



Original Article

# Study on the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Fingernail and Hair Samples by Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS)

Vu Thi Trang<sup>1</sup>, Nguyen Duc Hieu<sup>2,\*</sup>, Nguyen Thi Duyen<sup>2</sup>, Nguyen Xuan Thao<sup>2</sup>,  
Pham Hong Ngoc<sup>2</sup>, Pham Hong Thai<sup>2</sup>, Phan Thi Thanh Thuy<sup>2</sup>,  
Nguyen Thi Anh Huong<sup>2</sup>, Hoang Quoc Anh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Food Control, 65 Pham Than Duat, Hanoi, Vietnam

<sup>2</sup>VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam

Received 08<sup>th</sup> February 2024

Revised 29<sup>th</sup> October 2024; Accepted 04<sup>th</sup> November 2024

**Abstract:** Information about human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Vietnam is still very limited. In this study, an accurate method for the determination of 16 PAHs in human hair and fingernail samples was developed. The nail and hair samples were digested in sodium hydroxide solution. PAHs in the digested solutions were extracted using organic solvents such as hexane and dichloromethane. The extracts were cleaned up by using solid phase extraction (SPE) cartridges containing silica gel with dichloromethane/hexane mixture as elution solvent. PAHs were quantified by a gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) system operated in electron impact ionization and selected ion monitoring (EI/SIM) mode. The liquid-liquid extraction and SPE clean-up steps were investigated to obtain acceptable recovery of PAHs before application to nail and hair samples. Recovery of PAHs in spiked nail and hair samples ranged from 66% to 112%, indicating acceptable method accuracy. Concentrations of 16 PAHs in the nail and hair samples were 160 and 733 ng/g, respectively. Major PAHs found in the nail and hair samples were naphthalene, phenanthrene, fluoranthene, and pyrene. Additional studies on human biomonitoring of PAHs and their related compounds should be conducted in Vietnam.

**Keywords:** PAHs, fingernail, hair, GC/MS.

\* Corresponding author.

E-mail address: [nguyenduchieut\\_65@hus.edu.vn](mailto:nguyenduchieut_65@hus.edu.vn)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5644>

# Nghiên cứu phân tích hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) trong mẫu móng tay và tóc bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS)

Vũ Thị Trang<sup>1</sup>, Nguyễn Đức Hiếu<sup>2,\*</sup>, Nguyễn Thị Duyên<sup>2</sup>, Nguyễn Xuân Thảo<sup>2</sup>,  
Phạm Hồng Ngọc<sup>2</sup>, Phạm Hồng Thái<sup>2</sup>, Phan Thị Thanh Thủy<sup>2</sup>,  
Nguyễn Thị Ánh Hoàng<sup>2</sup>, Hoàng Quốc Anh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm Quốc gia, 65 Phạm Thận Duật, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 08 tháng 02 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 29 tháng 10 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 04 tháng 11 năm 2024

**Tóm tắt:** Thông tin về sự phơi nhiễm trên cơ thể người đối với các hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) ở Việt Nam còn rất hạn chế. Trong nghiên cứu này, một phương pháp phân tích chính xác nhằm xác định đồng thời 16 PAHs trong mẫu tóc và móng tay đã được khảo sát. Mẫu móng tay và tóc được phân hủy trong dung dịch sodium hydroxide. PAHs trong dung dịch kiểm được chiết vào dung môi hữu cơ như hexane hoặc dichloromethane. Dịch chiết được làm sạch với cột chiết pha rắn (SPE) chứa silica gel với dung môi rửa giải là hỗn hợp hexane và dichloromethane. PAHs được phân tích định lượng trên hệ thống sắc ký khí khối phổ (GC/MS) vận hành ở chế độ ion hóa va đập electron và quan sát chọn lọc ion (EI/SIM). Các bước chiết lỏng-lỏng và làm sạch mẫu với cột SPE được khảo sát độ thu hồi PAHs trước khi áp dụng cho các mẫu móng tay và tóc. Độ thu hồi của PAHs trong các mẫu móng tay và tóc thêm chuẩn dao động trong khoảng 66% đến 112%, cho thấy độ chính xác của phương pháp. Hàm lượng tổng 16 PAHs trong mẫu móng tay và tóc lần lượt là 160 và 733 ng/g. Các chất PAHs có hàm lượng lớn nhất phát hiện được trong cả 2 loại mẫu là naphthalene, phenanthrene, fluoranthene và pyrene. Các nghiên cứu tiếp theo để đánh giá mức độ phơi nhiễm PAHs và các hợp chất liên quan trên cơ thể người tại Việt Nam là rất cần thiết.

**Từ khóa:** PAHs, móng tay, tóc, GC/MS.

## 1. Mở đầu

Hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) là nhóm chất ô nhiễm hữu cơ điển hình có độc tính tương đối cao, bao gồm khả năng gây ung thư và ảnh hưởng đến các hệ cơ quan khác ở động vật và con người [1, 2]. Nhiều nghiên cứu đã báo cáo mức độ ô nhiễm PAHs trong các thành phần môi trường khác nhau (bụi, đất, không khí, nước, sinh vật,...) và từ đó đánh giá mức độ phơi nhiễm cũng như nguy cơ đối với sức khỏe con người của các hợp chất này [3, 4].

Con người có thể bị phơi nhiễm PAHs thông qua nhiều con đường khác nhau như hít thở không khí, sự nuốt phải bụi và đất, hút thuốc lá và qua con đường tiêu thụ thực phẩm và đồ uống [5]. Với những tác động tiêu cực đến sức khỏe có thể liên quan đến sự phơi nhiễm PAHs, việc giám sát sinh học các hợp chất này ở cơ thể người là vô cùng cần thiết.

Việc đánh giá phơi nhiễm có thể được chia thành phơi nhiễm từ các nguồn bên ngoài (external exposure) và phơi nhiễm được xác định bằng chính mẫu lấy từ cơ thể người (internal exposure). Phơi nhiễm trong cơ thể người là xác định hàm lượng của chất ô nhiễm và/hoặc chất chuyển hóa của chúng trong các loại mẫu sinh phẩm người như nước tiểu [6, 7],

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenduchieut\_65@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5644>

máu [8, 9] hoặc sữa mẹ [10]. Tuy nhiên, tiến hành nghiên cứu trên các loại mẫu sinh học này gặp phải một số khó khăn như quy trình lấy mẫu phức tạp (nhiều trường hợp cần sự hỗ trợ của nhân viên y tế), cần phải bảo quản nghiêm ngặt ở nhiệt độ thấp trong các dụng cụ chuyên dụng để tránh quá trình phân hủy mẫu [11]. Bên cạnh đó, một số loại mẫu sinh học không xâm lấn như tóc và móng tay đã khắc phục những nhược điểm của việc thu thập, lưu trữ và vận chuyển mẫu đã được quan tâm nghiên cứu trong những năm gần đây để đánh giá mức độ phơi nhiễm trên cơ thể người đối với nhiều nhóm chất hữu cơ khác nhau như PAHs, dioxins, polychlorinated biphenyls (PCBs), hóa chất bảo vệ thực vật hữu cơ (OCPs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), organophosphate esters (OPEs), phthalates và các chất dẻo hóa nhựa khác [12-16]. Một số nghiên cứu trước đây đã cho thấy mẫu tóc và móng tay là đối tượng phù hợp để đánh giá quá trình phơi nhiễm và tích lũy lâu dài các chất hữu cơ trên cơ thể người [12-16].

Toriba và cs. (2003) lần đầu tiên phát triển một phương pháp định lượng PAHs trong tóc người và chỉ ra rằng nồng độ PAHs trong tóc ở người hút thuốc cao hơn so với người không hút thuốc [17]. Sau đó, một số nghiên cứu khác đã được thực hiện để điều tra mối liên quan giữa nồng độ PAHs trong mẫu môi trường và mẫu tóc và móng tay người [18, 19]. Tại Việt Nam, nghiên cứu về các hợp chất hữu cơ nói chung và PAHs nói riêng trên các mẫu sinh phẩm ở người còn rất hạn chế. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành phát triển một phương pháp hiệu quả, chính xác để xác định hàm lượng 16 PAHs trong mẫu móng tay và mẫu tóc ở người. Các mẫu móng tay được phân hủy trong dung dịch kiềm sau đó được chiết vào dung môi hữu cơ và làm sạch trên cột chiết pha rắn chứa silica gel. Các PAHs được tách và định lượng trên hệ thống sắc ký khí khối phổ (GC/MS). Kết quả nghiên cứu sẽ góp phần xây dựng quy trình phân tích PAHs trong mẫu sinh phẩm người, hướng đến ứng dụng trong những nghiên cứu chuyên sâu với quy mô lớn về sự phơi nhiễm PAHs trên cơ thể người tại Việt Nam.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Chất chuẩn và hóa chất

Hỗn hợp chất chuẩn PAHs (H-QME-01 Quebec PAH Mix) được cung cấp bởi hãng AccuStandard, Mỹ bao gồm các chất phân tích: 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 và benzo[j]fluoranthene (Bb/jF), 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) với nồng độ 500 µg/mL mỗi chất. Hỗn hợp chất chuẩn đồng hành đánh dấu đồng vị: Nap d8, Acy d8, Phe d10, Pyr d10, BaP d12 và BP d12 (ES-2044 Surrogate Cocktail; Cambridge Isotope Laboratories, Mỹ) nồng độ 200 µg/mL mỗi chất. Dung dịch chất nội chuẩn chứa Chr d12 (DLM-261-1.2, Cambridge Isotope Laboratories, Mỹ) với nồng độ 200 µg/mL. Các dung dịch chuẩn làm việc có nồng độ 100 ng/mL được pha từ dung dịch chuẩn gốc bằng dung môi hexane.

Các dung môi tinh khiết sắc ký được sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: acetone (99,5%; Macron Fine Chemicals<sup>TM</sup>, Đức), hexane (96%; Daejung, Hàn Quốc), dichloromethane (DCM) (99,5%; Daejung, Hàn Quốc), ethyl acetate (EA) (99,98%; Fisher Chemical, Mexico). Sodium hydroxide (>98,5%) và sodium sulfate (>99%) cung cấp bởi Sharlau, Tây Ban Nha. Dung dịch NaOH 1 M để phân hủy mẫu được chuẩn bị bằng cách hòa tan 2 g NaOH trong 50 mL nước deion. Cột chiết pha rắn silica gel Bond Elut SI (500 mg, 3 mL, 120 µm) được cung cấp bởi Agilent Technologies, Mỹ.

### 2.2. Chuẩn bị mẫu tóc và móng tay

Mẫu móng tay và mẫu tóc trong nghiên cứu này được thu thập từ một số sinh viên nữ tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Các sinh viên trước khi cung cấp mẫu đã được thông tin đầy

đủ về mục đích thí nghiệm và hoàn toàn đồng ý để nhóm nghiên cứu lấy mẫu phục vụ nghiên cứu. Các mẫu móng tay ( $n = 1$ ) và tóc ( $n = 1$ ), mỗi mẫu có khối lượng khoảng 2 g, được cắt bằng kéo thép không gỉ thành từng đoạn nhỏ cỡ 2-3 mm sau đó bảo quản trong túi zip polyethylene ở nhiệt độ phòng đến khi phân tích.

### 2.3. Khảo sát độ thu hồi của PAHs trên cột chiết pha rắn silica gel

Mẫu khảo sát khảo sát độ thu hồi PAHs trên cột chiết pha rắn SPE được chuẩn bị bao gồm 200  $\mu\text{L}$  dung dịch chất chuẩn PAHs 100 ng/mL (20 ng mỗi chất) và 300  $\mu\text{L}$  hexane trong ống thủy tinh. Cột làm sạch được rửa bằng 3 mL EA, 3 mL DCM và 6 mL hexane. Mẫu khảo sát (500  $\mu\text{L}$ ) được nạp lên cột sau đó tráng rửa ống mẫu 2 lần, mỗi lần bằng 250  $\mu\text{L}$  hexane và chuyển lên cột. Tổng thể tích 1 mL mẫu được nạp lên cột là phân đoạn đầu tiên (F1). Các PAHs được rửa giải với 3 phân đoạn (F2, F3, F4), mỗi phân đoạn là 3 mL hỗn hợp EA/hexane (5:95, v/v). Dịch rửa giải các phân đoạn được thêm chất đồng hành (20 ng mỗi chất) và chất nội chuẩn (20 ng) rồi cô dưới dòng khí  $\text{N}_2$  đến 200  $\mu\text{L}$  trước khi phân tích trên hệ thống GC/MS.

### 2.4. Khảo sát độ thu hồi của PAHs qua bước chiết lỏng-lỏng

Các mẫu được sử dụng trong thí nghiệm khảo sát độ thu hồi của PAHs qua bước chiết lỏng-lỏng được ký hiệu lần lượt là H0, H1 (chiết với hexane) và D0, D1 (chiết với DCM). Các mẫu H0 và D0 được chuẩn bị với 200  $\mu\text{L}$  dung dịch chất đồng hành và 800  $\mu\text{L}$  acetone (mẫu trắng không thêm chuẩn) trong ống 10 mL. Mẫu H1 và D1 bao gồm 200  $\mu\text{L}$  dung dịch chuẩn PAHs 100 ng/mL, 200  $\mu\text{L}$  chất đồng hành và 600  $\mu\text{L}$  acetone (mẫu thêm chuẩn) trong ống 10 mL. Các ống mẫu được thêm 4 mL dung dịch NaOH 1 M, sau đó thêm 2 mL hexane vào 2 ống H0, H1 và 2 mL DCM vào 2 ống D0, D1. Các ống mẫu được lắc xoay bằng thiết bị vortex trong 1 phút sau đó ly tâm ở tốc độ 3500 rpm trong 5 phút. Pha hữu cơ tách ra được hút sang ống thủy tinh 10 mL khác, sau đó lặp lại quá trình trên thêm 2 lần. Các phần dịch

hữu cơ được gộp lại (cỡ 6 mL) sau đó thêm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  khan để loại bỏ lượng nước dư. Mẫu được thêm chất đồng hành và chất nội chuẩn sau đó cô đặc dưới dòng khí  $\text{N}_2$  về thể tích 200  $\mu\text{L}$  trước khi phân tích trên hệ thống GC/MS.

### 2.5. Khảo sát độ thu hồi của PAHs trong mẫu móng tay và tóc thêm chuẩn

Mẫu móng tay (kí hiệu N0 và N1, mỗi mẫu khoảng 0,1 g) và mẫu tóc (kí hiệu H0 và H1, mỗi mẫu khoảng 0,1 g) được phân hủy bằng 4 mL dung dịch NaOH 1 M ở nhiệt độ thường trong khoảng 1 ngày. Trước khi phân hủy mẫu, dung dịch chất chuẩn đồng hành (200  $\mu\text{L}$  100 ng/mL) được thêm vào ống N0 và H0 (mẫu không thêm chuẩn chất phân tích), trong khi dung dịch chất chuẩn PAHs (200  $\mu\text{L}$  100 ng/mL) và chất chuẩn đồng hành (200  $\mu\text{L}$  100 ng/mL) được thêm vào ống N1 và H1 (mẫu thêm chuẩn). Các ống mẫu sau đó được thêm 2 mL hexane (là dung môi chiết được lựa chọn ở mục 2.4) và lắc xoay trong 1 phút và ly tâm trong 5 phút ở tốc độ 3500 rpm. Pha hữu cơ được hút và chuyển vào ống thủy tinh 10 mL rồi lặp lại quá trình chiết thêm 2 lần nữa. Các phần dịch hữu cơ được gộp lại (cỡ 6 mL) sau đó thêm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  khan để loại bỏ lượng nước dư. Dịch chiết được cô dưới dòng khí  $\text{N}_2$  đến 500  $\mu\text{L}$  và được làm sạch trên cột SPE theo quy trình khảo sát tại mục 2.3. Mẫu sau khi làm sạch được thêm chất nội chuẩn (20 ng) và cô đặc về 200  $\mu\text{L}$  trước khi phân tích trên hệ thống GC/MS.

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

Các PAHs được tách và định lượng trên hệ thống sắc kí khí (GC 8890, Agilent Technologies) ghép nối detector khối phổ (MS 7010B GC/TQ) với cột tách mao quản DB-5ms (30 m  $\times$  0,25 mm  $\times$  0,25  $\mu\text{m}$ , Agilent Technologies). Chương trình nhiệt độ của lò cột được cài đặt như sau: 80  $^\circ\text{C}$  (giữ 1 phút), tăng đến 170  $^\circ\text{C}$  (20  $^\circ\text{C}$ /phút), tăng đến 220  $^\circ\text{C}$  (4  $^\circ\text{C}$ /phút), đến 270  $^\circ\text{C}$  (3  $^\circ\text{C}$ /phút) và tăng đến 310  $^\circ\text{C}$  (20  $^\circ\text{C}$ /phút, giữ 20 phút). Khí helium được sử dụng làm khí mang với tốc độ dòng 1,2 mL/phút. Mẫu được bơm ở chế độ không chia dòng với thể tích bơm mẫu 1  $\mu\text{L}$ . Nhiệt độ của bộ

phân kết nối (interface) và nguồn ion lần lượt là 310 °C và 230 °C. Detector MS được vận hành ở chế độ ion hóa va đập electron (EI) với năng lượng ion hóa 70 eV. Dữ liệu phổ được thu thập ở chế độ quan sát chọn lọc ion (SIM).

### 2.6. Công thức tính hàm lượng PAHs

Nồng độ PAHs ( $C_N$ , ng/mL) trong dịch chiết mẫu được xác định theo phương pháp nội chuẩn sử dụng chất chuẩn đồng hành theo công thức sau:  $C_N = (A_N/A_S - b) \times (C_S/a)$ . Trong đó:  $A_N$  và  $A_S$  là diện tích peak của chất phân tích và chất đồng hành,  $C_S$  là nồng độ của chất đồng hành (ng/mL),  $a$  và  $b$  là hệ số của phương trình hồi quy.

Hàm lượng PAHs trong mẫu tóc và móng tay ( $C$ , ng/g) được tính theo công thức:

$C = C_N \times V / m$ . Trong đó:  $C_N$  là nồng độ PAHs trong dịch chiết (ng/mL),  $V$  là thể tích dung dịch phân tích (mL) và  $m$  là khối lượng mẫu (g).

Độ thu hồi của chất phân tích ( $R_N\%$ ) trong mẫu thêm chuẩn được xác định bằng công thức sau:  $R_N\% = (C_{A1} - C_0) \times 100\% / C_{A0}$ . Trong đó:  $C_0$  là hàm lượng trong mẫu không thêm chuẩn (ng/g),  $C_{A1}$  là hàm lượng đo được trong mẫu thêm chuẩn (ng/g) và  $C_{A0}$  là mức hàm lượng thêm chuẩn ban đầu (ng/g).

Độ thu hồi của chất đồng hành ( $R_S\%$ ) trong các mẫu được xác định theo công thức:

$R_S\% = (A_{S1} / A_{IS1}) \times (A_{S0} / A_{IS0}) \times 100\%$ . Trong đó:  $A_{S1}$  và  $A_{IS1}$  là diện tích peak của chất đồng hành và chất nội chuẩn trong dịch chiết mẫu.  $A_{S0}$  và  $A_{IS0}$  là diện tích peak của chất đồng hành và chất nội chuẩn trong dung dịch chuẩn.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Kết quả phân tích dung dịch chuẩn

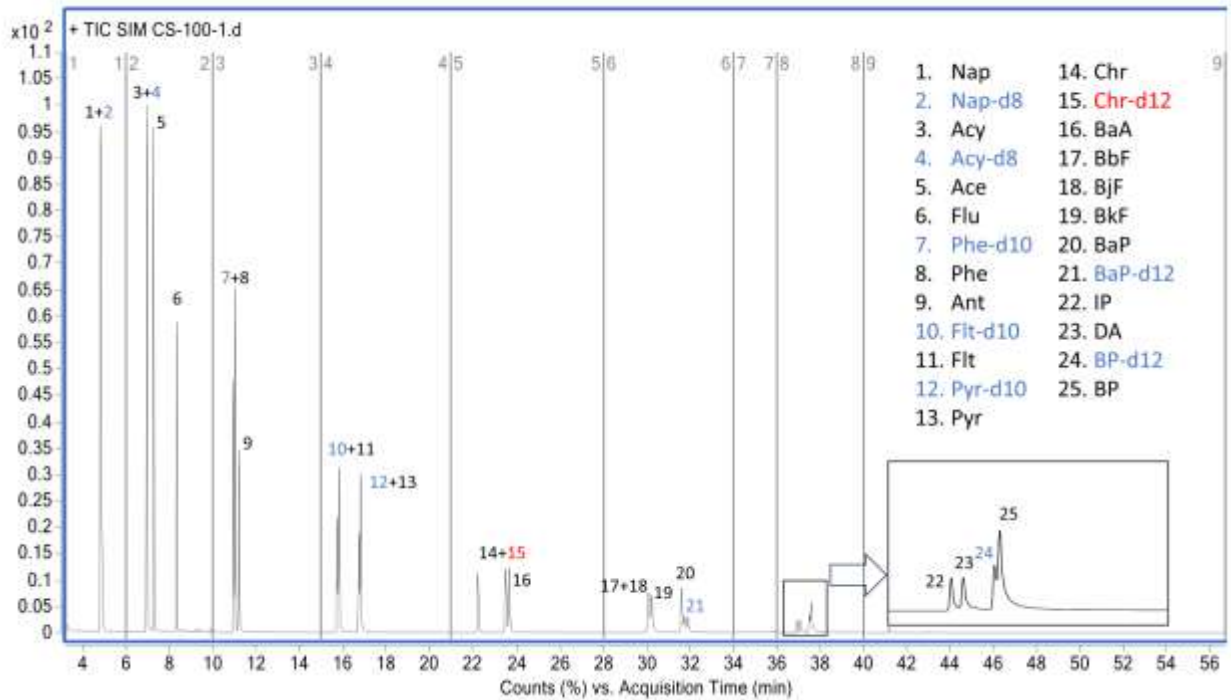
Dung dịch chuẩn PAHs với nồng độ từ 5 đến 500 ng/mL (nồng độ chất chuẩn đánh dấu đồng vị 100 ng/mL) được phân tích trên hệ thống GC/MS với các điều kiện nêu ở mục 2.6. Sắc đồ tổng ion của dung dịch chuẩn PAHs 100 ng/mL cho thấy hầu hết các peak được tách khỏi nhau đạt đến độ phân giải đường nền, các peak cân đối và chân peak hẹp (Hình 1). Các đồng phân benzofluoranthenes (BbF, BjF và BkF) có thời gian lưu gần nhau và không tách

được hoàn toàn thành 3 peak. Đây cũng là vấn đề gặp phải bởi các nghiên cứu khác khi sử dụng cột tách có pha tĩnh tương đương 5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxane. Thời gian lưu của các PAHs lần lượt là: Nap (4,811), Acy (6,949), Ace (7,257), Flu (8,328), Phe (11,017), Ant (11,193), Flt (15,812), Pyr (16,815), Chr (23,476), BaA (23,667), Bb/jF (30,101), BkF (30,244), BaP (31,625), IP (36,945), DA (37,113), BP (37,599) phút. Trong đó, cặp chất Bb/jF với thời gian lưu trùng nhau được định lượng cùng nhau dựa trên tổng diện tích peak.

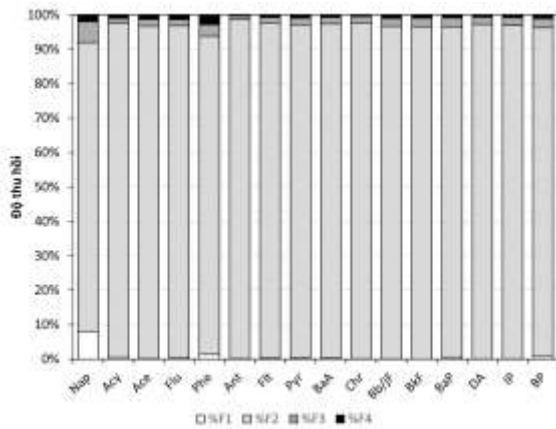
### 3.2. Độ thu hồi PAHs trên cột SPE

Silica gel là chất hấp phụ phổ biến được dùng để loại bỏ các chất cản trở trong quy trình phân tích PAHs và đã được đề cập đến trong phương pháp tiêu chuẩn Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbon của Cục Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA) [20]. Trong nghiên cứu này, quy trình làm sạch dịch chiết trên cột chiết pha rắn SPE chứa silica gel được khảo sát 4 phân đoạn với hệ dung môi rửa giải EA/hexane (5:95, v/v). Độ thu hồi của các PAHs qua từng phân đoạn được trình bày trong Hình 2. Ở phân đoạn F1 (gồm 1 mL dịch chiết và dịch tráng ống trong hexane) chỉ chứa lượng nhỏ một số chất như Nap (8%), Acy (1%), Phe (1%), BaP (1%) và BP (1%) cho thấy phần lớn các PAHs được giữ lại trên cột SPE. Phân đoạn này thường được loại bỏ vì có chứa một số tạp chất như hydrocarbon mạch hở gây ảnh hưởng đến đường nền và tín hiệu chất phân tích.

Ở phân đoạn F2, lượng lớn PAHs đều được rửa giải bằng 3 mL EA/hexane (5:95, v/v) với độ thu hồi từ 84–99%. Các phân đoạn tiếp theo (F3, F4) chỉ chứa một lượng nhỏ PAHs dao động từ 1% đến 6%. Từ các điều kiện khảo sát trên, thể tích dung môi rửa giải được lựa chọn là 3 mL để tiết kiệm dung môi và thời gian phân tích mẫu (bao gồm thời gian làm sạch và thời gian cô đặc dịch chiết). So với phương pháp tiêu chuẩn US EPA sử dụng kỹ thuật sắc ký cột (10 g silica gel hoạt hóa và khoảng 100 mL dung môi/cột) thì kỹ thuật SPE trong nghiên cứu của chúng tôi có ưu điểm đáng kể về độ tiện lợi và lượng dung môi được sử dụng ít (khoảng hơn 10 mL/cột).



Hình 1. Sắc đồ dung dịch chuẩn PAHs 100 ng/mL trên hệ thống GC/MS.

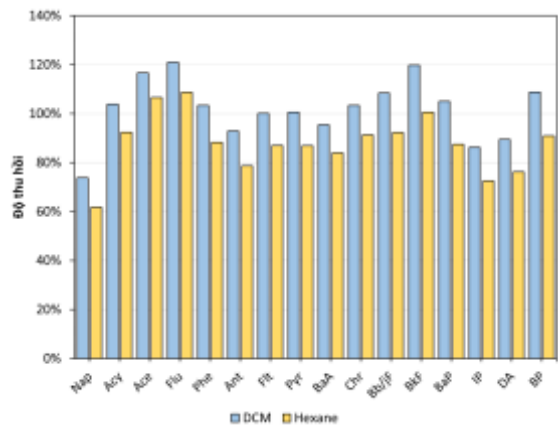


Hình 2. Độ thu hồi của PAHs theo từng phân đoạn rửa giải trên cột SPE silica gel.

3.3. Độ thu hồi PAHs qua bước chiết lỏng-lỏng

Trong quy trình xử lý mẫu, mẫu móng tay và tóc được phân hủy trong dung dịch kiềm NaOH 1 M sau đó được chiết lại vào dung môi hữu cơ. Trong nghiên cứu này chúng tôi tiến hành khảo sát độ thu hồi của PAHs với hai loại dung môi hexane và DCM. Độ thu hồi của các PAHs được thể hiện trong Hình 3 dao động

62-109% đối với dung môi hexane và 74-120% với dung môi DCM. Cả hexane và DCM đều đáp ứng được yêu cầu về độ thu hồi của chất phân tích ở mức nồng độ cỡ ppb.



Hình 3. Độ thu hồi PAHs qua bước chiết lỏng-lỏng với dung môi DCM và hexane.

Nhìn chung các PAHs được chiết vào dung môi DCM cho hiệu quả tốt hơn so với hexane. Tuy nhiên DCM có độc tính cao hơn hexane. Trong quá trình phân bố lớp hexane nổi lên

phía trên lớp dung dịch kiềm nên dễ dàng thao tác hút phần dung môi hữu cơ hơn so với DCM bị lắng xuống đáy ống nghiệm. Hơn nữa, khi sử dụng dung môi chiết là DCM thì quá trình loại bỏ nước có trong pha hữu cơ cũng khó khăn hơn so với việc sử dụng dung môi hexane (ví dụ cần lượng lớn  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  và làm khan nhiều lần mới loại bỏ được hoàn toàn nước). Do vậy trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng dung môi chiết là hexane cho các thí nghiệm tiếp theo.

#### 3.4. Độ thu hồi của PAHs và chất đồng hành

Đánh giá độ thu hồi của chất phân tích và các chất chuẩn đánh dấu đồng vị (chất đồng hành) là một trong những yếu tố không thể thiếu trong đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng (QA/QC) kết quả phân tích. Trong nghiên cứu này, độ thu hồi các chất chuẩn đồng hành dao động từ 56% đến 108% với thứ tự giảm dần lần lượt các chất là BP-d12 ( $108 \pm 18\%$ ), Flt-d10 ( $102 \pm 7\%$ ), Pyr-d10 ( $100 \pm 6\%$ ), Phe-d10 ( $89 \pm 7\%$ ), BaP-d12 ( $77 \pm 5\%$ ), Acy-d8 ( $75 \pm 9\%$ ) và Nap-d8 ( $57 \pm 8\%$ ). Theo phương pháp tiêu chuẩn Method 625.1: Base/Neutrals and Acids by GC/MS của US EPA thì độ thu hồi cho phép của các chất chuẩn 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%) [21]. Như vậy, độ thu hồi các chất đồng hành trong mẫu móng và tóc của nghiên cứu đều nằm trong khoảng độ thu hồi cho phép quy định bởi US EPA.

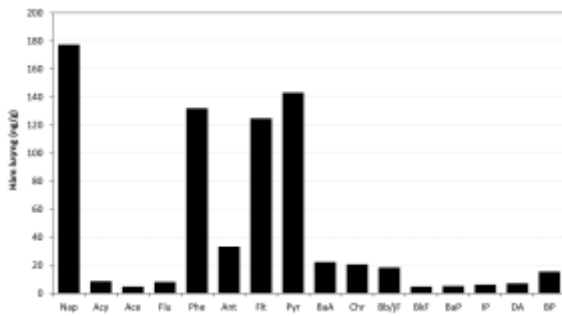
Độ thu hồi của 16 PAHs trên nền mẫu móng tay và mẫu tóc thêm chuẩn ở mức nồng độ 20 ng/g dao động từ 66% đến 112%. Đối với mẫu móng tay, độ thu hồi của các chất giảm theo thứ tự sau: Flu (97%), Ant (93%), Chr (92%), Phe, BaA (91%), Flt, BP (89%), DA (86%), Acy (85%), Ace (83%), Nap (82%), IP (80%), BaP (69%), Bb/jF và BkF (66%). Độ thu hồi của PAHs trong mẫu tóc có giá trị lần như sau: Nap (112%), Flu (97%), Ant (96%), Chr (94%), Phe, Pyr, BP (93%), Flt, BaA, DA (90%), Acy (86%), Ace (84%), IP (79%), Bb/jF, BaP (67%) và BkF (66%). Độ thu hồi

nằm trong khoảng trên 60% đến dưới 120% được chấp nhận rộng rãi cho yêu cầu phân tích lượng vết các chất hữu cơ trong môi trường.

#### 3.5. Kết quả phân tích PAHs trong mẫu tóc

Hàm lượng tổng 16 PAHs ( $\Sigma 16\text{PAHs}$ ) trong mẫu tóc của nghiên cứu này là 733 ng/g, nhìn chung tương đương so với các nghiên cứu trước đây trên thế giới. Lin và cs. (2020) đã báo cáo hàm lượng  $\Sigma 15\text{PAHs}$  trong mẫu tóc của các công nhân tại khu vực tái chế rác thải điện tử (EW), trẻ em và người lớn tại các khu vực dân cư dao động ở Trung Quốc dao động từ 6,24 đến 692 ng/g [14]. Các mẫu tóc của công nhân EW có hàm lượng PAHs cao nhất (trung bình 194 ng/g), sau đó là người trưởng thành (trung bình 128 ng/g) và trẻ em không thuộc khu tái chế (trung bình 62,5 ng/g). Hàm lượng PAHs trong tóc của công nhân EW và người trưởng thành (không thuộc EW) không có sự khác biệt đáng kể có thể do tiếp xúc với một số nguồn phơi nhiễm khác như phương tiện giao thông, khói thuốc, các hoạt động thiêu đốt [14]. Các mẫu tóc của trẻ em có hàm lượng PAHs thấp hơn có thể do phần lớn thời gian ở trong nhà, ít tiếp xúc với các hoạt động bên ngoài [14]. Một nghiên cứu khác tại Trung Quốc cũng đã chỉ ra rằng độ tuổi có ảnh hưởng đến sự tồn tại PAHs trên tóc, mức hàm lượng PAHs tăng dần theo 3 độ tuổi thanh niên (trung bình  $398 \pm 8$  ng/g), trung niên (trung bình  $575 \pm 180$  ng/g) và người cao tuổi (trung bình  $1120 \pm 324$  ng/g) [13]. Bên cạnh đó, những người hút thuốc cũng là một trong những đối tượng được quan tâm trong nhiều nghiên cứu đánh giá mức độ phơi nhiễm PAHs ở người [13, 22]. Wang và các cộng sự (2019) đã báo cáo hàm lượng PAHs trong các mẫu tóc của người hút thuốc và không hút thuốc dao động từ 161 đến 1350 ng/g, nhìn chung tương đương hoặc cao hơn so với nghiên cứu của chúng tôi [13]. Hàm lượng 16 PAHs trong mẫu tóc của chúng tôi nằm trong khoảng hàm lượng được báo cáo bởi một nghiên cứu trước đây trên 52 người lớn trong độ tuổi 16 đến 71 tại Việt Nam (217 đến 1173 ng/g) [23].

Hàm lượng của từng chất PAHs trong mẫu tóc của nghiên cứu này được trình bày trong Hình 4. Tỷ lệ của các PAHs trong hàm lượng tổng giảm dần theo thứ tự sau: Nap (24%) > Pyr (20%) > Phe (18%) > Flt (17%) > Ant (5%) > BaA, Chr, Bb/jF (3%) > BP (2%) > Acy, Ace, Flu, BkF, BaP, IP, DA (khoảng 1%). Các PAHs có khối lượng phân tử lớn (4–6 vòng, HMW, 48%) có tỷ lệ tương đương với các PAHs có khối lượng phân tử nhỏ (2–3 vòng, LMW, 52%). Đặc trưng tích lũy của PAHs trong mẫu tóc của nghiên cứu này nhìn chung tương tự với các mẫu tóc tại Trung Quốc với các chất chính là Nap, Flt, Phe, Ant và Pyr [14]. Wang và các cộng sự (2019) cũng báo cáo hàm lượng PAHs trong mẫu tóc tại Trung Quốc với tỷ lệ Nap tương đối cao (46%) sau đó là Phe (29%) và Flt (12%), các hợp chất còn lại đóng góp tỷ lệ tương đối nhỏ trong hàm lượng tổng PAHs [13].

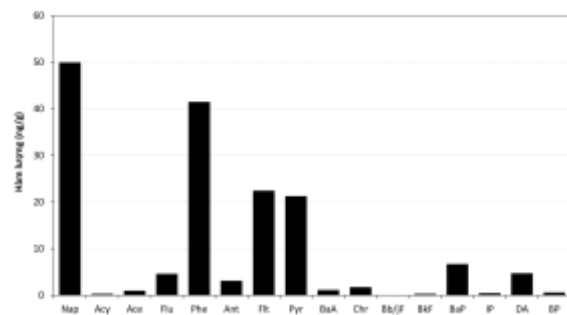


Hình 4. Hàm lượng của PAHs trong mẫu tóc của nghiên cứu này.

### 3.5. Kết quả phân tích PAHs trong mẫu móng tay

Hàm lượng  $\Sigma 16$ PAHs trong mẫu móng tay có giá trị 160 ng/g, thấp hơn đáng kể so với mẫu tóc. Hàm lượng PAHs đo được trong mẫu móng tay của chúng tôi tương đương so với các mẫu của một số nghiên cứu tại Trung Quốc [24-26]. Ma và các cộng sự (2021) báo cáo hàm lượng  $\Sigma 16$ PAHs trong mẫu móng tay của 4 nhóm đối tượng bao gồm công nhân khu vực tái chế rác thải điện tử (EW), công nhân không thuộc khu vực tái chế rác thải điện tử, người trưởng thành và trẻ em tại khu vực dân cư [24]. Các mẫu công nhân EW (trung bình 107 ng/g), công nhân không thuộc EW (trung bình 90,0 ng/g) và cư dân trưởng thành (trung bình 93,3 ng/g)

không có sự khác biệt đáng kể, mặc dù hàm lượng PAHs cao hơn được tìm thấy trong các mẫu công nhân EW [24]. Tuy nhiên hàm lượng PAHs trong mẫu móng tay trẻ em lại cao hơn đáng kể (trung bình 509 ng/g) so với người lớn. Điều này có thể được lý giải do trẻ em thường xuyên chạm vào các bề mặt có dính bụi dẫn đến PAHs trong bụi xâm nhập vào móng tay [25]. Một nghiên cứu khác tại Trung Quốc cũng đã tìm thấy hàm lượng  $\Sigma 16$ PAHs trong móng tay ở mức trung bình 831 ng/g, cao hơn nhiều lần so với nghiên cứu của chúng tôi [26].



Hình 5. Hàm lượng của PAHs trong mẫu móng tay của nghiên cứu này.

Hàm lượng của từng chất PAHs trong mẫu móng tay của nghiên cứu này được trình bày trong Hình 5. Một số PAHs chiếm ưu thế là Nap (31%), Phe (26%), Flt (14%), Pyr (13%) và BaP (5%). Các hợp chất còn lại chiếm tỷ lệ tương đối nhỏ (từ 0,2 đến 4%). Bb/jF không được phát hiện trong mẫu móng nghiên cứu. Các HMW-PAHs (37%) chiếm tỷ lệ thấp hơn các LMW-PAHs (63%). Đặc trưng tích lũy của PAHs trong mẫu móng tay của chúng tôi tương tự với báo cáo của Ma và các cộng sự (2021) với các hợp chất chính là Nap, Phe và Flt chiếm 62% trong tổng số PAHs [24]. Điều này cũng được chỉ ra trong một nghiên cứu khác tại Trung Quốc khi báo cáo Nap (50%), Phe (17%) và Flt (10%) là các hợp chất điển hình [26].

## 4. Kết luận

Đây là một trong những nghiên cứu đầu tiên tại Việt Nam tiến hành phân tích hàm lượng 16 PAHs trong mẫu móng tay và tóc. Quy trình xử



lý mẫu tương với các bước chính như sau: i) Phân hủy mẫu bằng dung dịch kiềm; ii) Chiết PAHs vào dung môi hữu cơ như hexane; iii) Làm sạch dịch chiết mẫu trên cột SPE silica gel; và iv) Phân tích định lượng trên hệ thống GC/MS. Quy trình xử lý mẫu được áp dụng có các ưu điểm như sử dụng lượng nhỏ dung môi, hóa chất và cho kết quả phân tích đáng tin cậy. Sự có mặt của PAHs đã được phát hiện trong mẫu tóc và móng tay với mức hàm lượng nhìn chung thấp hơn so với các mẫu tại Trung Quốc. Các nghiên cứu tiếp theo về sự phơi nhiễm PAHs trên cơ thể người tại Việt Nam là rất cần thiết, đặc biệt ở trên đối tượng phơi nhiễm nghề nghiệp và trẻ em.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.04-2023.25.

### Tài liệu tham khảo

- [1] E. Koike, R. Yanagisawa, H. Tokano, Toxicological Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives on Respiratory Cells, Atmos, Environ., Vol. 97, 2014, pp. 529-536, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.04.003>.
- [2] P. Luo, L.J. Bao, S.M. Li, E.Y. Zeng, Size-Dependent Distribution and Inhalation Cancer Risk of Particle-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at a Typical E-Waste Recycling and an Urban Site, Environ. Pollut., Vol. 200, 2015, pp. 10-15, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.007>.
- [3] A. M. Calafat, Z. Kuklenyik, J. A. Reidy, S. P. Caudill, J. Ekong, L. L. Needham, Urinary Concentrations of Bisphenol a and 4-Nonylphenol in a Human Reference Population, Environ. Health Perspect., Vol. 133, 2005, pp. 391-395, <https://doi.org/10.1289/ehp.7534>.
- [4] K. Fent, Ecotoxicological Effects at Contaminated Sites, Toxicology, Vol. 205, 2004, pp. 223-240, <https://doi.org/10.1016/j.tox.2004.06.060>.
- [5] K. Sun, Y. Song, F. He, M. Jing, J. Tang, R. Liu, A Review of Human and Animals Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Health Risk and Adverse Effects, Photo- Induced Toxicity and Regulating Effect of Microplastics, Sci. Total Environ, Vol. 773, 2021, pp. 145403, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145403>.
- [6] G. Fillmann, G. M. Watson, M. Howsam, E. Francioni, M. H. Depledge, J. W. Readman, Urinary PAH Metabolites as Biomarkers of Exposure in Aquatic Environments, Environ. Sci. Technol., Vol. 38, 2004, pp. 2649-2656, <https://doi.org/10.1021/es0350839>.
- [7] O. Alshaarawy, H. A. Elbaz, M. E. Andrew, The Association of Urinary Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Biomarkers and Cardiovascular Disease in the US Population, Environ. Int., Vol. 89-90, 2016, pp. 174-178, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.006>.
- [8] T. Zhou, Z. Li, F. Zhang, X. Jiang, W. Shi, L. Wu, P. Christie, Concentrations of Arsenic, Cadmium and Lead in Human Hair and Typical Foods in Eleven Chinese Cities, Environ. Toxicol. Pharmacol., Vol. 48, 2016, pp. 150-156, <https://doi.org/10.1016/j.etap.2016.10.010>.
- [9] S. Yin, M. Tang, F. Chen, T. Li, W. Liu, Environmental Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): The Correlation with and Impact on Reproductive Hormones in Umbilical Cord Serum, Environ. Int., Vol. 220, 2017, pp. 1429-1437, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.090>.
- [10] S. N. Zhou, A. Buchar, S. Siddique, L. Takser, N. Abdelouahab, J. Zhu, Measurements of Selected Brominated Flame Retardants in Nursing Women: Implications for Human Exposure, Environ. Sci. Technol, Vol. 48, 2014, pp. 8873-8880, <https://doi.org/10.1021/es5016839>.
- [11] E. Gaudreau, R. Berune, J. F. Bienvenu, N. Fleury, Stability Issues in the Determination of 19 Urinary (Free and Conjugated) Monohydroxy Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Anal. Bioanal. Chem., Vol. 408, 2016, pp. 4021-4033, <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9491-2>.
- [12] A. Alves, A. Covaci, S. Voorpoels, Method Development for Assessing The Human Exposure to Organophosphate Flame Retardants in Hair and Nails, Chemosphere, Vol. 168, 2017, pp. 692-698, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.006>.
- [13] C. Wang, S. Zhou, S. Wu, J. Tang, H. Li, J. Du, Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in People Living in Urban and Rural Areas as Revealed by Hair Analysis, Chemosphere, Vol. 246, 2020, pp. 125764, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125764>.

- [14] M. Lin, J. Tang, S. Ma, Y. Yu, G. Li, R. Fan, B. Mai, T. An, Insights Into Biomonitoring of Human Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Hair Analysis: A Case Study in E-Waste Recycling Area, *Environ. Int.*, Vol. 136, 2020, pp. 105432, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105432>.
- [15] F. S. Cai, B. Tang, J. Zheng, Z. Yan, W. K. Luo, M. He, X. J. Luo, M. Z. Ren, Y. J. Yu, B. X. Mai, Fetal Exposure to Organic Contaminants Revealed by Infant Hair: A Preliminary Study in South China, *Environ. Pollut.*, Vol. 316, 2023, pp. 120536, <https://doi.org/10.1002/bmc.222>.
- [16] D. Lu, C. Feng, Y. Lin, D. Wang, H. S. S. Ip, X. Qiu, G. Wang, J. She, Determination of Organochlorines, Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers in Human Hair: Estimation of External and Internal Exposure, *Chemosphere*, Vol. 114, 2014, pp. 327-226, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.109>.
- [17] A. Toriba, Y. Kuramae, T. Chetiyanolornkul, R. Kizu, T. Makino, H. Nakazawa, K. Hayakawa, Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Human Hair by HPLC with Fluorescence Detection: A Biological Monitoring Method to Evaluate The Exposure to PAHs, *Biomed. Chromatogr.*, Vol. 17, 2003, pp. 126-132, <https://doi.org/10.1002/bmc.222>.
- [18] T. Hasei, A. Ohno, R. Tsukuda, T. Inoue, T. Watanabe, Determination of 3,6-Dinitrobenzo[e]pyrene in Tea Leaves as a Possible Exposure Source and in Human Hair as a Biomarker Using a Two-dimensional HPLC System, *J. Health Sci.*, Vol. 57, 2011, pp. 53-59, <https://doi.org/10.1248/jhs.57.53>.
- [19] W. Wang, M. J. Huang, C. Y. Chan, K. C. Cheung, M. H. Wong, Risk Assessment of Non-dietary Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) via House PM2.5, TSP and Dust and the Implications from Human Hair, *Atmos. Environ.*, Vol. 73, 2013, pp. 204-213, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.007>.
- [20] US EPA, Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, 1984, [https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-10/documents/method\\_610\\_1984.pdf/](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-10/documents/method_610_1984.pdf/), 2015 (accessed on: January 8<sup>th</sup>, 2024).
- [21] 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/](https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-08/documents/method_625-1_2016.pdf/), 2017 (accessed on: January 8<sup>th</sup>, 2024).
- [22] Y. Yamamoto, A. Ishizaki, H. Kataoka, Biomonitoring Method For the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Hair By Online In-Tube Solid-Phase Microextraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography and Fluorescence Detection, *J. Chromatogr. B*, Vol. 1000, 2015, pp. 187-191, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.07.033>.
- [23] P. T. Vi, N. T. Ngoc, T. T. Kim, N. T. Quynh, D. H. Anh, P. H. Viet, Dertermination of PAHs Content in Hair Sample of Smokers and Non-smokers Using Gas Chromatography in Hyphenation with Mass Spectrometry, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, Vol. 35, No. 3, 2019, pp. 108-117, <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4916>.
- [24] S. Ma, Z. Zeng, M. Lin, J. Tang, Y. Yang, Y. Yu, G. Li, T. An, PAHs and Their Hydroxylated Metabolites in the Human Fingernails from E-Waste Dismantlers: Implications for Human Non-Invasive Biomonitoring and Exposure, *Environ. Pollut.*, Vol. 283, 2021, pp. 117059, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117059>.
- [25] E. Mendelsohn, A. Hagopian, K. Hoffman, C. M. Butt, A. Lorenzo, J. Congleton, T. F. Webster, H. M. Stapleton, Nail Polish as a Source of Exposure to Triphenyl Phosphate, *Environ. Int.*, Vol. 86, 2016, pp. 45-51, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.10.005>.
- [26] Z. Zeng, Y. Gao, J. Gui, M. Lin, J. Tang, F. Wang, Y. Yang, Y. Yu, S. Ma, Liquid-liquid Extraction Combined with Online Cleanup for the Simultaneous Determination of PAHs by GC-MS/MS and Their Hydroxylated Metabolites by LC-MS/MS in Human Fingernails, *J. Chromatogr. B*, Vol. 1188, 2022, pp. 123057, <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2021.123057>.