1,2*}, Nguyễn Hoàng Khánh¹, Trần Hà Minh Đức¹

¹Trung 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, Hà Nội, Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 7/2/2025; ngày chuyển phản biện 10/2/2025; ngày nhận phản biện 20/2/2025; ngày chấp nhận đăng 26/2/2025

Tóm tắt:

Nghiên cứu này nhằm mục đích xác định một số hợp chất dioxin trong các mẫu trầm tích thu thập tại kênh dẫn nước thải và ao chứa nước thải của làng nghề đúc đồng Đại Bái (xã Gia Bình, tỉnh Bắc Ninh). Các hợp chất dioxin/furan được chiết xuất và phân tích bằng thiết bị sắc ký khí HRGC/HRMS (Thermo, Mỹ) kết hợp với hệ thống phổ khối có độ phân giải cao DFS Thermo Trace 1310 (Thermo, Mỹ). Kết quả nghiên cứu cho thấy, tổng nồng độ của dioxin/furan trong các mẫu trầm tích dao động từ 8,340 đến 98,600 ng/kg d.w (trung bình 41,290 ng/kg d.w) với nồng độ độc tương đương với 0,319 đến 6,990 ng TEQ/kg d.w (trung bình 2,390 ng TEQ/kg d.w), không vượt quá ngưỡng quy định trong Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng trầm tích (QCVN 43:2017/BTNMT). Tuy nhiên, dioxin/furan là các hợp chất hữu cơ khó phân hủy và có khả năng tích lũy sinh học trong môi trường, ảnh hưởng đến sự sinh trưởng, phát triển của các loài động thực vật ở các khu vực xung quanh và tiềm ẩn nguy cơ ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Do đó, các cơ quan chức năng cần ban hành các chế tài và biện pháp hợp lý để giám sát và quản lý hoạt động của làng nghề đúc đồng, nhằm giảm thiểu phát thải và phát sinh các độc chất dioxin/furan có thể gây ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường sinh thái và sức khỏe con người.

Từ khóa: chất độc dioxin, dioxin/furan, đúc đồng.

Chỉ số phân loại: 1.5, 2.4, 2.7

Identification of dioxin/furan compounds in sediments collected from the Dai Bai bronze casting village, Bac Ninh province

Quang Minh Bui¹, Thi Quynh Bui¹, Xuan Hung Nguyen^{1,2}, Van Nhan Le^{1,2*}, Hoang Khanh Nguyen¹, Ha Minh Duc Tran¹

¹Centre for High Technology Research and Development, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

²Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

Received 7 February 2025; revised 20 February 2025; accepted 26 February 2025

Abstract:

This study aims to determine several dioxin compounds in sediment samples collected from the wastewater channel and wastewater pond of the Dai Bai bronze casting village (Gia Binh commune, Bac Ninh province). Dioxin/furan compounds were extracted and analysed using high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS, Thermo, USA) combined with a DFS Thermo Trace 1310 high-resolution mass spectrometer (Thermo, USA). The total concentrations of dioxin/furan in sediment samples ranged from 8.340 to 98.600 ng/kg d.w (mean: 41.290 ng/kg d.w), with the toxic equivalent (TEQ) concentrations ranging from 0.319 to 6.990 ng TEQ/kg d.w (mean: 2.39 ng TEQ/kg d.w), which did not exceed the thresholds specified in the National Technical Regulation on Sediment Quality (QCVN 43:2017/BTNMT). However, dioxin/furan are persistent organic compounds capable of bioaccumulation in the environment, affecting the growth and development of flora and fauna in surrounding areas and posing potential risks to human health. Therefore, the relevant authorities need to issue appropriate sanctions and measures to monitor and manage the activities of bronze casting villages, thereby minimising emissions and the generation of dioxin/furan compounds that may adversely affect the ecological environment and human health.

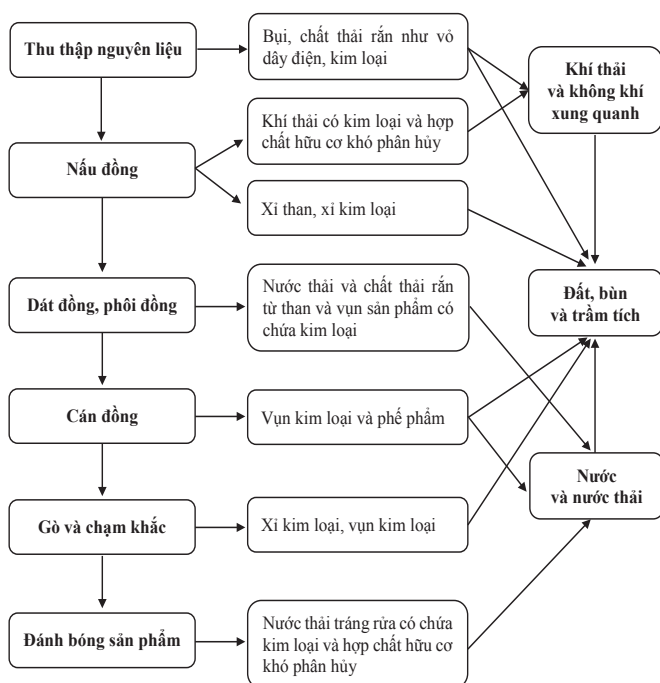
Keywords: bronze casting, dioxin/furan, dioxin toxicity.

Classification numbers: 1.5, 2.4, 2.7

*Tác giả liên hệ: levannhan.na@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Làng Đại Bái (xã Gia Bình, tỉnh Bắc Ninh) nổi tiếng với nghề đúc đồng thủ công truyền thống. Hoạt động sản xuất của làng nghề đã phát triển và mở rộng quy mô với hơn 1.700 hộ làm nghề, tiêu thụ khoảng 200 tấn đồng mỗi năm. Quy trình đúc đồng gồm các công đoạn chính như: nấu chảy phế liệu đồng, đúc sản phẩm, gia công cơ khí và xử lý chất thải. Trong đó, các công đoạn nấu chảy phế liệu đồng (đặc biệt khi nguyên liệu chứa tạp chất hữu cơ như nhựa, dầu mỡ), quá trình đốt lò không kiểm soát nhiệt độ, và xử lý tro xỉ được xác định là nguồn phát thải dioxin/furan tiềm ẩn ra môi trường (hình 1). Các chất ô nhiễm này tích tụ trong đất, nước và không khí, làm gia tăng nguy cơ ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe cộng đồng.



Hình 1. Quy trình đúc đồng tại làng nghề đúc đồng Đại Bái, tỉnh Bắc Ninh.

Dioxin là tên gọi chung của nhóm hóa chất độc hại bao gồm polychlorinated dibenzo-p-dioxin (PCDD) và polychlorinated dibenzofuran (PCDF), là độc chất hình thành không chủ định do quá trình đốt cháy các hợp chất hữu cơ có chứa clo ở nhiệt độ từ 250 đến 450°C, được lưu chuyển từ các lò đốt thải ra môi trường gây ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy, tồn lưu lâu dài trong môi trường, có khả năng tích lũy trong cơ thể sinh vật. Nhóm chất này

bao gồm hàng trăm hợp chất khác nhau, trong đó chỉ có một số hợp chất nhất định là độc hại, đặc biệt là những hợp chất có nguyên tử clo nằm ở các vị trí cụ thể nhất định [1].

Các môi trường trầm tích như ao, hồ và các lưu vực là nơi lưu trữ tự nhiên các chất ô nhiễm dioxin, chủ yếu tồn tại ở dạng liên kết với thành phần hữu cơ trong trầm tích, nguồn gốc chủ yếu từ hoạt động sản xuất của con người. Các hợp chất có thể tích tụ trong trầm tích theo thời gian, sau đó xâm nhập vào chuỗi thức ăn gây ảnh hưởng đến con người và hệ sinh thái [2-4]. Mặc dù không phải là hợp chất tự nhiên, dioxin được tìm thấy ở nhiều nơi trên thế giới. Ở các quốc gia có sự phát triển công nghiệp lâu đời, như châu Âu và Mỹ, các nghiên cứu cũng chỉ ra sự hiện diện của dioxin gây ô nhiễm trầm tích trong các con sông. Tại Đức, dioxin được tìm thấy trong trầm tích sông Elbe do chất thải từ nhà máy sản xuất Mangan ở thượng nguồn [5]. Ở Việt Nam, một số hợp chất dioxin được phát hiện trong trầm tích ở một số khu vực ven biển huyện Cần Giờ thuộc TP. Hồ Chí Minh (trước sáp nhập), một số ao hồ tại Hà Nội và TP. Huế [6]. Tuy nhiên, các nghiên cứu về dioxin tại Việt Nam vẫn còn nhiều hạn chế, chủ yếu tập trung vào các khu vực ô nhiễm nghiêm trọng là các điểm nóng chất độc màu da cam hình thành trong chiến tranh [7, 8], chưa có nhiều nghiên cứu về sự xuất hiện của dioxin từ hoạt động của làng nghề truyền thống.

Xuất phát từ thực tế trên, nghiên cứu này được thực hiện nhằm làm rõ thực trạng phát sinh và ô nhiễm các hợp chất dioxin trong môi trường liên quan đến hoạt động của làng nghề đúc đồng Đại Bái, huyện Gia Bình, tỉnh Bắc Ninh. Kết quả nghiên cứu là cơ sở để các cơ quan chức năng xem xét để ban hành các chế tài và biện pháp giám sát, quản lý hoạt động của làng nghề đúc đồng Đại Bái nói riêng và các làng nghề tái chế kim loại nói chung trên cả nước nhằm giảm thiểu phát thải các hợp chất dioxin/furan gây ảnh hưởng môi trường sinh thái và sức khỏe con người.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

2.1.1. Hóa chất

Acid hydrochloric (37%), toluen từ công ty Merck Inc. (Massachusetts, Mỹ). Bộ chất chuẩn theo phương pháp 1613B-US EPA do hãng Cerilliant Corporation Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (Mỹ) sản xuất. Bộ

dung dịch dựng đường chuẩn (1613_CS1÷1613_CS5; nồng độ: 0,5-2000 pg/μl). Dung dịch kiểm tra đường chuẩn (1613_CS3; nồng độ: 10-100 pg/μl). Dung dịch chuẩn chuẩn bị cho các mẫu thêm chuẩn (gồm 17 chất chuẩn của các hợp chất PCDD và PCDF, ký hiệu 1613_NS, mã sản phẩm EDF-9999, nồng độ: 400-4000 pg/μl). Dung dịch chuẩn đồng vị đánh dấu (ký hiệu 1613_LbS, mã sản phẩm EDF-8999, nồng độ: 100-200 pg/μl). Dung dịch chuẩn làm sạch (ký hiệu 1613_CS1, nồng độ 0,8 pg/μl). Dung dịch chuẩn xác định hiệu suất thu hồi (ký hiệu 1613_RS, mã sản phẩm EDF-7999, nồng độ 200 pg/μl).

Dung dịch chuẩn đơn của các hợp chất gồm: 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD), 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran (2,3,7,8-TCDF), 1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxin (1,2,3,7,8-PeCDD), 2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofuran (2,3,4,7,8-PeCDF), 1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin (1,2,3,6,7,8-HxCDD), 1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo p-dioxin (1,2,3,7,8,9-HxCDD), 1,2,3,4,6,7-Hexachlorodibenzofuran (1,2,3,4,6,7-HxCDF), 1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran (1,2,3,6,7,8-HxCDF), 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxin (1,2,3,4,6,7,8-HpCDD), 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran (1,2,3,4,6,7,8-HpCDF), Octachlorodibenzo-p-dioxin (OCDD) và Octachlorodibenzofuran (OCDF) được sử dụng với nồng độ 25 ng/ml. Từ dung dịch chuẩn gốc, tiến hành pha loãng thành các dung dịch chuẩn làm việc tương ứng với loại chất chuẩn bằng dung môi nonane.

2.1.2. Dụng cụ và thiết bị

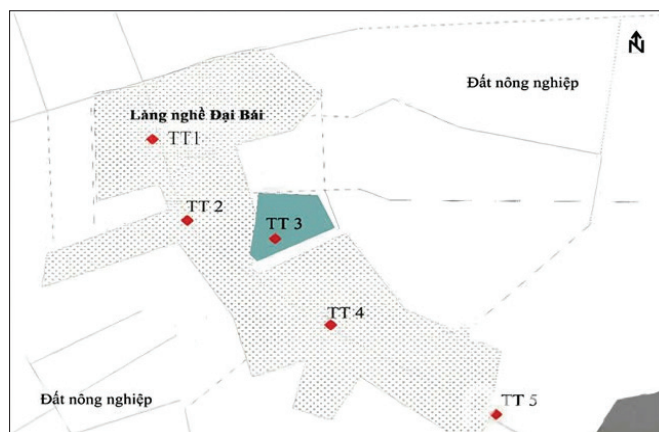
Thiết bị sắc ký khí (HRGC/HRMS, Thermo, Mỹ) ghép nối với hệ thống phổ khối phân giải cao DFS Thermo Trace 1310 (Thermo, Mỹ) của Phòng Thí nghiệm trọng điểm nghiên cứu về Dioxin - Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam được sử dụng để phân tích các hợp chất dioxin/furan trong các mẫu trầm tích. Thiết bị có độ phân giải phổ khối tối đa lên đến 70,000; nguồn ion hóa có thể chạy 02 chế độ electron hóa (EI) và ion hóa hóa học (CI); độ chính xác khối thấp nhất 2 ppm; Cột tách sử dụng là cột TG - Dioxin (Thermo Scientific, Mỹ) với các thông số: chiều dài cột 60 m; đường kính trong 0,25 mm, chiều dài lớp phim pha tĩnh 0,25 μm.

Thiết bị chiết gia tốc dung môi Thermo ASE 350 sản xuất bởi hãng Thermo, (Mỹ). Thiết bị chiết mẫu tự động có thể chiết mẫu trong điều kiện nhiệt độ tối đa 200°C;

áp suất tối đa 1500 psi. Cân phân tích Ohaus (Mỹ), chính xác đến 0,0001 g. Thiết bị cô quay chân không Buchi R-300. Màng lọc cellulose cho cell chiết của thiết bị ASE. Cột thủy tinh làm sạch mẫu.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp lấy mẫu



Hình 2. Các vị trí thu thập mẫu trầm tích tại làng đúc đồng Đại Bái.

Mẫu trầm tích tại kênh dẫn nước thải (TT1, TT2 và TT5) và ao chứa nước thải (TT 3, TT4) của làng nghề đúc đồng Đại Bái được thu thập bằng gầu lấy mẫu Ekman theo quy trình lấy mẫu trầm tích bùn đáy ban hành ở TCVN 6663-13:2015 [9]. Thực hiện thả thanh trượt để đóng miệng gầu đồng thời lấy và giữ mẫu trầm tích trong gầu, kéo gầu lên và chuyển mẫu vào xô, loại bỏ phần nước và rác thải, sau đó chuyển mẫu vào lọ thủy tinh tối màu, ghi tên mẫu, loại mẫu, địa điểm và thời gian lên nhãn túi rồi niêm phong, bảo quản và chuyển về phòng thí nghiệm. Tại mỗi địa điểm thu thập 10 mẫu trầm tích, trộn đều các mẫu lại với nhau để tạo thành một mẫu tổng hợp đại diện cho địa điểm đó, sau đó lấy 3 mẫu đại diện để phân tích. Các vị trí thu thập mẫu được mô tả ở hình 2 và bảng 1.

Bảng 1. Ký hiệu, tên mẫu, tọa độ vị trí lấy mẫu trầm tích tại làng đúc đồng Đại Bái.

Ký hiệu	Tên mẫu	Tọa độ vị trí lấy mẫu	Vị trí lấy mẫu
TT 1	Trầm tích 1	21,0487200 N; 106,1422310 E	Trầm tích đầu kênh
TT 2	Trầm tích 2	21,0449590 N; 106,1436810 E	Trầm tích giữa kênh
TT 3	Trầm tích 3	21,0428460 N; 106,1464900 E	Trầm tích ao 1
TT 4	Trầm tích 4	21,0431570 N; 106, 1464900 E	Trầm tích ao 2
TT 5	Trầm tích 5	21,0372320 N; 106, 1545800 E	Trầm tích cuối kênh

2.2.2. Phương pháp xử lý mẫu

Chiết mẫu bằng phương pháp chiết gia tốc dung môi (ASE): Trộn đều mẫu với chất chuẩn ^{13}C -PCDD và ^{13}C -PCDF, đất chiết, cho mẫu vào ống chiết của thiết bị chiết. Sử dụng dung môi chiết là toluen dùng cho HPLC, nhiệt độ chiết là 130°C , thời gian gia nhiệt là 7 phút, 2 chu kỳ, thời gian khí đi qua ống chiết là 100 giây, khí mang sử dụng là khí nitơ có độ tinh khiết $>99,999\%$, chế độ chiết chuẩn trên thiết bị Thermo Scientific Dionex ASE 350 Accelerated Solvent Extractor.

Làm sạch dịch chiết và làm giàu mẫu: Dịch chiết chứa nhiều tạp chất ảnh hưởng đến quá trình phân tích, do đó, dung dịch sau khi chiết được lọc qua cột silica gel đa lớp và cột than hoạt tính để loại bỏ các chất bẩn và các chất không cần phân tích. Sử dụng khí nitơ để loại bỏ dung môi, giảm thể tích mẫu và tăng nồng độ các hợp chất PCDD và PCDF trong dịch chiết. Thêm dung dịch nonane để hòa tan cặn và chuyển mẫu vào insert vial, tiến hành phân tích trên thiết bị sắc ký khối phổ phân giải cao HRGC/HRMS DFS.

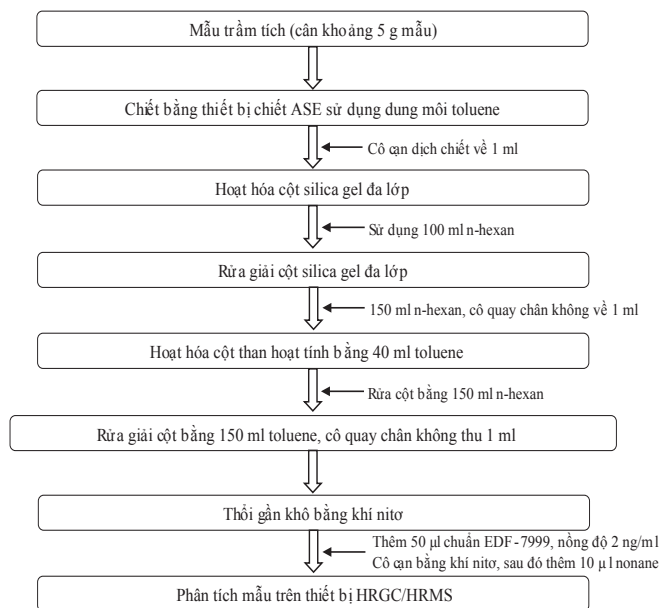
2.2.3. Dựng đường chuẩn

Đường chuẩn của các hợp chất PCDD và PCDF được xây dựng từ các bộ dung dịch chất chuẩn CS1, CS2, CS3, CS4 và CS5. Phần mềm Targetquant 3.0 được sử dụng để xây dựng mối liên hệ giữa nồng độ, diện tích sắc đồ của các hợp chất PCDD và PCDF, chất nội chuẩn. Các dung dịch chuẩn có nồng độ từ 0,05 đến 20 ng/ml đối với nhóm Tetra-CDD và Tetra-CDF; 0,25 đến 10 ng/ml với nhóm Penta-D/Fs; Hexa-D/Fs; Hepta-D/Fs và 0,5 đến 200 ng/ml với nhóm Octa-D/Fs được lần lượt phân tích trên thiết bị HRGC/HRMS DFS [10].

2.2.4. Phân tích mẫu thiết bị sắc ký khí ghép nối phổ khối phân giải cao HRGC/HRMS DFS

Dựng đường chuẩn của 17 đồng phân có hệ số độc dioxin/furans bằng cách sử dụng kết quả phân tích các điểm chuẩn MCS1-MCS5 theo phương pháp US EPA 1613b từ Hãng Cambridge Isotope (Mỹ). Các mẫu sau khi chiết và làm sạch được phân tích bằng thiết bị HRGC/HRMS DFS sử dụng cột sắc ký TG-Dioxin có độ dài 60 m, đường kính trong 0,25 mm, độ dày pha tĩnh 0,25 μm , được sử dụng để tách đồng phân, kết hợp với phổ khối phân giải cao (HRMS) có độ phân giải ít nhất là 10.000 và nhiệt độ nguồn là 250°C , nhiệt độ cổng bơm mẫu 290°C , chế độ không chia dòng, khí mang sử dụng helium với tốc độ dòng 1,2 ml/phút, chế độ ion hóa là EI^+ để phát hiện định

tính và định lượng 17 đồng vị 2,3,7,8-PCDD và 2,3,7,8-PCDF được thay thế dioxin bằng phương pháp pha loãng đồng vị (15 đồng vị) và phương pháp nội chuẩn (1,2,3,7,8,9-HxCDD và OCDF) theo phương pháp US EPA 1613b. Tất cả các đồng phân không thay thế 2,3,7,8 được phân tích định lượng bằng đường chuẩn của các đồng phân có cùng số nguyên tử clo được mô tả bằng phương pháp US EPA 1613b và Fishman [11]. Dung dịch đồng vị rửa giải hiệu suất đầu tiên, cuối cùng và cột (Phòng thí nghiệm Isotope Cambridge, Mỹ) của các nhóm có cùng số nguyên tử clo được trộn bên trong và dán nhãn dung dịch chuẩn US EPA 1613B để phân tích trên thiết bị HRGC/HRMS. Tất cả các đồng phân phải có thời gian lưu giữa các đồng phân rửa giải đầu tiên và cuối cùng. Giá trị trung bình của các hệ số đáp ứng của hiệu suất cột đầu tiên và cột cuối cùng được sử dụng cho các đồng vị khác.



Hình 3. Sơ đồ quy trình phân tích các hợp chất polychlorinated dibenzo-p-dioxin và polychlorinated dibenzofuran trên thiết bị HRGC/HRMS [12].

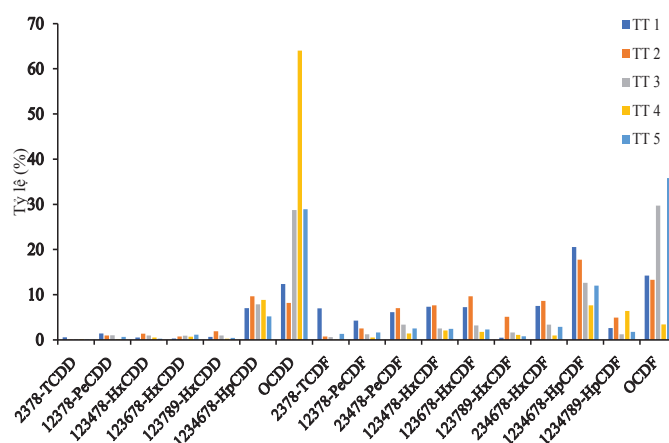
3. Kết quả và bàn luận

Trong quá trình nấu chảy đồng, sự có mặt của tạp chất, xúc tác của kim loại, clo là điều kiện hình thành dioxin/furan. Dioxin/furan được hình thành và phát thải qua khí thải và tro thải, sau đó phát thải ra môi trường, rồi theo không khí, nước và các hiện tượng thời tiết như mưa gió, các dòng chảy, theo các hạt sương lắng đọng xuống bề mặt đất hoặc các lưu vực [13-15]. Trong môi trường nước, dioxin rất ít tan, hấp phụ trên bề mặt các hạt lơ lửng, theo thời gian lắng đọng xuống trầm tích đáy.

Bảng 2. Hàm lượng các hợp chất polychlorinated dibenzo-p-dioxin và polychlorinated dibenzofuran trong mẫu trầm tích thu thập tại làng nghề đúc đồng Đại Bái.

TT	Tên chất - ký hiệu mẫu	TT 1	TT 2	TT 3	TT 4	TT 5	Trung bình
		(ng/kg d.w)					
1	2,3,7,8-TCDD	0,251	0,049	0,011	0,033	0,027	0,074
2	1,2,3,7,8-PeCDD	0,632	0,954	0,083	0,021	0,226	0,383
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,227	1,330	0,079	0,099	0,088	0,365
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,126	0,736	0,078	0,130	0,414	0,297
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,292	1,870	0,079	0,048	0,155	0,488
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3,130	9,490	0,655	1,680	1,860	3,360
7	OCDD	5,510	8,070	2,400	12,200	10,400	7,716
8	2,3,7,8-TCDF	3,110	0,721	0,052	0,017	0,464	0,872
9	1,2,3,7,8-PeCDF	1,890	2,480	0,103	0,100	0,580	1,030
10	2,3,4,7,8-PeCDF	2,730	6,900	0,281	0,271	0,895	2,220
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	3,280	7,530	0,210	0,391	0,870	2,460
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	3,230	9,490	0,267	0,337	0,826	2,830
13	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,203	5,020	0,136	0,211	0,279	1,170
14	1,2,3,7,8,9-HxCDF	3,360	8,510	0,280	0,184	1,040	2,670
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	9,170	17,500	1,050	1,460	4,290	6,690
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,160	4,840	0,101	1,220	0,627	1,590
17	OCDF	6,350	13,100	2,480	0,647	12,800	7,090
Tổng PCDD		10,200	22,500	3,380	14,200	13,100	12,680
Tổng PCDF		34,500	76,100	4,960	4,830	22,700	28,620
Tổng Dioxin/Furan		44,700	98,600	8,340	19,000	35,800	41,290
Tổng TEQ		3,280	6,990	0,319	0,328	1,030	2,390

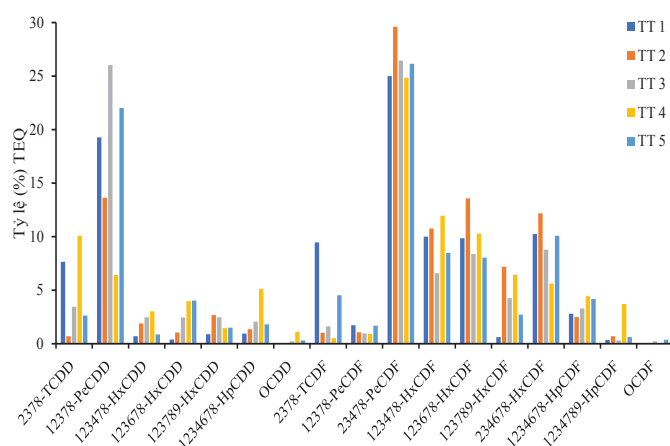
Kết quả phân tích các hợp chất PCDD và PCDF trong mẫu trầm tích tại làng đúc đồng Đại Bái thể hiện trên bảng 2. Nồng độ các hợp chất PCDD và PCDF nằm trong khoảng 8,340-98,600 ng/kg d.w, trung bình 41,290 ng/kg d.w. Mẫu trầm tích TT 2 thu thập trên vị trí giữa kênh dẫn nước giữa làng có hàm lượng các hợp chất PCDD và PCDF cao nhất (98,600 ng/kg d.w). Mẫu TT 3 lấy trên ao số 1 thấp nhất (8,340 ng/kg d.w). Nhìn chung tổng dioxin/furan các nồng độ mẫu trầm tích TT 1; TT 2 và TT 5 được thu thập trên kênh (kết quả lần lượt là 44,700 ng/kg d.w; 98,600 và 35,800 ng/kg d.w) cao hơn mẫu trầm tích TT 3 và TT 4 được thu thập tại ao trong làng (8,340 và 19,000 ng/kg d.w). Đây có thể do nước thải từ hoạt động tái chế và đúc đồng từ các cơ sở sản xuất xả thải trực tiếp ra các con kênh dẫn nước thải, khiến cho phần lớn các hợp chất dioxin/furan được tích tụ tại đây, còn một phần theo dòng nước thu gom về các ao chứa nước thải.



Hình 4. Tỷ lệ phần trăm các hợp chất polychlorinated dibenzo-p-dioxin và polychlorinated dibenzofuran trong mẫu trầm tích thu thập tại làng đúc đồng Đại Bái.

Hình 4 thể hiện thành phần của 17 hợp chất độc của các hợp chất PCDD và PCDF trong mẫu trầm tích thu thập tại làng nghề đúc đồng Đại Bái. Nhìn chung, 3 hợp chất OCDD, OCDF và 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF đóng góp nhiều nhất vào tổng hàm lượng dioxin/furan. Về đóng góp của từng nhóm với tổng số các hợp chất PCDD và PCDF, 4/5 mẫu trầm tích trên kênh và ao số 1 (TT 3) đều có tỷ lệ PCDD thấp hơn tỷ lệ của PCDF (tỷ lệ các hợp chất PCDD và PCDF < 1), ngoại trừ mẫu TT 4 lấy tại ao giữa làng có tỷ lệ đóng góp của PCDF thấp hơn PCDD (tỷ lệ PCDD/PCDF = 2,9). Tỷ lệ PCDD/PCDF nhỏ hơn 1 là đặc trưng của nguồn dioxin được hình thành từ quá trình đốt, cơ chế De novo là cơ chế hình thành chủ đạo [16-18]. Mẫu trầm tích TT 4 lấy trên ao chứa nước thải có tỷ lệ PCDD/PCDF > 1, cùng với tỷ lệ đồng phân OCDD đóng góp vào tổng nồng độ rất cao (64%), đặc điểm này xuất hiện trong thành phần dioxin trong trầm tích có nguồn gốc từ sự lắng đọng từ không khí xuống trầm tích [13, 19, 20].

Giá trị tổng độ độc tương đương (TEQ) của các hợp chất PCDD và PCDF trong các mẫu trầm tích thu thập ở kênh và ao nước thải tại làng nghề đúc đồng Đại Bái dao động trong khoảng từ 0,319 ng TEQ/kg d.w đến 6,990 ng TEQ/kg d.w. Kết quả này thấp hơn nhiều so với tổng hàm lượng dioxin trong các mẫu trầm tích thu thập xung quanh khu vực sân bay Biên Hòa, tỉnh Đồng Nai (4,010-1.729,780 ng TEQ/kg d.w.) [21], và nằm trong giới hạn cho phép của QCVN 43:2017/BTNMT về chất lượng trầm tích (21,500 ng TEQ/kg d.w) [22].



Hình 5. Tỷ lệ (%) giá trị tổng độ độc tương đương các đồng vị polychlorinated dibenzo-p-dioxin và polychlorinated dibenzofuran trong các mẫu trầm tích thu thập tại làng nghề đúc đồng Đại Bái.

Sự đóng góp của các hợp chất dioxin/furan trong tổng hàm lượng độc tương của các hợp chất PCDD và PCDF trong các mẫu trầm tích thu thập tại làng nghề Đại Bái được thể hiện trong hình 5. Trong đó, 2,3,4,7,8-PeCDF và 1,2,3,7,8-PeCDD là 02 hợp chất đóng góp nhiều nhất vào tổng hàm lượng độc tương của dioxin trong mẫu trầm tích (tương ứng 25-29,6% và 6,0-26,0%). Tiếp đến là đóng góp của đồng vị nhóm hexafuran. Các hợp chất thế 7 và 8 nguyên tử clo đóng góp không đáng kể vào TEQ do hệ số độc thấp mặc dù nồng độ khối lớn. Hợp chất độc nhất 2,3,7,8-TCDD đóng góp tỷ lệ nhỏ (0,7-10,0%) vào trong tổng TEQ của dioxin/furan trong các mẫu trầm tích tại đây.

Kết quả nghiên cứu này tương tự với sự đóng góp của các hợp chất 2,3,4,7,8-PeCDF (chiếm 27,0%) trong giá trị TEQ của các hợp chất dioxin/furan phát hiện được trong chất thải của làng nghề tái chế nhôm ở Việt Nam và các quốc gia trên thế giới [13, 23-25]. Điều này cho thấy, hoạt động sản xuất của các làng nghề tái chế kim loại nói chung và làng nghề đúc đồng Đại Bái nói riêng đã làm phát thải vào môi trường các hợp chất dioxin/furan, tiềm ẩn các nguy cơ ảnh hưởng đến môi trường sinh thái và các rủi ro sức khỏe liên quan đến con người. Kết quả nghiên cứu này có thể là căn cứ sơ khai để phát triển các nghiên cứu khác tại các làng nghề tái chế kim loại nói chung và tái chế đồng nói riêng ở các địa điểm, địa phương khác trên cả nước, từ đó có bộ dữ liệu tổng thể về sự phát thải của các hợp chất dioxin/furan ra môi trường. Đây cũng là cơ sở để các cơ quan chức năng ban hành các chế tài giám sát và quản lý hoạt động tái chế, sản xuất của làng nghề tái chế kim loại trên cả nước, nhằm giảm thiểu tác động đến môi trường và các rủi ro liên quan đến sức khỏe con người.

4. Kết luận

Nghiên cứu này bước đầu đã xác định được 17 hợp chất dioxin/furans có trong các mẫu trầm tích thu thập tại làng đúc đồng Đại Bái, Gia Bình, tỉnh Bắc Ninh. Hàm lượng trung bình của các hợp chất dioxin/furans trong các mẫu trầm tích dao động trong khoảng 0,074-7,716 (ng/kg d.w). Các mẫu trầm tích có tổng TEQ từ 0,319 đến 6,990 ng TEQ/kg d.w, nhỏ hơn so với Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng trầm tích QCVN 43:2017/BTNMT giới hạn cho phép đối với dioxin trong trầm tích nước ngọt (21,500 ng TEQ/kg d.w). Tuy nhiên, hoạt động sản xuất của làng nghề đúc đồng Đại Bái đã làm phát thải ra môi trường các hợp chất dioxin/furan, tiềm ẩn các nguy cơ ảnh hưởng đến môi trường sinh thái và sức khỏe con người. Việc phát triển, mở rộng quy mô và phạm vi nghiên cứu, đánh giá về mức độ phát thải các hợp chất dioxin/furan từ các làng nghề tái chế kim loại giúp cơ quan chức năng có cơ sở ban hành các chế tài và biện pháp để giám sát, quản lý các làng nghề tái chế trên cả nước một cách hiệu quả, giảm thiểu ô nhiễm môi trường và các rủi ro liên quan đến đời sống con người.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ từ nguồn kinh phí thực hiện của nhiệm vụ khoa học và công nghệ cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam: “Đánh giá nguy cơ ô nhiễm Dioxin phát thải vào môi trường từ một số hoạt động làng nghề truyền thống”, mã số TĐDIOX.01/22-24.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Fiedler (1996), “Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment”, *Chemosphere*, **32**(1), pp.55-64, DOI: 10.1016/0045-6535(95)00228-6.
- [2] H.T. Duong, K. Kadokami, S. Pan, et al. (2014), “Screening and analysis of 940 organic micro-pollutants in river sediments in Vietnam using an automated identification and quantification database system for GC-MS”, *Chemosphere*, **107**, pp.462-472, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.01.064.
- [3] L. Ma, C. Han (2019), “Water quality ecological risk assessment with sedimentological approach”, *Water Quality-Science, Assessments and Policy*, pp.1-6, DOI: 10.5772/intechopen.88594.
- [4] N. Tateishi, Y. Takagi, S. Oshima, et al. (2013), “The rapid analysis for dioxin derived from agent orange in soil~II analytical method with flow immunosensor”, *Organohalogen Compounds*, **75**, pp.347-350.
- [5] R. Götz, M. Bergemann, B. Stachel, et al. (2017), “Dioxin in the river Elbe”, *Chemosphere*, **183**, pp. 229-241, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.05.090.

- [6] M. Kishida, K. Imamura, N. Takenaka, et al. (2010), "Characteristics of the abundance of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediment samples from selected Asian regions in Can Gio, Southern Vietnam and Osaka, Japan", *Chemosphere*, **78**(2), pp.127-133, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.10.003.
- [7] N.T. Tuan, H.A. Le, B.D. Linh, et al. (2024), "Unveiling respiratory health risks: PCDD/Fs adhering to particulate matter (PM10 and PM2.5) in Bien Hoa City, Dong Nai, Vietnam", *Environmental Advances*, **17**, DOI: 10.1016/j.envadv.2024.100560.
- [8] K.S. Trinh (2024), "Temporal, spatial, and seasonal variations in airborne PCDD/F and dl-PCB concentrations around Bien Hoa hot spot, Vietnam, and health risk assessments", *Chemosphere*, **364**, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.143238.
- [9] Ministry of Natural Resources and Environment (2015), *TCVN 6663-13:2015 (ISO 5667-13:2011) - Water Quality - Sampling - Part 13: Guidelines for Sludge Sampling*, <https://caselaw.vn/van-ban-phap-luat/249197-tieu-chuan-quoc-gia-tcvn-6663-13-2015-iso-5667-13-2011-ve-chat-luong-nuoc-lay-mau-phan-13-huong-dan-lay-mau-bun-nam-2015>, accessed 13 June 2025 (in Vietnamese).
- [10] Association of Official Analytical Chemists International (2012), *Guidelines for Standard Method Performance Requirements, AOAC*, https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/app_f.pdf, accessed 13 June 2025.
- [11] United States Environmental Protection Agency (2024), *Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-P-Dioxin (TCDD) and Related Compounds: National Academy Sciences (External Review Draft)*, <https://cfpub.epa.gov/ncea/dioxin/recordisplay.cfm?deid=55265>, accessed 13 June 2025.
- [12] H.X. Nguyen, X.T. Nguyen, H.T.H. Mai, et al. (2024), "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.
- [13] M. Khairy, K. Mohammed, R. Lohmann (2016), "Changing sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in sediments and ecological risk for nekton in the lower Passaic River and Newark Bay, New Jersey, USA", *Environmental Toxicology and Chemistry*, **35**(3), pp.550-562, DOI: 10.1002/etc.3223.
- [14] M.M. Trinh, M.B. Chang (2018a), "Review on occurrence and behavior of PCDD/Fs and dl-PCBs in atmosphere of East Asia", *Atmospheric Environment*, **180**, pp.23-36, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2018.02.037.
- [15] M.M. Trinh, C.L. Tsai, T.T. Hien, et al. (2018b), "Atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around Hochiminh City", *Chemosphere*, **202**, pp.246-254, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.087.
- [16] E.R. Altwicker (1996), "Relative rates of formation of polychlorinated dioxins and furans from precursor and de novo reactions", *Chemosphere*, **33**(10), pp.1897-1904, DOI: 10.1016/0045-6535(96)00312-8.
- [17] A. Buekens, L. Stieglitz, K. Hell, et al. (2001), "Dioxins from thermal and metallurgical processes: Recent studies for the iron and steel industry", *Chemosphere*, **42**(5-7), pp.729-735, DOI: 10.1016/S0045-6535(00)00247-2.
- [18] J. Wei, H. Li, J. Liu, et al. (2022), "National and provincial dioxin emissions from municipal solid waste incineration in China", *Science of The Total Environment*, **851**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.158128.
- [19] O. Correa, L. Raun, H. Rifai, et al. (2006), "Depositional flux of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in an urban setting", *Chemosphere*, **64**(9), pp.1550-1561, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.11.020.
- [20] R. Lohmann, K.C. Jones (1998), "Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes", *Science of The Total Environment*, **219**(1), pp.53-81, DOI: 10.1016/S0048-9697(98)00237-x.
- [21] United States Agency for International Development (2016), *Environmental Assessment Report on Dioxin Pollution at Bien Hoa Airport* (in Vietnamese).
- [22] Ministry of Natural Resources and Environment (2017), *QCVN 43:2017/BTNMT - National Technical Regulation on Sediment Quality*, <http://moitruong.vioit.org.vn/PublicFile/2021/10/18/QCVN%2043-2017-BTNMT.pdf>, accessed 13 June 2025 (in Vietnamese).
- [23] K. Wang, H. Tian, S. Hua, et al. (2016), "A comprehensive emission inventory of multiple air pollutants from iron and steel industry in China: Temporal trends and spatial variation characteristics", *Science of the Total Environment*, **559**, pp.7-14, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.125.
- [24] W.S. Hinton, A.M. Lane (1991), "Characteristics of municipal solid waste incinerator fly ash promoting the formation of polychlorinated dioxins", *Chemosphere*, **22**(5-6), pp.473-483, DOI: 10.1016/0045-6535(91)90059-M.
- [25] M. Zhan, S.X. Xu, P.T. Cai, et al. (2019), "Parameters affecting the formation mechanisms of dioxins in the steel manufacture process", *Chemosphere*, **222**, pp.250-257, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.126.