

NGHIÊN CỨU CÁC HỢP CHẤT DIOXIN TRONG MẪU TRO THU THẬP TẠI LÀNG TÁI CHẾ NHÔM MÃN XÁ, TỈNH BẮC NINH

Đến tòa soạn: 03-01-2025

Bui Quang Minh¹, Bui Thi Quynh¹, Nguyen Xuan Hung¹, Le Van Nhan^{1*}, Nguyen Hoang Khanh¹,
Tran Ha Minh Duc¹

¹ Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

* Email: levannhan.na@gmail.com

SUMMARY

RESEARCH ON DIOXIN COMPOUNDS IN ASH SAMPLES COLLECTED AT MAN XA ALUMINUM RECYCLING VILLAGE, BAC NINH PROVINCE

The study investigated to determine several dioxin compounds in the ash samples collected at Man Xa aluminum recycling village (Van Mon commune, Yen Phong district, Bac Ninh province). Dioxin compounds were extracted by Thermo ASE 350 Solvent Accelerator (Thermo, USA) and analysed using HRGC/HRMS gas chromatography equipment (Thermo Trace 1310, Thermo, USA) coupled with DFS high resolution mass spectrometry system. Results, the average concentrations of dioxin/furan compounds in fly ash and bottom ash samples were 16.9-979 (ng/kg d.w) and 0.422-10.2 (ng/kg d.w), respectively. The total equivalent toxic concentrations of dioxin/furan compounds in fly ash samples ranged from 284 to 423 ng TEQ/kg d.w, while those in bottom ash samples were from 3.17 to 7.93 ng TEQ/kg d.w. Interestingly, these values are within the permissible limits according to the national technical regulation on hazardous waste thresholds (QCVN 07:2009/BTNMT). However, the exploitation and use of fly ash and bottom ash for different purposes, that can cause environmental pollution and pose potential risks to human health if not controlled and managed appropriately. Therefore, it is necessary to expand research to minimize the impacts of dioxin/furan compounds present in fly ash and bottom ash on the environment and human life, gradually helping authorities have the basis to issue sanctions to better monitor and manage the activities of metal recycling villages in general and Man Xa aluminum recycling village in particular.

Keywords: aluminium recycling, dioxin/furans, dioxin toxic,

1. GIỚI THIỆU

Làng nghề là những mô hình sản xuất nhỏ lẻ, truyền thống được phát triển từ lâu ở một số địa phương như: Bắc Ninh, Hưng Yên, Hà Nội... Sự phát triển của các làng nghề đã và đang góp phần quan trọng trong chuyển dịch cơ cấu kinh tế nông nghiệp, nông thôn, giải quyết việc làm và nâng cao thu nhập, đời sống cho nhiều người dân địa phương. Tuy nhiên, quá trình phát triển các làng nghề cũng là nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường và

ảnh hưởng đến sức khỏe của con người [12].

Mãn Xá là làng tái chế nhôm quy mô lớn nhất miền Bắc, với hơn 300 hộ sản xuất với khoảng 400 lò cô đúc nhôm, mang lại việc làm và thu nhập cho hàng trăm người lao động. Tuy nhiên, do khu vực xử lý kim loại tại các làng nghề là các lò công suất nhỏ, thiết kế đơn giản, xây dựng hệ thống xử lý khí thải vô cùng thô sơ, phần lớn khí thải được thải trực tiếp ra môi trường mà không có biện pháp xử lý triệt để. Các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại như

dioxin phát sinh trong khí thải và tro của quá trình nấu chảy nhôm tại Mẫn Xá là nguy cơ gây hại cho sức khỏe con người, gây ô nhiễm môi trường tại làng nghề này và các địa phương lân cận.

Dioxin là hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy, tồn lưu lâu dài trong môi trường, có khả năng tích lũy trong cơ thể sinh vật. Dioxin gây hại cho sức khỏe con người, trong số đó 2,3,7,8-Tetrachlorinated dibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) là hóa chất độc nhất trong hơn 210 đồng loại. Theo Công ước Stockholm, dioxin thuộc nhóm các hợp chất cần loại bỏ [5], 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°C đến 450°C được lưu chuyển từ các lò đốt thải ra môi trường [6]. Khi được hình thành và phát thải ra môi trường tại các nguồn phát thải, dioxin phát tán theo không khí và nước rồi theo các hiện tượng thời tiết như mưa gió, các dòng chảy, theo các hạt sương lắng đọng xuống bề mặt đất hoặc các ao hồ, do đó chủ yếu tồn tại trong trầm tích, đất và trên bề mặt hạt bụi lơ lửng không khí [10, 17, 18]. Tại các lò luyện kim loại, dioxin có thể được hình thành trong pha khí, theo khí thải thải ra môi trường và được hình thành trên bề mặt các hạt tro bay và tro đáy [7, 15].

Tro đáy và tro bay là các sản phẩm phụ được tạo ra trong quá trình đốt tái chế. Hai loại tro này được phân biệt bởi tính chất vật lý của chúng, tro hạt mịn bốc lên cùng với khí thải được gọi là tro bay, tro đáy là tro thô và nặng hơn, không bốc lên được. Giống như các sản phẩm phụ trong chế biến công nghiệp khác, tro bay và tro đáy có thể tác động tiêu cực đến môi trường nếu không được xử lý đúng cách.

Sự phát thải của các hợp chất dioxin từ hoạt động đốt trong quá trình xử lý chất

thải, tái chế... đã được nghiên cứu tại các nước công nghiệp phát triển từ những năm 1970 và ở các nước châu Á như Trung Quốc, Đài Loan từ những năm 1990. Tuy nhiên, ở Việt Nam các công trình nghiên cứu khoa học về các hợp chất dioxin còn hạn chế, chưa đủ để xác định các hợp chất dioxin từ các hoạt động tái chế của các làng nghề truyền thống.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

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 dụng 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 PCDD/Fs, 1613_NS; mã sản phẩm EDF-9999; nồng độ: 400-4000pg/μL). Dung dịch chuẩn đồng vị đánh dấu (1613_LbS; mã sản phẩm EDF-8999; nồng độ : 100-200pg/μL). Dung dịch chuẩn làm sạch (1613_CIS; 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 các chất Tetra chloro dibenzo-p-dioxin (TCDD), Tetra chloro dibenzo furan (TCDF), Penta chloro dibenzo-p-dioxin (PeCDD), Penta chloro dibenzofuran (PeCDF), Hexa chloro dibenzo-p-dioxin (HxCDD), Hexa chloro di benzo furan (HxCDF), Hepta chloro dibenzo-p-dioxin (HpCDD), Hepta chloro dibenzo furan (HpCDF), Octa chloro dibenzo-p-dioxin (OCDD), Octa chloro dibenzo furan (OCDF) nồng độ 25ng/mL.

Các dung dịch chuẩn gốc được pha loãng bằng dung môi nonane tạo thành các dung dịch chuẩn làm việc tương ứng với loại chất chuẩn.

2.1.2. Dụng cụ và thiết bị

Thiết bị sắc ký khí khối phổ phân giải cao HRGC/HRMS DFS: gồm hệ thống sắc ký khí phân giải cao Thermo Trace 1310 (Thermo, Mỹ) ghép nối với hệ thống khối phổ phân giải cao DFS (Thermo, Mỹ). 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 2ppm; Cột tách sử dụng là cột TG – Dioxin (Thermo Scientific, Mỹ) với các thông số: chiều dài cột 60m; đường kính trong 0,25 mm, chiều dài lớp phim pha tĩnh 0,25 μ m.

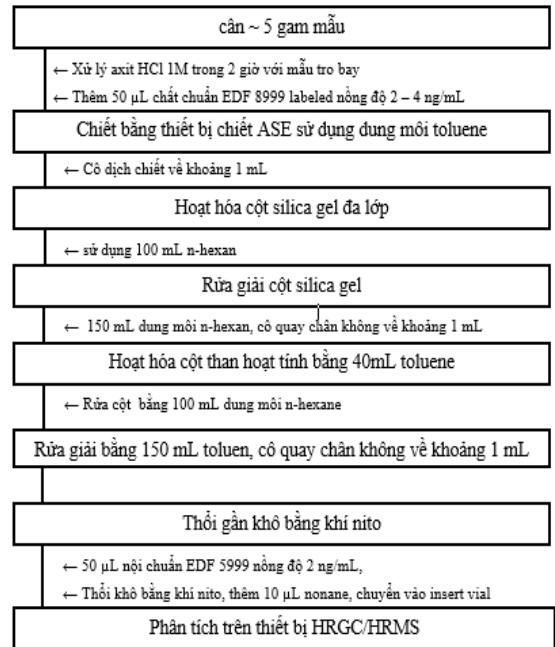
Thiết bị chiết gia tốc dung môi Thermo ASE 350 sản xuất bởi hãng Thermo, Mỹ. Thiết bị chiết mẫu tự động có thể chiết mẫu trong điều kiện nhiệt độ tối đa 200°C; áp suất tối đa 1500 psi. Cân phân tích Ohaus, Mỹ, chính xác đến 0,0001g. Thiết bị cô quay chân không Buchi R-300. Màng lọc cellulose cho cell chiết của thiết bị ASE. Cột thủy tinh làm sạch mẫu.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

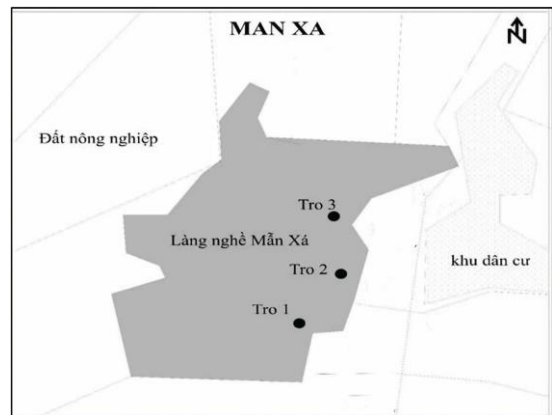
2.2.1. Phương pháp lấy mẫu

Mẫu tro bay và tro đáy được thu thập ở 3 địa điểm tại làng tái chế nhôm Mẫn Xá, xã Văn Môn, huyện Yên Phong, tỉnh Bắc Ninh. Mỗi điểm thu thập 10 mẫu, sau đó trộn đều với nhau rồi lấy ra 03 mẫu đại diện để phân tích.

Mẫu tro bay được thu thập từ hệ thống xả hoặc túi lọc bụi của lò tái chế. Mẫu tro đáy được thu thập thủ công từ đáy của lò đốt, ống khói, cửa ra của lò. Dùng xẻng xúc khoảng 1kg mẫu tại đáy ống khói và nơi tập trung tro bay của các lò tái chế.



Hình 1. Sơ đồ quy trình phân tích PCDD/Fs trên thiết bị HRGC/HRMS



Hình 2. Các điểm lấy mẫu tro tại khu vực làng nghề Mẫn Xá

2.2.2. Phương pháp xử lý mẫu

Chiết mẫu bằng phương pháp chiết gia tốc dung môi (ASE)

Đối với mẫu tro, việc chiết mẫu không thể tách hoàn toàn các hợp chất dioxin ra khỏi mẫu, vì vậy cần tiến hành tiền xử lý mẫu bằng cách ngâm mẫu trong axit HCl 1M trong 2 giờ, ly tâm và rửa sạch mẫu bằng nước deion, sấy khô. Trộn đều mẫu với chất chuẩn 13 C-PCDD/F, đất chiết, cho

mẫu vào ống chiết của thiết bị chiết. Sử dụng dung môi chiết là toluen, 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 nitrogen độ tinh khiết > 99,999%.

Làm sạch dịch chiết và làm giàu mẫu

Dịch chiết chứa nhiều tạp chất ảnh hưởng đến quá trình phân tích. Dung dịch sau khi chiết được đưa qua cột silica gel đa lớp và cột than hoạt tính để làm sạch. Sử dụng cột sắc ký đa lớp chứa các loại vật liệu hấp phụ như: Silicagel, oxit nhôm và cacbon hoạt tính để loại bỏ các chất bẩn và các chất không cần phân tích ra khỏi dịch chiết.

Dùng khí nitơ để làm bay hơi dung môi, giảm thể tích mẫu và nồng độ PCDD/Fs trong dịch chiết sẽ tăng lên. Thêm dung dịch nonane 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. Dụng đường chuẩn

Đường chuẩn của PCDD/F được xây dựng bằng cách bơm phân tích các dung dịch chất chuẩn CS1; CS2; CS3, CS4 và CS5. Sau đó sử dụng phần mềm Targetquan 3.0 để xây dựng mối liên hệ giữa nồng độ, diện tích sắc đồ của PCDD/Fs, 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 [9].

2.2.4. Phân tích mẫu thiết bị sắc ký khí ghép nối phối khổ phân giải cao HRGC/HRMS

Xây 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 (USA). Phương trình đường chuẩn của 17 đồng vị là:

- 2,3,7,8-TCDD ($Y=1.10X+1200$);
- 1,2,3,7,8-PeCDD ($Y = 1.08X + 1500$);
- 1,2,3,4,7,8-HxCDD ($Y=1.05X+1700$);
- 1,2,3,6,7,8-HxCDD ($Y = 1.07X+1600$);
- 1,2,3,7,8,9-HxCDD ($Y=1.04X + 1800$);
- 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ($Y=1.02X+2000$);
- OCDD ($Y= 0.98X+2200$);
- 2,3,7,8-TCDF ($Y= 1.12X+1100$);
- 1,2,3,7,8-PeCDF ($Y=1.09X+ 1300$);
- 2,3,4,7,8-PeCDF ($Y= 1.06X+1400$);
- 1,2,3,4,7,8-HxCDF ($Y=1.03X+1600$);
- 1,2,3,6,7,8; HxCDF ($Y=1.05X+1500$);
- 1,2,3,7,8,9-HxCDF ($Y=1.02X+1700$);
- 2,3,4,6,7,8-HxCDF ($Y=1.00X + 1800$);
- 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ($Y = 0.97X+1900$);
- 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF ($Y= 0.95X+2100$);
- OCDF ($Y = 0.92X+2300$).

Các mẫu sau khi xử lý được phân tích bằng thiết bị HRGC/HRMS sử dụng cột sắc ký TG-Dioxin có độ dài 60m, đường

kính trong 0,25 mm, độ dày pha tinh 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 được đặt ở 250°C, nhiệt độ cổng bơm mẫu 290°C, chế độ không chia dòng, khí mang sử dụng helium với tốc độ dòng 1,2mL/phút, chế độ ion hóa là EI^+ để phát hiện để phát hiện, định tính và định lượng 17 đồng loại 2,3,7,8-PCDD/Fs được thay thế dioxin bằng phương pháp pha loãng đồng vị (15 đồng loại) và phương pháp nội chuẩn (1,2,3,7,8,9-HxCDD và OCDF) theo phương pháp US EPA 1613b. Phương pháp này được áp dụng để phân tích PCDD/Fs trong các mẫu tro bay từ chương trình thử nghiệm thành thạo InterCinD IC10POPS. 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 [4]. Dung dịch đồng loại rửa giải hiệu suất đầu tiên, cuối cùng và cột (Phòng thí nghiệm Isotope Cambridge, Hoa Kỳ) 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 loại khác.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy, các mẫu tro bay có hàm lượng tổng của 17 đồng loại có ít nhất 4 nguyên tử clo được thế vào vị trí 2,3,7,8 trên 02 vòng benzen của phân tử PCDD/Fs từ 4522 đến 5166 ng/kg d.w với nồng độ độc tương đương từ 284 đến

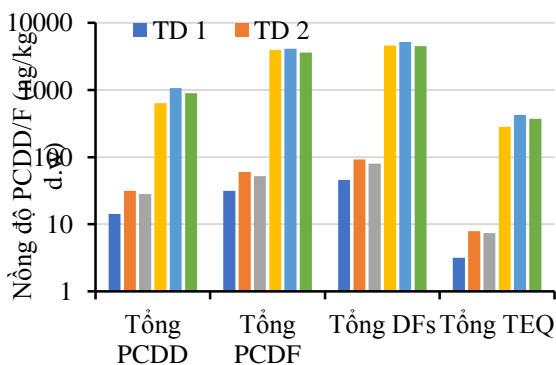
423 ng TEQ/kg d.w, trong khi các mẫu tro đáy có hàm lượng từ 45,8 đến 91,9 ng/kg d.w, tương đương nồng độ độc từ 3,17 đến 7,93 ng TEQ/kg d.w. Nồng độ PCDD/Fs trong mẫu tro bay và tro đáy lấy tại Mẫn Xá thấp hơn so với mẫu tro bay và tro đáy tại nhà máy tái chế nhôm đồng bằng sông Hồng, Việt Nam (2410 ng TEQ/kg d.w), nhà máy tái chế nhôm ở Hàn Quốc (2079 ng TEQ/kg d.w) và Trung Quốc (4420 ng TEQ/kg d.w) [2, 11, 15, 20, 21]. Tuy nhiên, nồng độ PCDD/Fs trong mẫu tro tại Mẫn Xá lại cao hơn so với mẫu tro bay và tro đáy tại nhà máy tái chế nhôm ở Đài Loan (37,2 ng TEQ/kg d.w) công bố trong nghiên cứu của Wang và cộng sự [20]. Nguyên nhân có thể do hầu hết xưởng tái chế nhôm ở làng Mẫn Xá có quy mô nhỏ, công nghệ thấp, thiết kế đơn giản với các hệ thống xử lý khí thải thô sơ, và phần lớn khí thải được thải trực tiếp ra môi trường mà không có biện pháp xử lý triệt để. Bên cạnh đó, các lò tái chế nhôm tại làng Mẫn Xá chủ yếu hoạt động ở nhiệt độ khoảng từ 250-350°C, đây là nhiệt độ lý tưởng để hình thành dioxin trong khí thải và tro. Điều này cho thấy, điều kiện sản xuất và cơ sở vật chất của các xưởng tái chế nhôm ảnh hưởng không nhỏ đến sự hình thành và phát thải các hợp chất dioxin trong môi trường.

Hàm lượng PCDD/Fs tổng số trong các mẫu tro bay và tro đáy thu thập tại làng tái chế nhôm Mẫn Xá được biểu thị ở Hình 3. Kết quả nghiên cứu cho thấy, các mẫu tro bay có hàm lượng dioxin cao vượt trội so với mẫu tro đáy (gấp 103 và 56 lần). Đặc điểm này tương tự như sự phân bố dioxin trong tro bay và tro đáy tại lò tái chế nhôm ở đồng bằng sông Hồng, Việt Nam, nơi mà giá trị TEQ trong tro bay đạt tới 1540 ng TEQ/kg chất khô (d.w), trong khi tro đáy chỉ ghi nhận mức 1,18 ng TEQ/kg d.w [16].

Bảng 1. Hàm lượng PCDD/Fs trong mẫu tro bay và tro đáy tại làng tái chế nhôm Mẫn Xá

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

Ghi chú: TD: Tro đáy; TB: Tro bay; TB TD: Trung bình tro đáy; TB TB: Trung bình tro bay



Hình 3. Hàm lượng PCDD/Fs trong các mẫu tro tại Mẫn Xá

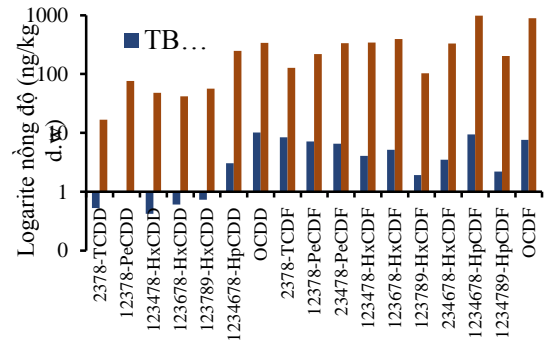
Sự khác biệt về hàm lượng PCDD/Fs có thể do sự khác nhau về đặc tính vật lý và

hóa học của tro bay và tro đáy. Tro đáy được hình thành trong quá trình đốt, chủ yếu là phần cặn nặng rơi xuống đáy lò, trong khi tro bay gồm các hạt mịn bị cuốn theo dòng khí nóng. Các hạt tro bay có kích thước nhỏ và diện tích bề mặt lớn, tạo điều kiện thuận lợi để dioxin/furan hấp phụ nhiều hơn so với tro đáy. Hơn nữa, các phân tử dioxin vốn là những hợp chất kỵ nước, có xu hướng bám dính lên các bề mặt rắn, đặc biệt là những bề mặt có tính ái lực cao như cacbon vô định hình hoặc vật chất hữu cơ còn sót lại trong tro. Mặt khác, tro bay còn có thể trải qua quá trình làm nguội nhanh và tương tác với khí thải giàu dioxin trong điều

kiện thuận lợi cho sự hấp phụ và ổn định hóa các chất này trên bề mặt. Chính vì vậy, hàm lượng dioxin/furan trong tro bay thường cao hơn rõ rệt so với trong tro đáy, không chỉ do khả năng hấp phụ cao mà còn vì chúng tham gia trực tiếp vào giai đoạn làm nguội khí thải – thời điểm dioxin được tạo thành theo cơ chế *de novo* trên các bề mặt chứa cacbon và kim loại xúc tác. Bên cạnh đó, trong các lò tái chế nhôm, nguyên liệu đầu vào thường bao gồm các phế liệu như dụng cụ nhôm hỏng, dây điện, vỏ lon, vốn không chỉ chứa nhôm mà còn có sơn, lớp mạ, lớp phủ cách điện và cách nhiệt, đều là những hợp chất hữu cơ dễ phân hủy thành tiền chất dioxin. Khi phế liệu này được nấu chảy bằng than đá hoặc dầu DO ở nhiệt độ cao, cùng với sự có mặt của các kim loại xúc tác và clo, phản ứng tổng hợp dioxin xảy ra mạnh mẽ, làm phát sinh dioxin trong khí thải và tro [8, 14, 16, 22].

Khi nhiên liệu được đốt, các thành phần không cháy hết hoặc bị phân hủy thành các hạt mịn sẽ theo dòng khí nóng bay lên và hình thành tro bay. Trong khi đó, tro đáy chủ yếu là phần cặn nặng hơn, rơi xuống đáy lò sau khi quá trình cháy kết thúc. Nếu nhiên liệu chứa nhiều tạp chất hoặc quá trình đốt không hoàn toàn, lượng tro bay sẽ càng cao do có nhiều hạt chưa cháy hết bị cuốn theo dòng khí. Sự phân bố dioxin trên tro bay và tro đáy có thể giải thích nguyên nhân tại sao hàm lượng PCDD/Fs trong tro bay tại các làng nghề tái chế thấp hơn so với các nhà máy ở Việt Nam và Đài Loan. Điều này là do trong các lò tái chế tại các làng nghề, không có hệ thống lọc bụi hiệu quả, dẫn đến tro bay lẫn với các hạt tro có kích thước lớn. Những hạt này có diện tích bề mặt nhỏ, làm giảm khả năng hấp phụ dioxin lên bề mặt của chúng. Trong khi đó, tại các nhà máy lớn, hệ thống lọc bụi hoạt động tốt hơn, giúp thu giữ các hạt tro

nhỏ hơn và tăng diện tích bề mặt, qua đó làm gia tăng khả năng hấp phụ dioxin.



Hình 4. Tỷ lệ các đồng loại PCDD/Fs trong mẫu tro bay và tro đáy

Hình 4 cho thấy thành phần các đồng loại trong mẫu tro bay và tro đáy đều có sự vượt trội của các hợp chất 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; OCDD; OCDF và 2,3,7,8-TCDF. Kết quả này tương đồng với sự vượt trội của các đồng loại trên trong mẫu tro đáy tại lò tái chế nhôm ở đồng bằng sông Hồng-Việt Nam [15]. Đặc biệt, hợp chất 2,3,4,7,8-PeCDF là đồng loại chiếm tỷ lệ cao nhất trong tổng độ độc của các đồng loại TEQ (từ 30-39%). Đáng chú ý, sau đó là hợp chất 1,2,3,7,8-PeCDD và các hợp chất khác. Tuy nhiên, đồng loại độc nhất trong 17 đồng loại là 2,3,7,8-TCDD chiếm tỷ lệ không đáng kể trong tổng hàm lượng TEG. Kết quả này tương tự như đóng góp của các đồng loại vào tổng TEQ của các hợp chất dioxin trong các công bố trước đây trong các nhà máy tái chế nhôm ở Việt Nam và các quốc gia khác trên thế giới [2, 3, 13, 19, 21]. Các đồng loại đóng góp cao về nồng độ nhưng vì TEF nhỏ nên đóng góp về TEQ không đáng kể.

Theo Bảng 1, tổng hàm lượng PCDD trong các mẫu tro bay và tro đáy thu thập ở các vị trí khác nhau đều có giá trị nhỏ hơn so với tổng hàm lượng PCDF. Đây được xem là một chỉ dấu quan trọng, phản ánh sự hình thành các hợp chất dioxin/furan theo cơ chế *de novo*, xảy ra ở nhiệt độ trung bình từ 200-400 °C khi các

hợp chất hữu cơ còn sót lại trong tro phân ứng trên bề mặt giàu cacbon dưới sự xúc tác của các kim loại chuyển tiếp như đồng (Cu) hoặc sắt (Fe) [1, 8, 16, 18].

4. KẾT LUẬN

Các hợp chất dioxin/furans trong các mẫu tro bay và tro đáy thu thập tại làng tái chế nhôm Mẫn Xá thuộc xã Văn Môn, huyện Yên Phong, tỉnh Bắc Ninh có hàm lượng trung bình lần lượt là 16,9-979 (ng/kg d.w) và 0,422-10,2 (ng/kg d.w). Tổng nồng độ độc tương đương của các hợp chất dioxin/furan trong mẫu tro bay nằm trong khoảng từ 284 đến 423 ng TEQ/kg d.w, cao hơn so với các mẫu tro đáy (3,17-7,93 ng TEQ/kg d.w). Các giá trị này nằm trong giới hạn cho phép theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về ngưỡng cho phép chất thải nguy hại (QCVN 07:2009/BTNMT). Tuy nhiên, việc khai thác và sử dụng các loại tro bay và tro đáy vào các mục đích khác nhau, nếu không có biện pháp kiểm soát và quản lý phù hợp thì có thể gây ô nhiễm môi trường và tiềm ẩn các rủi ro liên quan đến sức khỏe con người. Do vậy, cần thiết mở rộng các nghiên cứu để giảm thiểu những tác động của các hợp chất dioxin/furan tồn tại trong các loại tro bay và tro đáy ảnh hưởng đến môi trường và đời sống con người, từng bước giúp các cơ quan chức năng có cơ sở ban hành các chế tài để giám sát và quản lý tốt hơn hoạt động của các làng nghề tái chế kim loại nói chung và làng nghề tái chế nhôm Mẫn Xá nói riêng.

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. Altwicker, ER, (1996). Relative rates of formation of polychlorinated dioxins and furans from precursor and de novo reactions. *Chemosphere*, **33(10)**, 1897-1904.
2. Ba, T., Zheng, M., Zhang, B., Liu, W., Xiao, K., and Zhang, L., (2009). Estimation and characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from secondary copper and aluminum metallurgies in China. *Chemosphere*, **75(9)**, 1173-1178.
3. Buekens, A., Stieglitz, L., Hell, K., Huang, H., and Segers, P., (2001). Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. *Chemosphere*, **42(5-7)**, 729-735.
4. EPA, U.S, (2024). Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-P-Dioxin (Tcdd) and Related Compounds National Academy Sciences (External Review Draft). *U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.*
5. Fiani, E., Karl, U., Tmlauf, G., De Assuncao, J. V., Kaareka, S., Fiedler, H., ... and Weber, R, (2013). Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins. *Furans and Other Unintentional POPs, Stockholm Convention.*
6. Fiedler, H, (1996). Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment. *Chemosphere*, **32(1)**, 55-64.
7. Hinton, WS and Lane, AM, (1991). Characteristics of municipal solid waste incinerator fly ash promoting the formation of polychlorinated dioxins. *Chemosphere*, **22(5-6)**, 473-483.
8. Huang, H and Buekens, A, (1995). On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes. *Chemosphere*, **31(9)**, 4099-4117.
9. A. international, (2012). Guidelines for standard method performance requirements. *AOAC International Rockville, MD, USA.*
10. Khairy, M., Mohammed, K., and Lohmann, R., (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 Chemistry*, **35(3)**, 550-562.
11. Li, H., Liu, W., Tang, C., Lei, R., Wu, X., Gao, L., and Su, G., (2019). Emissions of 2, 3, 7, 8-substituted and non-2, 3, 7, 8-substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from secondary aluminum smelters. *Chemosphere*, **215**, 92-100.
 12. Nguyen Thi Loi, (2020). Environmental pollution in Vietnam's craft villages. *E3S Web of Conferences*, EDP Sciences, **175**, 06012.
 13. Lechtańska, P., Wielgoński G., Grochowalski, A., Holtzer, M., and Ćwiakalski W., (2017). Dioxin emission from some metallurgical processes. *International Journal of Environment Pollution*, **61(3-4)**, 261-277.
 14. Peng, Y., Lu, S., Li, X., Yan, J., and Cen, K., (2020). Formation, measurement, and control of dioxins from the incineration of municipal solid wastes: Recent advances and perspectives. *Energy Fuels*, **34(11)**, 13247-13267.
 15. Pham Thi Ngoc Mai, Hoang Quoc Anh, Nghiem Xuan Truong, Binh Minh Tu, Dao Thi Nhung, Vu Duc Nam, (2019). Residue concentrations and profiles of PCDD/Fs in ash samples from multiple thermal industrial processes in Vietnam: Formation, emission levels, and risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, 17719-17730.
 16. Shibamoto, T., Yasuhara, A., & Katami, T., (2007). Dioxin formation from waste incineration. *Reviews of environmental contamination toxicology: continuation of residue reviews*, 1-41.
 17. Trinh Minh Man and Moo Been Chang, (2018). Review on occurrence and behavior of PCDD/Fs and dl-PCBs in atmosphere of East Asia. *Atmospheric Environment*, **180**, 23-36.
 18. Trinh Minh Man, Ching Lan Tsai, To Thi Hien, Ngo Thi Thuan, Kai Hsien Chi, Chien Guo Lien, Moo Been Chang, (2018). Atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around Hochiminh city. *Chemosphere*, **202**, 246-254.
 19. Wang, H., and Zhang, P., (2021). Emission characteristics of PM, heavy metals, and dioxins in flue gases from sintering machines with wet and semi-dry flue gas desulfurization systems. *Environmental Science Pollution Research*, **28**, 46089-46099.
 20. Wang, Y. H., Lin, C., Lai, Y. C., and Chang-Chien, G. P., (2009). Characterization of PCDD/Fs, PAHs, and heavy metals in a secondary aluminum smelter. *Journal of Environmental Science Health, Part A*, **44(13)**, 1335-1342.
 21. Yu, B. W., Jin, G. Z., Moon, Y. H., Kim, M. K., Kyoung, J. D., and Chang, Y. S., (2006). Emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from metallurgy industries in S. Korea. *Chemosphere*, **62(3)**, 494-501.
 22. Zhan, M. X., Xu, S., Cai, P., Chen, T., Lin, X., Buekens, A., and Li, X., (2019). Parameters affecting the formation mechanisms of dioxins in the steel manufacture process. *Chemosphere*, **222**, 250-257.