



Original Article

Study on Analysis of Total Organic Carbon (TOC) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Municipal Waste Incinerator Fly Ash and Bottom Ash

Kieu Thi Huyen, Nguyen The Hieu*, Nguyen Duc Hieu, Nguyen Van Duc, Nguyen Thi Son, Nguyen Thi Anh Huong, Hoang Quoc Anh

VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam

Received 09th December 2023

Revised 07th March 2024; Accepted 14th May 2024

Abstract: Studies on the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Vietnamese incinerator ash samples are relatively limited. In this study, an analytical procedure for the determination of 16 PAHs in fly ash and bottom ash of municipal waste incinerators were investigated. PAHs were extracted from the ash samples by using a focused ultrasonic processor with different solvents including acetone, dichloromethane, and toluene. Among these solvents, toluene exhibited the highest extraction efficiency. The PAH extracts were purified by passing through solid-phase extraction cartridges containing silica gel, with dichloromethane/hexane (1:3) as the elution solvent. The PAHs were separated and quantified on a gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) system operated in electron impact ionization (EI) and selected ion monitoring (SIM) modes. The total organic carbon (TOC) contents and total PAH concentrations in the bottom ash were about 6 times higher than those in the fly ash. The levels of PAHs in our ash samples were generally lower than values documented by previous studies in the UK, Sweden, China, and Taiwan. The concentrations and profiles of PAHs in ash samples varied greatly and additional studies on these pollutants in waste incineration activities are needed to characterize their formation mechanisms and emission pathways.

Keywords: PAHs, fly ash, bottom ash, extraction solvent, GC/MS.

* Corresponding author.

E-mail address: nguyenthehieu_t66@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5627>

Nghiên cứu phân tích hàm lượng tổng carbon hữu cơ (TOC) và hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) trong mẫu tro bay và tro xỉ của lò đốt rác thải sinh hoạt

Kiều Thị Huyền, Nguyễn Thế Hiếu*, Nguyễn Đức Hiếu, Nguyễn Văn Đức, Nguyễn Thị Sơn, Nguyễn Thị Ánh Hoàng, Hoàng Quốc Anh

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 09 tháng 12 năm 2023

Chỉnh sửa ngày 07 tháng 3 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 14 tháng 5 năm 2024

Tóm tắt: Các nghiên cứu về sự tồn tại của hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) trong mẫu tro của lò đốt rác tại Việt Nam còn tương đối hạn chế. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành khảo sát và đề xuất quy trình phân tích 16 PAHs trong mẫu tro bay và tro xỉ của lò đốt rác thải sinh hoạt. PAHs được chiết từ mẫu tro bằng kỹ thuật chiết siêu âm trực tiếp với các loại dung môi khác nhau như acetone, dichloromethane và toluene. Trong đó, dung môi toluene cho hiệu quả chiết cao nhất. Dịch chiết PAHs được làm sạch trên cột chiết pha rắn chứa silica gel với dung môi rửa giải dichloromethane/hexane (1:3). Các PAHs được tách và định lượng trên hệ thống sắc ký khí khối phổ (GC/MS) ở chế độ ion hóa dương (EI) và quan sát chọn lọc ion (SIM). Hàm lượng tổng carbon hữu cơ (TOC) và hàm lượng tổng PAHs trong mẫu tro xỉ cao hơn so với mẫu tro bay khoảng 6 lần. Mức độ tích lũy PAHs trong các mẫu tro của nghiên cứu này nhìn chung thấp hơn so với một số nghiên cứu trước đây được thực hiện tại Anh, Thụy Điển, Trung Quốc và Đài Loan. Hàm lượng và đặc trưng tích lũy của PAHs trong các mẫu tro có sự dao động lớn và các nghiên cứu tiếp theo về nhóm chất ô nhiễm này trong hoạt động thiêu đốt rác thải là rất cần thiết để tìm ra quy luật về sự hình thành và phát thải của chúng.

Từ khóa: PAHs, tro bay, tro xỉ, dung môi chiết, GC/MS.

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây ở Việt Nam, tổng lượng chất thải rắn (bao gồm chất thải sinh hoạt, y tế và công nghiệp) đã tăng lên nhanh chóng (tăng gấp đôi trong vòng chưa đầy 15 năm) do quá trình đô thị hóa, công nghiệp hóa với tốc độ tăng trưởng kinh tế cao [1]. Lượng rác thải lớn đặt ra những thách thức cho công tác quản lý và xử lý chất thải. Trong số các hình thức xử lý rác thải được áp dụng hiện nay, thiêu đốt là một phương pháp phổ biến do khả năng xử lý nhanh và làm giảm thể tích cũng như khối lượng rác thải một cách hiệu quả [2]. Trong quá

trình thiêu đốt rác thải luôn sinh ra một lượng tro thải (bao gồm tro bay và tro xỉ) và nguồn vật liệu này có thể được tái sử dụng trong xây dựng và phát triển cơ sở hạ tầng [3].

Tuy nhiên, các quá trình nhiệt độ cao có thể hình thành các chất ô nhiễm hữu cơ một cách không chủ định và các chất này có thể tích lũy trong tro thải, có thể tiềm ẩn những mối đe dọa đối với sức khỏe con người và môi trường [4]. Một số nghiên cứu gần đây đã báo cáo sự có mặt của hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) và các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) như polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins và furans (PCDD/Fs), polychlorinated biphenyls (PCBs), chlorobenzenes (CBzs) trong các mẫu khí thải và tro thải được thu thập từ các lò đốt rác trên cả nước [5-9].

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenthethieu_t66@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5627>

Trong số các chất hữu cơ được tìm thấy trong tro thải, PAHs là nhóm chất ô nhiễm nhận được nhiều sự quan tâm nghiên cứu trong vòng 5 thập kỉ qua do chúng có thể tích lũy sinh học và độc tính cao, bao gồm khả năng gây ung thư và đột biến gen [10, 11]. Sự có mặt của PAHs trong tro thải chủ yếu liên quan đến quá trình đốt cháy không hoàn toàn của nhiên liệu hóa thạch, sinh khối và các vật liệu hữu cơ khác [12]. Một số nghiên cứu đã cho thấy lượng PAHs được sinh ra khi đốt rác thải nhựa và cao su cao hơn so với đốt than [13]. Các lò đốt rác quy mô nhỏ và thiếu hệ thống kiểm soát ô nhiễm thường có nguy cơ cao đối với sự hình thành và phát thải PAHs [12]. Hàm lượng PAHs đo được trong các mẫu tro lò đốt trên thế giới dao động trong một khoảng rộng từ < 1 ng/g đến > 8000 ng/g [14, 15]. Hàm lượng của 18 PAHs trong mẫu tro bay và tro xỉ của một số lò đốt rác thải ở phía bắc Việt Nam nằm trong khoảng 51,8 đến 74400 ng/g [9].

PAHs trong mẫu tro thường được chiết bằng phương pháp chiết Soxhlet với dung môi toluene [16, 17], acetone/hexane (1:1,...) [9] hoặc dichloromethane [2, 18]. Mặc dù chiết Soxhlet đem lại hiệu quả chiết tốt nhưng kĩ thuật này cần thời gian chiết lâu và lượng dung môi lớn. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng kĩ thuật chiết siêu âm để chiết PAHs trong mẫu tro bay và tro xỉ của lò đốt rác với các dung môi khác nhau. Kĩ thuật chiết siêu âm có những ưu điểm như đơn giản, nhanh, tiết kiệm dung môi, thời gian chiết ngắn mà vẫn có thể cho hiệu quả chiết tốt. Các kết quả thu được sẽ góp phần phát triển phương pháp phân tích PAHs trong mẫu tro, hướng đến áp dụng trong các nghiên cứu về kiểm soát ô nhiễm và hạn chế phát thải từ lò đốt rác.

2. Thực nghiệm

2.1. Chuẩn bị mẫu

Các mẫu tro bay ($n = 9$) và tro xỉ ($n = 9$) được thu thập từ một lò đốt rác thải sinh hoạt tại huyện Thủy Nguyên, Hải Phòng (tọa độ $20^{\circ}59'50,4''\text{B}$; $106^{\circ}42'19,4''\text{Đ}$) liên tục từ ngày 7 đến 15 tháng 9 năm 2019. Mẫu được lấy vào các buổi sáng trước khi công nhân của lò đốt

tiến hành chuẩn bị cho mẻ đốt của ngày hôm đó. Lò đốt rác được khảo sát có công nghệ ghi chuyển động (moving grate incinerator) với hệ thống kiểm soát ô nhiễm bao gồm quạt thông gió, thiết bị phun nước và phun dung dịch kiềm. Công suất trung bình của lò đốt là 10 tấn rác thải/ngày và lượng tro bay hình thành trung bình 20 kg/tấn rác thải. Tại phòng thí nghiệm, một mẫu gộp tro bay và một mẫu gộp tro xỉ được chuẩn bị bằng cách trộn đều các lượng khoảng 50 g của các mẫu trên. Các mẫu gộp được nghiền trong cối sứ và sàng qua rây có kích thước 0,1 mm (đối với mẫu tro bay) hoặc 1 mm (đối với mẫu tro xỉ) để đồng nhất. Mẫu tro sau đó được bảo quản trong chai thủy tinh ở nhiệt độ phòng và trong bóng tối đến khi phân tích.

2.2. Phân tích hàm lượng tổng carbon hữu cơ (TOC) và pH

Hàm lượng TOC trong mẫu tro được xác định bằng phương pháp chuẩn độ Walkley-Black [19]. Khoảng 0,5 g mẫu tro được chuyển vào bình nón 250 mL và thêm 5 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,167 M, 10 mL H_2SO_4 (có chứa 15 g Ag_2SO_4 trong 1 L H_2SO_4 đặc). Bình chứa mẫu được lắc nhẹ và đặt vào bể điều nhiệt ở 60°C trong 30 phút. Sau đó, bình phản ứng được thêm 100 mL nước deion và 5 giọt chỉ thị 1,10-phenanthroline (có chứa 0,371 g 1,10-phenanthroline monohydrate và 0,174 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ trong 25 mL nước deion). Dung dịch chuẩn Fe^{2+} 0,5 M (hòa tan 49 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 5 mL H_2SO_4 đặc trong 200 mL nước deion) được thêm vào bình nón đến khi dung dịch chuyển sang màu hạt dẻ. Mẫu trắng được phân tích theo quy trình tương tự.

Hàm lượng TOC được tính theo công thức sau: $\text{TOC}\% = [(V_0 - V_1) \times C_{\text{Fe}} \times 0,003 \times 100 \times 1,3] \div m$. Trong đó: V_0 và V_1 là thể tích dung dịch chuẩn Fe^{2+} tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu trắng và mẫu thực; C_{Fe} là nồng độ dung dịch chuẩn Fe^{2+} ; hệ số 0,003 ứng với 3 mg carbon được phản ứng với 1 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,167 M; hệ số 1,3 phản ánh hiệu suất phản ứng oxy hóa 77% của phương pháp này; m là khối lượng mẫu. Mỗi mẫu tro được phân tích lặp lại ($n = 3$) để xác định hàm lượng TOC trung bình.

Giá trị pH của các mẫu tro được xác định theo phương pháp chiết với nước deion [16]. Mẫu tro (2 g) được thêm 10 mL nước deion (tỉ lệ mẫu : dung môi = 1 : 5) trong ống 15 mL và lắc với tốc độ 240 vòng/phút trong 1 h. Ống chứa mẫu sau đó được ly tâm với tốc độ 3500 vòng/phút trong 10 phút. Phần dung dịch được chuyển sang ống khác và đo pH với điện cực thủy tinh (HI 2210 pH meter; HANNA Instruments). Mỗi mẫu được đo lặp lại 3 lần để lấy kết quả trung bình.

2.3. Hóa chất

Các chất chuẩn gốc PAH H-QME-01 Quebec PAH Mix bao gồm các chất: naphthalene (Nap), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace), fluorene (Flu), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Flt), pyrene (Pyr), benz[a]anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP), dibenz[a,h]anthracene (DA), indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP) và benzo[ghi]perylene (BP), nồng độ 500 µg/mL mỗi chất được cung cấp bởi hãng AccuStandard, USA. Hỗn hợp chất chuẩn đồng hành bao gồm Nap-d8, Acy-d8, Phe-d10, Flt-d10, Pyr-d10, BaP-d12, BP-d12 được cung cấp bởi ES-2044 Surrogate Cocktail (Cambridge Isotope Laboratories, USA). Dung dịch chất nội chuẩn Chr-d12 được cung cấp bởi DLM-261-1.2 (Cambridge Isotope Laboratories, USA). Các dung môi được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: dichloromethane (DCM) (99,5%; Deajung, Hàn Quốc), hexane (96%; Deajung, Hàn Quốc), acetone (99,5%; Macron, Đức), toluene (99,7%; J.T.Baker, USA). Cột chiết pha rắn silica gel Bond Elut SI (500 mg, 3 mL, 120 µm, Agilent, USA) dùng để làm sạch dịch chiết mẫu.

2.4. Khảo sát độ thu hồi của PAHs trên cột chiết pha rắn

Cột làm sạch được rửa với dung môi DCM (3 mL × 2) và hexane (3 mL × 2). Mẫu được chuẩn bị bao gồm 200 µL dung dịch chất chuẩn PAHs 100 ng/mL và 300 µL hexane (20 ng mỗi

chất). Mẫu được chuyển lên cột chiết pha rắn và tráng 2 lần, mỗi lần với 250 µL hexane. Lượng dung môi nạp mẫu này (khoảng 1 mL) là phân đoạn đầu tiên (F1). Sau đó, PAHs được rửa giải với 3 phân đoạn (F2, F3, F4), mỗi phân đoạn sử dụng 3 mL DCM/hexane (1:3, v/v). Các phân đoạn được thêm 200 µL dung dịch chất đồng hành 100 ng/mL và 200 µL dung dịch chất nội chuẩn 100 ng/mL rồi được cô dưới dòng khí N₂ đến 200 µL.

2.5. Khảo sát dung môi chiết PAHs trong mẫu tro

Các mẫu nghiên cứu được chuẩn bị trong 9 ống thủy tinh 10 mL: 3 mẫu trắng BL (0,5 g Na₂SO₄ khan/ống), 3 mẫu tro bay FA (0,5 g mẫu/ống) và 3 mẫu tro xỉ BA (0,5 g mẫu/ống). Mỗi ống được thêm 200 µL dung dịch chất đồng hành 100 ng/mL. Các dung môi được khảo sát bao gồm acetone (ACE), DCM và toluene (TOL). Các mẫu nghiên cứu được kí hiệu lần lượt là BL-A, BL-D, BL-T, FA-A, FA-D, FA-T, BA-A, BA-D, BA-T. Các mẫu được chiết 2 lần với thiết bị VCX-130 (Sonics & Material, Inc, USA), mỗi lần với 3 mL dung môi và trong 10 phút ở nhiệt độ 4 °C. Sau mỗi lần chiết, ống chứa mẫu được ly tâm với tốc độ 3500 vòng/phút trong 10 phút. Phần dịch chiết được chuyển vào ống cô đặc, cô dưới dòng khí N₂ và chuyển vào 500 µL hexane. Dịch chiết mẫu sau đó được làm sạch trên cột silica gel, thêm 200 µL dung dịch chất nội chuẩn 100 ng/mL và cô dưới dòng khí N₂ đến 200 µL.

2.6. Điều kiện phân tích PAHs trên hệ thống GC/MS

PAHs được phân tích và định lượng trên hệ thống GC 8890 với detector MS 7010B Triple Quadrupole, autosampler 7693A và cột tách DB-5MS UI (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) (Agilent Technologies). Các điều kiện phân tích được tham khảo từ nghiên cứu trước đây [9] với một số thay đổi nhỏ để phù hợp với hệ thống GC/MS của chúng tôi. Khí mang là helium với tốc độ dòng 1,2 mL/phút. Mẫu được bơm vào hệ thống GC/MS ở chế độ không chia dòng với thể tích bơm 1 µL và nhiệt độ công bơm mẫu là 300 °C. Chương trình của lò cột được cài đặt như sau: giữ ở 80 °C trong 1 phút, tăng đến

170 °C (20 °C/phút), đến 220 °C (4 °C/phút), đến 270 °C (3 °C/phút) và tăng đến 310 °C (20 °C/phút, giữ 20 phút). Detector MS hoạt động ở chế độ ion hóa va đập electron với năng lượng ion hóa 70 eV. Nhiệt độ bộ phận ghép nối và nguồn ion lần lượt là 310 °C và 230 °C. Tín hiệu phân tích của các chất được ghi nhận ở chế độ quan sát chọn lọc ion (SIM). Mảnh ion định lượng của các PAHs lần lượt như sau: Nap ($m/z = 128$), Acy (152), Ace (154), Flu (166), Phe (178), Ant (178), Flt (202), Pyr (202), BaA (228), Chr (208), BbF (252), BkF (252), BaP (252), DA (278), IP (276) và BP (276).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hàm lượng TOC và pH trong mẫu tro

Hàm lượng TOC là một yếu tố có ảnh hưởng đến mức độ tích lũy của các chất ô nhiễm hữu cơ nói chung và PAHs nói riêng trong các mẫu tro thải. Lee và các cộng sự đã tìm ra mối liên hệ giữa hàm lượng TOC và hàm lượng PAHs trong mẫu tro bay của lò đốt rác thải sinh hoạt (hệ số tương quan nằm trong khoảng từ 0,82 đến 0,93), từ đó đề xuất mô hình để ước tính hàm lượng PAHs từ TOC [20]. Hàm lượng TOC trong mẫu tro xỉ của chúng tôi ($2,40 \pm 0,01\%$) có giá trị cao hơn đáng kể so với mẫu tro tro bay ($0,36 \pm 0,02\%$). Mức hàm lượng TOC trong mẫu tro thải được báo cáo bởi các nghiên cứu trước đây có giá trị dao động trong một khoảng rộng (từ $<0,1\%$ đến 14% đối với mẫu tro bay; $<0,1\%$ đến 53% đối với mẫu tro xỉ) [11, 16, 20-22]. Hàm lượng TOC đo được trong mẫu tro bay và tro xỉ của nghiên cứu này nhìn chung nằm ở mức thấp so với khoảng hàm lượng công bố bởi các nghiên cứu trước đây, cho thấy điều kiện vận hành tương đối tốt của lò đốt rác. Hàm lượng TOC cao hơn trong mẫu tro xỉ so với tro bay phù hợp với kết quả nghiên cứu của Johansson và các cộng sự (2003) [16]. Hàm lượng TOC cao hơn trong mẫu tro xỉ có thể do các vật chất hữu cơ chưa được đốt cháy hoàn toàn [23]. Tuy nhiên một số nghiên cứu khác đã phát hiện hàm lượng TOC cao hơn trong mẫu tro bay so với tro xỉ [21, 22, 24]. Hàm lượng TOC cao hơn trong mẫu tro bay có thể

được giải thích do thời gian tồn tại trong vùng nhiệt độ cao của buồng đốt ngắn hơn so với tro xỉ [21]. Để có được các đánh giá tổng quát hơn về hàm lượng và xu hướng phân bố của carbon hữu cơ trong các nguồn thải của lò đốt rác, việc thực hiện các nghiên cứu chuyên sâu với số lượng mẫu lớn hơn là rất cần thiết.

Giá trị pH của mẫu tro bay ($10,63 \pm 0,03$) cao hơn mẫu tro xỉ ($9,19 \pm 0,06$). Tính kiềm của mẫu tro lò đốt có thể được giải thích bởi các thành phần như muối kim loại có tính kiềm, oxide, hydroxide và carbonate [25]. Johansson và các cộng sự đã tiến hành đo pH của mẫu tro bay và tro xỉ của các lò đốt rác thải sinh hoạt tại Thụy Điển và cũng cho thấy giá trị pH cao hơn ở mẫu tro bay (trung bình 12,7) so với mẫu tro xỉ (trung bình 8,0). Tro xỉ có tính kiềm thấp hơn so với tro bay có thể do khả năng hấp thụ khí carbonic [16].

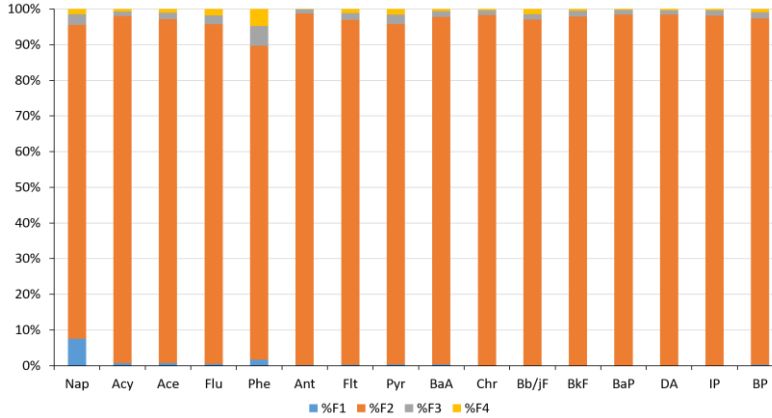
3.2. Độ thu hồi của PAHs trên cột SPE

Cục Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA) đã ban hành phương pháp tiêu chuẩn Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbon hướng dẫn việc sử dụng cột làm sạch chứa chất hấp phụ silica gel để loại bỏ các chất ảnh hưởng trong quy trình phân tích PAHs [26]. Trong nghiên cứu này, cột SPE chứa silica gel được sử dụng để làm sạch dịch chiết PAHs với hệ dung môi gồm DCM và hexane. Độ thu hồi của các PAHs trên cột SPE từ các phân đoạn rửa giải khác nhau được trình bày trong Hình 1.

Phân đoạn F1 (1 mL hexane) bao gồm dịch chiết mẫu ban đầu (0,5 mL) và các thể tích dung môi tráng rửa (0,5 mL). Phân đoạn này chỉ chứa lượng nhỏ một số PAHs phân tử khối thấp như Nap (7%), Phe (2%), Acy (1%) và Ace (1%). Tuy nhiên, phân đoạn đầu tiên này thường chứa các tạp chất như hydrocarbon mạch hở nên cần phải loại bỏ. Các PAHs được rửa giải bằng hỗn hợp dung môi DCM/hexane (1:3, v/v) với các phân thể tích 3 mL ứng với dung tích của cột. Phần lớn các PAHs được rửa giải từ cột SPE ở phân đoạn F2 (3 mL đầu tiên) với độ thu hồi từ 83–99%. Tỷ lệ PAHs có mặt trong các phân đoạn tiếp theo nhìn chung thấp và nằm trong khoảng 0,1–6%. Do đó, thể tích dung môi rửa giải được lựa chọn là 3 mL. Theo

US EPA, dịch chiết PAHs được làm sạch trên cột thủy tinh chứa 10 g silica gel hoạt hóa và 1–2 cm Na₂SO₄ khan với 65 mL pentane (bao gồm bước rửa cột trước khi nạp mẫu và rửa tạp chất sau khi nạp mẫu) và 25 mL

DCM/pentane (2:3,...) [26]. Kỹ thuật SPE sử dụng trong nghiên cứu này có ưu điểm nổi trội về khả năng tiết kiệm dung môi (16 mL) so với phương pháp tiêu chuẩn của US EPA (khoảng 100 mL).



Hình 1. Độ thu hồi của PAHs trong các phân đoạn rửa giải từ cột SPE silica gel.

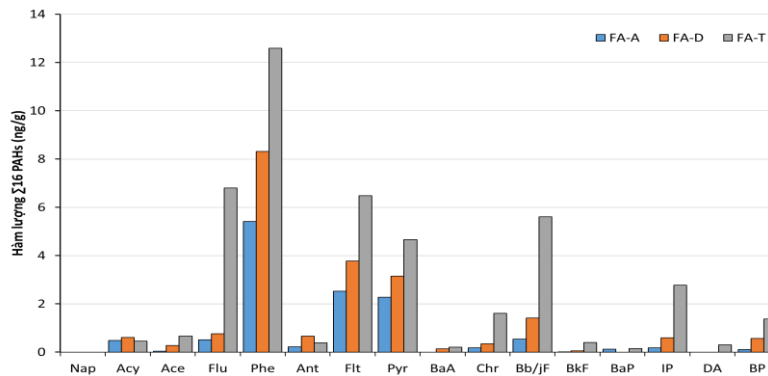
3.3. Độ thu hồi của chất đồng hành

Trong quy trình phân tích PAHs, các chất chuẩn đánh dấu đồng vị deuterium được thêm vào mẫu trước khi chiết với vai trò là chất đồng hành (đánh giá độ thu hồi) và tín hiệu của chúng được sử dụng để tính lượng chất phân tích có trong mẫu. Độ thu hồi của các chất đồng hành là một trong những yếu tố quan trọng trong đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng (QA/QC) kết quả phân tích. Trong nghiên cứu này, độ thu hồi của các chất đồng hành dao động trong khoảng 42–125%. Độ thu hồi của chất đồng hành nhìn chung giảm theo thứ tự sau: BP D12 (103 ± 20%) > BaP D12 (100 ± 16%) > Pyr D10 (89 ± 15%) > Flt D10 (88 ± 17%) > Acy D8 (73 ± 21%) > Phe D10 (69 ± 13%) > Nap D8 (53 ± 12%). Độ thu hồi của chất đồng hành trong các mẫu tro của nghiên cứu này đều nằm trong khoảng giới hạn cho phép theo phương pháp tiêu chuẩn Method 625.1: Base/Neutrals and Acids by GC/MS của US EPA [27]. Cụ thể, độ thu hồi cho phép của các chất đồng hành lần lượt là: Nap D8 (22–192%), Acy D8 (33–168%), Phe D10 (34–168%), Flt D10 (30–187%), Pyr D10 (28–196%) và BaP D12 (32–194%) [27].

Khoảng cho phép của độ thu hồi chất đồng hành deuterium PAHs dao động trong khoảng tương đối rộng một phần phản ánh những khó khăn về mặt thực nghiệm trong quy trình phân tích PAHs nói chung.

3.4. Ảnh hưởng của dung môi đến hiệu quả chiết PAHs trong mẫu tro

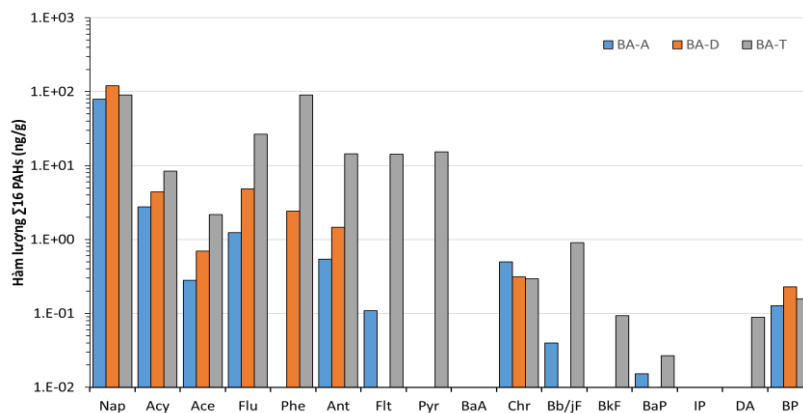
Chiết mẫu là một bước quan trọng trong quy trình phân tích PAHs vì kết quả phân tích chỉ chính xác khi PAHs được chiết triệt để khỏi nền mẫu. Khi khảo sát các yếu tố liên quan đến điều kiện chiết mẫu, lựa chọn được dung môi chiết phù hợp là một yêu cầu quan trọng. Trong nghiên cứu này, hiệu quả chiết PAHs từ mẫu tro bay và tro xỉ được khảo sát với 3 dung môi là acetone, DCM và toluene. Dung môi ứng với hàm lượng PAHs đo được cao nhất sẽ được lựa chọn. Các mẫu trắng được phân tích cùng với mẫu tro và hàm lượng PAHs trong mẫu tro được hiệu chỉnh với mẫu trắng. Lượng PAHs (ng/mẫu) trung bình đo được trong các mẫu trắng lần lượt là Nap (5,0), Acy (0,8), Ace (0,5), Flu (1,0), Phe (2,0), Ant (1,0), Flt (0,30), Pyr (0,40), BaA (0,30), Chr (0,10), BbF (0,50), BkF (0,02), BaP (0,05), DA (0,05), IP (0,07) và BP (0,05).



Hình 2. Hàm lượng PAHs trong mẫu tro bay được chiết bởi các dung môi khác nhau (acetone, dichloromethane và toluene).

Đối với mẫu tro bay, hàm lượng tổng 16 PAHs ($\Sigma 16\text{PAHs}$) giảm dần theo thứ tự các dung môi như sau: TOL (44,5 ng/g) > DCM (20,7 ng/g) > ACE (12,6 ng/g) (Hình 2). Khi sử dụng dung môi TOL, hàm lượng PAHs thu được cao hơn so với dung môi ACE (trung vị 8,95; khoảng 0,94–38,9 lần) và dung môi DCM

(trung vị 2,39; khoảng 0,58–8,95 lần). Hàm lượng PAHs trong tro bay với dung môi DCM cao hơn 1,89 lần (khoảng 1,25–6,74) so với ACE. Hiệu quả chiết khi sử dụng TOL đối với các PAHs phân tử khối cao (HMW, 4–6 vòng) được thể hiện rõ hơn so với các chất phân tử khối thấp (LMW, 2–3 vòng).



Hình 3. Hàm lượng PAHs trong mẫu tro xỉ được chiết bởi các dung môi khác nhau (acetone, dichloromethane và toluene).

Với mẫu tro xỉ, hàm lượng tổng 16 PAHs ($\Sigma 16\text{PAHs}$) sắp xếp theo thứ tự các dung môi như sau: TOL (263 ng/g) > DCM (135 ng/g) > ACE (84,3 ng/g). Hàm lượng PAHs trong tro xỉ sử dụng dung môi TOL cao hơn so với dung môi ACE (trung vị 5,39; khoảng 0,59–130,6 lần) và dung môi DCM (trung vị 2,51; khoảng 0,69–37,3 lần). Với dung môi DCM, hàm lượng

PAHs thu được cao hơn 1,57 lần (khoảng 1,54–3,92) so với ACE. Đối với LMW PAHs, hiệu quả chiết giảm theo thứ tự: TOL (232 ng/g) > DCM (135 ng/g) > ACE (83,5 ng/g). Sự khác biệt về hiệu quả chiết của dung môi TOL so với ACE và DCM được thể hiện rõ rệt hơn ở HMW PAHs (31,1 ng/g so với 0,54–0,79 ng/g). Đối với Nap, hiệu quả chiết

cao nhất có được với dung môi DCM (121 ng/g) > TOL (90,0 ng/g) > ACE (78,7 ng/g).

Từ các kết quả trên, TOL là dung môi được lựa chọn để chiết PAHs từ các mẫu tro bay và tro xỉ vì hiệu quả chiết cao hơn của dung môi này so với ACE và DCM. Toluene là dung môi được sử dụng phổ biến để chiết PAHs từ mẫu tro trong các nghiên cứu trước đây với các kỹ thuật chiết Soxhlet [10, 16, 17]. Các dung môi thơm như benzene và toluene có hiệu quả chiết cao đối với PAHs (đặc biệt là các HMW PAHs), nhưng với độc tính cao hơn của benzene thì toluene được sử dụng rộng rãi hơn [28]. Sun và cs. (2006) đã khảo sát độ thu hồi của các PAHs trên mẫu tro bay của nhà máy nhiệt điện với kỹ thuật chiết siêu âm sử dụng 4 hệ dung môi cho hiệu quả chiết giảm dần theo thứ tự: toluene > DCM/acetone (1:1,...) > DCM > hexane/acetone (1:1,...) [29]. Trong một nghiên cứu khác, toluene cũng cho hiệu quả chiết PAHs từ mẫu gỗ và than sinh học cao hơn so với các dung môi hexane, DCM, acetone, methanol và hexane/toluene (1:1,...) khi sử dụng kỹ thuật chiết lỏng áp suất cao [30]. Mặc dù toluene là dung môi được lựa chọn nhưng việc sử dụng dung môi này cũng gặp phải một số hạn chế, đặc biệt là cần thời gian tương đối dài để cô đặc dịch chiết trong toluene và chuyển dung môi hexane (trước khi làm sạch trên cột silica gel).

3.5. So sánh hàm lượng và đặc trưng tích lũy PAHs trong mẫu tro

Hàm lượng PAHs trong các mẫu tro khi chiết với dung môi toluen được sử dụng để so sánh kết quả giữa 2 loại mẫu và với các nghiên cứu khác. Hàm lượng tổng 16 PAHs trong mẫu tro xỉ (263 ng/g) cao hơn mẫu tro bay (44,5 ng/g) khoảng 6 lần. Tỷ lệ này hoàn toàn phù hợp với tỷ lệ TOC giữa 2 mẫu (hàm lượng TOC trong mẫu tro xỉ cao hơn khoảng 6 lần so với mẫu tro bay). Kết quả này cho thấy hàm lượng TOC là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hàm lượng PAHs trong mẫu tro. Hàm lượng TOC và PAHs cao hơn trong mẫu tro xỉ có thể được giải thích bởi sự đốt cháy không hoàn toàn các vật chất hữu cơ trong rác thải và sự hình thành PAHs ở khu vực sau buồng đốt là

không đáng kể. Hàm lượng PAHs trong mẫu tro bay của nghiên cứu này thấp hơn nhiều so với giá trị công bố bởi một số nghiên cứu trước đây [2, 15, 16, 18, 20]. Hàm lượng tổng PAHs trong các mẫu tro bay của 26 lò đốt rác thải tại Anh dao động từ 1 đến 1000 (trung bình 227) ng/g [2]. Hàm lượng PAHs tương đối cao cũng được tìm thấy trong tro bay của lò đốt rác thải sinh hoạt tại Đài Loan (5947–15100 ng/g) [15, 20], Trung Quốc (trung bình 2445 ng/g) [18] và Thụy Điển (141–4495 ng/g) [16]. Hàm lượng PAHs trong mẫu tro xỉ của nghiên cứu này cũng thấp hơn so với các mẫu trong tự lấy tại lò đốt rác tại Trung Quốc (2222–6884 ng/g) [10], Đài Loan (2252 ng/g) [15] và Thụy Điển (479–3589 ng/g) [16].

Đặc trưng tích lũy của PAHs trong 2 loại mẫu có sự khác biệt tương đối lớn, phản ánh sự khác nhau trong cơ chế hình thành và sự tồn tại của nhóm chất này trong tro xỉ và tro bay. Trong tro bay, tỷ lệ của các PAHs trong hàm lượng tổng giảm theo thứ tự sau: Phe (28%) > Flu, Flt (15%) > Bb/jF (13%) > Pyr (10%) > IP (6%) > Chr (4%) > BP (3%). Trong tro xỉ, hai chất chiếm tỷ lệ cao nhất là Nap và Phe (mỗi chất chiếm 34%), tiếp đó là Flu (10%), Pyr (6%), Ant (5%), Flt (5%), Acy (3%). Mẫu tro xỉ có tỷ lệ LMW PAHs (88%) cao hơn đáng kể so với HMW PAHs (12%), trong khi mẫu tro bay có tỷ lệ của LMW PAHs (47%) và HMW PAHs (53%) tương đương nhau. Nói cách khác, tỷ lệ của HMW PAHs trong mẫu tro bay cao hơn hẳn so với mẫu tro xỉ. Đặc trưng tích lũy của PAHs trong mẫu tro xỉ của nghiên cứu này tương tự so với mẫu tro xỉ tại Thụy Điển với các chất chính là Nap, Phe, Flt, Pyr [16]. Tuy nhiên, Nap lại chiếm tỷ lệ nhỏ (4,6%) trong tổng PAHs của mẫu tro tại Đài Loan [15]. Tỷ lệ của PAHs trong các mẫu tro bay được báo cáo trong các nghiên cứu có sự khác biệt tương đối lớn. Wild và các cộng sự tìm thấy tỷ lệ cao của BP, Pyr và Phe [2]; trong khi Nap lại là chất chiếm tỷ lệ cao nhất trong mẫu tro bay tại Đài Loan và Trung Quốc [15, 18]. Đặc trưng tích lũy của PAHs trong mẫu tro không thống nhất giữa các nghiên cứu do sự khác biệt về công nghệ lò đốt, thành phần của chất thải được đốt và đặc tính lý hóa của nền mẫu tro [2, 15-20].

4. Kết luận

Quy trình phân tích các chất ô nhiễm hữu cơ nói chung và PAHs nói riêng trong các mẫu tro thải được áp dụng trong các nghiên cứu trước đây thường tham khảo từ các phương pháp tiêu chuẩn nên tương đối phức tạp, tốn thời gian và sử dụng lượng lớn hóa chất, dung môi. Nghiên cứu này sử dụng kỹ thuật chiết siêu âm trực tiếp để chiết PAHs từ mẫu tro bay và tro xỉ của lò đốt rác thải sinh hoạt với một lượng nhỏ dung môi (6 mL) và thời gian chiết ngắn (30 phút). Dung môi toluene mang lại hiệu quả chiết cao hơn so với acetone và dichloromethane. Hàm lượng TOC có ảnh hưởng đến hàm lượng tổng PAHs. Cụ thể, mẫu tro xỉ có hàm lượng TOC và tổng PAHs đều cao gấp khoảng 6 lần so với mẫu tro bay. Hàm lượng PAHs tương đối thấp trong mẫu tro của nghiên cứu này so với một số nghiên cứu trước đây được thực hiện tại các quốc gia khác trên thế giới phản ánh điều kiện vận hành tốt của lò đốt được khảo sát. Quy trình phân tích PAHs trong mẫu tro với các ưu điểm như nhanh, đơn giản, tiết kiệm của nghiên cứu này có thể được áp dụng cho các khảo sát, đánh giá với quy mô lớn hơn về sự hình thành và phát thải PAHs từ hoạt động thiêu đốt rác thải cũng như các lĩnh vực sản xuất công nghiệp khác.

Tài liệu tham khảo

- [1] K. V. D. Berg, T. C. Duong, Solid and Industrial Hazardous Waste Management Assessment: Options and Actions Areas to Implement the National Strategy, The World Bank, 2018, <https://documents1.worldbank.org/>, 2018 (accessed on: October 20th, 2023).
- [2] S. R. Wild, D. J. Mitchell, C. M. Yelland, K. C. Jones, Arrested Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash as a Source of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) to the Environment, *Waste Manag. Res.*, Vol. 10, 1992, pp. 99-111, [https://doi.org/10.1016/0734-242X\(92\)90061-O](https://doi.org/10.1016/0734-242X(92)90061-O).
- [3] C. H. K. Lam, A. W. M. Ip, J. P. Barford, G. McKay, Use of Incineration MSW Ash: A Review, *Sustainability*, Vol. 2, 2010, pp. 1943- 1968, <https://doi.org/10.3390/su2071943>.
- [4] R. Sharma, M. Sharma, R. Sharma, V. Sharma, The Impact of Incinerators on Human Health and Environment, *Rev. Environ. Health*, Vol. 28, pp. 67-72, <https://doi.org/10.1515/reveh-2012-0035>.
- [5] N. T. Hue, N. T. T. Thuy, N. H. Tung, Polychlorobenzenes and Polychlorinated Biphenyls in Ash and Soil from Several Industrial Areas in North Vietnam: Residue Concentrations, Profiles and Risk Assessment, *Environ. Geochem. Health*, Vol. 38, 2016, pp. 399-411, <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9726-8>.
- [6] M. T. N. Pham, H. Q. Anh, X. T. Nghiem, B. M. Tu, T. N. Dao, M. H. Nguyen, Characterization of PCDD/Fs and Dioxin-like PCBs in Flue Gas from Thermal Industrial Processes in Vietnam: A Comprehensive Investigation on Emission Profiles and Levels, *Chemosphere*, Vol. 225, 2019, pp. 238-246, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.024>.
- [7] M. T. N. Pham, A. Q. Hoang, X. T. Nghiem, B. M. Tu, T. N. Dao, D. N. Vu, Residue Concentrations and Profiles of PCDD/Fs in Ash Samples from Multiple Thermal Industrial Processes in Vietnam: Formation, Emission Levels, and Risk Assessment, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Vol. 26, 2019, pp. 17719-17730, <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05015-2>.
- [8] T. T. T. Nguyen, A. Q. Hoang, V. D. Nguyen, H. T. Nguyen, T. V. Vu, X. T. Vuong, M. B. Tu, Concentrations, Profiles, Emission Inventory, and Risk Assessment of Chlorinated Benzenes in Bottom Ash and Fly Ash of Municipal and Medical Waste Incinerators in Northern Vietnam, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Vol. 28, 2021, pp. 13340-13351, <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11385-9>.
- [9] H. T. Nguyen, V. Q. Pham, T. P. M. Nguyen, T. T. T. Nguyen, B. M. Tu, P. T. Le, Emission and Distribution Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Solid Residues of Municipal and Industrial Waste Incinerators, Northern Vietnam, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Vol. 30, 2023, pp. 38255-38268, <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24680-4>.
- [10] C. Shen, X. Tang, J. Yao, D. Shi, J. Fang, M. I. Khan, S. A. Cheema, Y. Chen, Levels and Patterns of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Municipal Waste Incinerator Bottom Ash in Zhejiang Province, China, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 179, 2010, pp. 197-202, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.079>.
- [11] L. Zhao, F. S. Zhang, Z. Hao, H. Wang, Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Types of Hospital Waste Incinerator Ashes, *Sci. Total Environ.*, Vol. 397, 2008, pp. 24-30, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.040>.
- [12] J. D. Chou, M. Y. Wey, S. H. Chang, Emission of Pb and PAHs from Thermally Co-treated MSWI

- Fly Ash and Bottom Ash Process, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 150, 2008, pp. 27-36, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.041>.
- [13] Y. A. Levendis, A. Atal, J. B. Carlson, PAH and Soot Emissions from Burning Components of Medical Waste: Examination/Surgical Gloves and Cotton pads, *Chemosphere*, Vol. 42, 2001, pp. 775-83, [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(00\)00251-4](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(00)00251-4).
- [14] Z. Kosnar, F. Mercl, I. Perna, P. Tlustos, Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content in Fly Ash and Bottom Ash of Biomass Incineration Plants in Relation to the Operating Temperature and Unburned Carbon Content, *Sci. Total Environ.*, Vol. 563-564, 2016, pp. 56-61, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.059>.
- [15] T. L. Chung, C. J. Liao, G. P. C. Chien, Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Dibenzop-dioxins/Dibenzofurans in Ash from Different Units in a Municipal Solid Waste Incinerator, *Waste Manag. Res.*, Vol. 28, 2010, pp. 789-799, <https://doi.org/10.1177/0734242x09357221>.
- [16] I. Johansson, B. V. Bavel, Levels and Patterns of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Incineration Ashes, *Sci. Total Environ.*, Vol. 311, 2003, pp. 221-231, [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(03\)00168-2](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(03)00168-2).
- [17] I. Johansson, B. V. Bavel, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Weathered Bottom Ash from Incineration of Municipal Solid Waste, *Chemosphere*, Vol. 53, pp. 123-128, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00299-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00299-6).
- [18] H. Li, G. Liu, Y. Cao, Levels and Environmental Impact of PAHs and Trace Element in Fly Ash from a Miscellaneous Solid Waste by Rotary Kiln Incinerator, China, *Nat. Hazards*, Vol. 76, 2015, pp. 811-822, <http://dx.doi.org/10.1007/s11069-014-1520-x>.
- [19] Food and Agriculture Organization of the United Nations, Standard Operating Procedure for Soil Organic Carbon Walkley-Black Method: Titration and Colorimetric Method, 2019, <https://www.fao.org/3/ca7471en/ca7471en.pdf>.
- [20] W. M. G. Lee, S. Y. Yen, J. C. Chen, The Relation between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organic Carbon in Fly Ash from Municipal Incinerator, *J. Environ. Sci. Health*, Vol. 28, 1993, pp. 1495-1506, <https://doi.org/10.1080/10934529309375957>.
- [21] O. Dahl, H. Nurmesniemi, R. Poykio, G. Watkins, Comparison of the Characteristics of Bottom Ash and Fly Ash from a Medium-Size (32 MW) Municipal District Heating Plant Incinerating Forest Residues and Peat in a Fluidized-bed Boiler, *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, 2009, pp. 871-878, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.013>.
- [22] K. Manskinen, H. Nurmesniemi, R. Poykio, Occupational Risk Evaluation of Using Bottom Ash and Fly Ash as a Construction Material, *J. Hazard Toxic Radioact Waste*, Vol. 16, 2012, pp. 79-87, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000111](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000111).
- [23] L. Zhao, F. S. Zhang, M. Chen, Z. Liu, D. B. J. Wu, Typical Pollutants in Bottom Ashes from a Typical Medical Waste Incinerator, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 173, 2010, pp. 181-185, <https://doi.org/10.1016%2Fj.jhazmat.2009.08.066>.
- [24] R. Poykio, K. Manskinen, H. Nurmesniemi, O. Dahl, Comparison of Trace Elements in Bottom Ash and Fly Ash from a Large-sized (77 MW) Multi-fuel Boiler at the Power Plants of a Fluting Board Mill, Finland, *Energy Explor. Exploit.*, Vol. 29, 2011, pp. 217-234, <https://doi.org/10.1260/0144-5987.29.3.217>.
- [25] R. Poykio, K. Manskinen, H. Nurmesniemi, O. Dahl, Comparison of Trace Elements in Bottom Ash and Fly Ash from a Large-Sized (77 MW) Multi-Fuel Boiler at the Power Plant of a Fluting Board Mill, Finland, *Energy Explor. Exploit.*, Vol. 29, 2011, pp. 217-234, <https://doi/10.1260/0144-5987.29.3.217>.
- [26] US EPA, Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, 1984, https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-10/documents/method_610_1984.pdf.
- [27] US EPA, Method 625.1: Base/Neutrals and Acids by GC/MS, 2016, https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-08/documents/method_625-1_2016.pdf.
- [28] C. Samara, Analysis of Organic Particulate Matter, In: T. Kouimtzis, C. Samara (Eds.), *Airborne Particulate Matter, The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 4/4D, Springer, Berlin, Heidelberg, https://doi.org/10.1007/978-3-540-49145-3_9.
- [29] P. Sun, L. K. Weavers, P. Taerakul, H. W. Walker, Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) on Lime Spray Dryer (LSD) Ash Using Different Extraction Methods, *Chemosphere*, Vol. 62, 2006, pp. 265-274, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.014>.
- [30] Q. Gao, P. Haglund, L. Pommer, S. Jansson, Evaluation of Solvent for Pressurized Liquid Extraction of PCDD, PCDF, PCN, PCBz, PCPh and PAH in Torrefied Woody Biomass, *Fuel*, Vol. 154, 2015, pp. 52-58, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.068>.