



Original Article

A Review on Analytical Methods for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Waste Incinerator Ash Samples

Nguyen The Hieu¹, Kieu Thi Huyen¹, Hoang Quoc Anh¹,
Nguyen Thi Anh Huong¹, Nguyen Thi Quynh Hoa^{2,*}

¹VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam

²Hung Yen University of Technology and Education, Khoai Chau, Hung Yen, Vietnam

Received 21st May 2024

Revised 27th March 2025; Accepted 12th June 2025

Abstract: Residual ash from waste incinerators can be reused for different purposes; however, this material can also contain substantial amounts of toxicants including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Therefore, several studies on PAHs in ash samples have been performed over the last five decades. This review paper investigated the determination methods of PAHs in incinerator ash samples from available databases, providing insights into trends and improvements in PAH analytical procedures, and referencing information for further studies on this pollutant class in waste from Vietnam. The analytical procedures of PAHs in ash samples usually include main steps such as: i) Sample collection and storage; ii) Sample extraction; iii) Extract treatment and concentration; and iv) Quantitative analysis by gas or liquid chromatography. Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) has been commonly applied to separate and quantify PAHs because of its high selectivity, high accuracy, and low detection limits. Additional studies on method development and validation for PAHs and their derivatives in waste should be conducted in Vietnam and other developing countries.

Keywords: PAHs, ash, waste incinerator, analytical method, GC/MS.

* Corresponding author.

E-mail address: hoanguyen@utehy.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5688>

Tổng quan về phương pháp phân tích hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) trong mẫu tro từ lò đốt rác thải

Nguyễn Thế Hiếu¹, Kiều Thị Huyền¹, Hoàng Quốc Anh¹,
Nguyễn Thị Ánh Hoàng¹, Nguyễn Thị Quỳnh Hoa^{2,*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, Khoái Châu, Hưng Yên, Việt Nam

Nhận ngày 21 tháng 5 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 27 tháng 3 năm 2025; Chấp nhận đăng ngày 12 tháng 6 năm 2025

Tóm tắt: Tro thải từ lò đốt rác có thể được tái sử dụng cho những mục đích khác nhau, tuy nhiên nguồn vật liệu này cũng chứa một lượng đáng kể các chất độc hại bao gồm hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs). Vì vậy, các nghiên cứu về PAHs trong mẫu tro thải đã được thực hiện trong vòng hơn 5 thập kỉ qua. Nghiên cứu tổng quan này tập hợp thông tin về phương pháp phân tích PAHs trong mẫu tro của lò đốt rác từ các cơ sở dữ liệu hiện có, nhằm tìm ra những xu hướng và cải tiến trong quy trình phân tích PAHs, phục vụ cho các nghiên cứu về nhóm chất ô nhiễm này trong chất thải tại Việt Nam. Quy trình phân tích PAHs trong mẫu tro thường gồm các bước cơ bản như: i) Lấy mẫu và bảo quản mẫu; ii) Chiết mẫu; iii) Xử lý dịch chiết mẫu và cô đặc; và iv) Phân tích định lượng bằng phương pháp sắc ký khí hoặc sắc ký lỏng. Phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS) được sử dụng phổ biến nhất để tách và định lượng PAHs vì phương pháp này có độ chọn lọc và độ chính xác cao, giới hạn phát hiện thấp. Các nghiên cứu tiếp theo về phát triển, thẩm định phương pháp phân tích PAHs và các dẫn xuất trong chất thải là rất cần thiết ở Việt Nam và các quốc gia đang phát triển khác.

Từ khóa: PAHs, tro, lò đốt rác thải, phương pháp phân tích, GC/MS.

1. Mở đầu

Hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) là các chất ô nhiễm hữu cơ, trong phân tử của chúng có hai hay nhiều vòng thơm, được hình thành chủ yếu do quá trình đốt cháy không hoàn toàn các chất hữu cơ [1]. PAHs trong điều kiện thường tồn tại ở thể rắn, có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tương đối cao, áp suất bay hơi và độ tan trong nước thấp [2]. Cục Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA) đã quy định 16 PAHs cần được ưu tiên nghiên cứu bao gồm: 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) [3]. Các nghiên cứu trên động vật thí nghiệm đã chỉ ra khả năng gây ung thư và gây đột biến gen của một số PAHs, đặc biệt là các chất có phân tử khối lớn [4]. Trong đó, Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC) đã liệt kê BaP trong nhóm 1A là chất gây ung thư ở người [5]. Con người có thể phơi nhiễm PAHs thông qua các con đường khác nhau như hít thở không khí, ăn uống, hấp thụ bụi, tiếp xúc qua da [6].

Tro thải là một nguồn phát thải PAHs được quan tâm nghiên cứu do việc sử dụng vật liệu này cho mục đích cải tạo đất, dẫn đến nguy cơ phơi nhiễm của các chất độc (bao gồm PAHs) từ tro vào đất, thực vật và đi vào chuỗi thức ăn của

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: hoanguyen@utehy.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5688>

người và động vật [7]. Mặc dù lượng lớn rác thải có thể được xử lý bằng phương pháp đốt nhưng điều kiện đốt không phù hợp có thể dẫn đến sự hình thành không chủ định và tích lũy các chất ô nhiễm hữu cơ trong tro thải [1, 8]. Hàm lượng của một số PAHs trong mẫu tro thải của lò đốt rác sinh hoạt tại Vương quốc Anh đã được báo cáo từ những năm 1970 [9]. Các PAHs phát hiện được bao gồm Phe, Ant, Flt, Pyr, benzo[fluoranthene], benzo[pyrene], perylene, anthanthrene và một số dẫn xuất methyl của Phe, Chr, BaA với tổng hàm lượng lên đến 724 ng/g [9]. Sau đó, PAHs đã được tìm thấy trong mẫu tro thải của các lò đốt rác tại các quốc gia khác nhau trên thế giới như Vương quốc Anh [10], Italia [11], Thụy Điển [8], Phần Lan [12], Đài Loan [13] và Trung Quốc [14]. Vì PAHs trong tro có thể di chuyển và gây ô nhiễm môi trường đất [15], việc sử dụng tro thải cần phải được thực hiện với quy trình giám sát nghiêm ngặt [16, 17].

Tại Việt Nam, các nghiên cứu về PAHs trong mẫu tro thải của lò đốt rác còn rất hạn chế [18, 19]. Hoang và cộng sự (2020) đã xác định hàm lượng của PAHs và dẫn xuất methyl hóa (Me-PAHs) trong mẫu gộp tro xỉ lấy tại các lò đốt rác thải sinh hoạt ở miền Bắc Việt Nam với hàm lượng $\Sigma 19\text{PAHs}$ và $\Sigma 15\text{Me-PAHs}$ lần lượt là 140 và 38 ng/g với Nap và Phe là các chất chính [18]. Hàm lượng $\Sigma 18\text{PAHs}$ (bao gồm 2 dẫn xuất Me-Nap) trong các mẫu tro của lò đốt rác tại một số tỉnh ở miền Bắc Việt Nam như Hà Nội, Hòa Bình, Bắc Ninh, Bắc Giang, Hải Dương, Vĩnh Phúc và Hải Phòng dao động trong khoảng rộng từ 430 đến 785000 ng/g đối với mẫu tro bay và từ 52 đến 6090 ng/g đối với mẫu tro xỉ [19]. Một số nguyên nhân dẫn đến sự thiếu hụt thông tin về PAHs trong tro thải ở Việt Nam là do chưa có những phương pháp tiêu chuẩn dành cho nhóm chất này trong nền mẫu tro thải và còn ít các nghiên cứu chuyên sâu về phát triển phương pháp phân tích PAHs trong mẫu tro ở nước ta. Vì vậy, bài báo tổng quan này được thực hiện nhằm tập hợp cơ sở dữ liệu hiện có về phương pháp phân tích PAHs trong mẫu tro, phục vụ cho các nghiên cứu về nhóm chất ô nhiễm này trong chất thải tại Việt Nam.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Phương pháp thu thập thông tin

Các nghiên cứu khoa học có nội dung liên quan đến PAHs trong mẫu tro của lò đốt rác thải được tìm kiếm và đánh giá theo phương pháp PRISMA (Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses) với 3 bước cơ bản: i) Phát hiện; ii) Sàng lọc; và iii) Lựa chọn. Tổ hợp từ khóa được sử dụng là “PAHs” và “incinerator ash”. Các nền tảng cơ sở dữ liệu được sử dụng để tìm kiếm bao gồm: ScienceDirect, SpringerLink, PubMed, ACS Publications, Wiley Online Library, Taylor và Francis Online và MDPI. Các bài báo khoa học được phát hiện và sàng lọc sơ bộ thông qua đánh giá tiêu đề, từ khóa và tóm tắt. Các bài báo sau đó tiếp tục được sàng lọc chuyên sâu và lựa chọn dựa trên các tiêu chí như sau: i) Được công bố trên các tạp chí thuộc hệ thống ISI/Scopus; ii) Có bao gồm nội dung chi tiết về quy trình phân tích PAHs trong mẫu tro (đề cập trực tiếp trong bài báo hoặc dữ liệu bổ sung); iii) Sử dụng phương pháp phân tích là sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC/MS) hoặc phương pháp khác có độ chọn lọc tương đương hoặc cao hơn; và iv) Có báo cáo các thông số về đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng (QA/QC).

2.2. Phương pháp phân tích thông tin

Các bài báo khoa học sau khi được lựa chọn để đưa vào bài tổng quan này sẽ được nghiên cứu, phân tích và thu thập thông tin, nhằm tìm ra những xu hướng và cải tiến trong quy trình phân tích PAHs trong nền mẫu tro của lò đốt rác thải. Các nội dung được tổng quan liên quan đến quy trình phân tích PAHs trong mẫu tro bao gồm: i) Phương pháp thu thập mẫu; ii) Phương pháp chuẩn bị mẫu; iii) Phương pháp chiết mẫu; iv) Phương pháp làm sạch dịch chiết mẫu; v) Phương pháp phân tích định lượng PAHs; và vi) Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng trong quy trình phân tích. Điều kiện của từng phương pháp sẽ được tập hợp, so sánh để nhận xét về ưu, nhược điểm và khả năng áp dụng. Hiệu năng của phương pháp phân tích sẽ được đánh giá dựa trên các yếu tố như: độ

đúng, độ chụm, giới hạn phát hiện và hiệu quả (được thể hiện qua các yếu tố như đơn giản, nhanh, tiết kiệm dung môi, hóa chất). Bảng 1

trình bày thông tin về quy trình phân tích PAHs trong mẫu tro lò đốt được báo cáo bởi các nghiên cứu trước đây.

Bảng 1. Quy trình phân tích PAHs trong mẫu tro lò đốt

Loại mẫu	Chất phân tích	Phương pháp chiết mẫu	Phương pháp làm sạch	Phương pháp phân tích	Đánh giá phương pháp	TL TK
Tro bay và tro xỉ lò đốt rác sinh hoạt	17 PAHs	Chiết Soxhlet với toluene trong 24 h	Cột silica gel phản hoạt hóa	GC-MS, cột HP-5MS, nội chuẩn	RSD 5–20% MDL 0,2–0,5 ng/g	[8]
Tro bay lò đốt rác sinh hoạt	13 PAHs	Chiết Soxhlet với DCM trong 12 h	Cột Florisil	HPLC–FLD, cột Spherisorb S5 ODS 2, ngoại chuẩn	R% 80–100% RSD < 15%	[10]
Tro bay và tro xỉ lò đốt rác sinh hoạt	16 PAHs	Chiết Soxhlet với DCM/hexane (1:1)	Cột silica gel phản hoạt hóa	GC-MS, cột DB-5MS, nội chuẩn	–	[13]
Tro bay và tro xỉ lò đốt rác y tế và sinh hoạt	16 PAHs	Chiết ASE với DCM/hexane (1:1)	Cột Florisil	GC-MS, cột DB-5MS, nội chuẩn	–	[14]
Tro bay và tro xỉ lò đốt rác sinh hoạt	11 PAHs	Chiết siêu âm và hồi lưu với toluene	Phân bố lỏng lỏng với DMSO	HPLC–FLD, ngoại chuẩn	MDL <0,1 ng/g	[15]
Tro xỉ lò đốt rác sinh hoạt	16 PAHs	Chiết Soxhlet với toluene trong 24 h	Cột silica gel phản hoạt hóa	GC-MS, cột HP-5MS, nội chuẩn	RSD 5–20% MDL 0,2–0,5 ng/g	[16]
Tro xỉ lò đốt rác sinh hoạt	16 PAHs	Chiết Soxhlet với toluene trong 24 h	Cột silica gel phản hoạt hóa	GC-MS, cột VS-5ms, nội chuẩn	–	[17]
Tro bay và tro xỉ lò đốt rác sinh hoạt	17 PAHs	Chiết Soxhlet với acetone/hexane (1:1)	Cột silica gel	GC-MS, cột DB-5MS, nội chuẩn	R% 70–120% RSD <25% MDL 0,1–1,0 ng/g	[19]
Tro xỉ lò đốt rác sinh hoạt	16 PAHs	Chiết Soxhlet với DCM trong 30 min	Cột silica gel	GC-MS	R% 60–99% RSD 5–20% MDL 0,1–0,3 ng/g	[20]
Tro xỉ lò đốt rác sinh hoạt	18 PAHs	Chiết Soxhlet với toluene trong 24 h	Cột silica gel	GC-MS, cột HP-5MS, nội chuẩn	RSD <5% MDL 0,2–0,5 ng/g	[21]
Tro bay lò đốt rác sinh hoạt	16 PAHs	Chiết Soxhlet với DCM trong 48 h	Cột silica gel	GC-MS, cột DB-5, nội chuẩn	R% 80–120%	[22]

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phương pháp thu thập mẫu

Hầu hết các nghiên cứu về PAHs trong mẫu tro lò đốt không trình bày chi tiết quy trình lấy mẫu. Mẫu tro bay có thể được thu thập từ các vị trí khác nhau phụ thuộc vào công nghệ của lò đốt, ví dụ như bộ lọc tĩnh điện [10] hoặc túi lọc bụi [14, 17]. Mẫu tro xỉ thường được lấy ở đáy của các lò đốt [14, 19] hoặc thu thập từ các điểm tập trung tro xỉ phía ngoài lò đốt [8, 20]. Để đảm bảo tính đại diện của mẫu nghiên cứu, các mẫu đơn được lấy liên tục trong các ngày khác nhau (3 đến 10 ngày) hoặc được lấy từ nhiều điểm khác nhau của mẫu tổng thể, sau đó trộn đều để thu được mẫu đại diện. Khối lượng mẫu thu thập của các nghiên cứu khác nhau dao động từ 80–150 g [15], 450–500 g [20], 1 kg [19], 1,5 kg [13] hoặc 25 kg/mẫu [16]. Mẫu được chứa trong các chai thủy tinh borosilicate tối màu có nắp vặn [15] hoặc gói trong phoi nhôm và chuyển vào túi zip polyethylene [19], sau đó chuyển về phòng thí nghiệm.

3.2. Phương pháp chuẩn bị mẫu

Để đồng nhất mẫu, các vật liệu có kích thước lớn như thủy tinh, đá, sỏi và kim loại cần phải được loại bỏ [20, 21]. Một số nghiên cứu đã tiến hành sấy khô mẫu tro ở 50 °C, nghiền và rây mẫu để lấy pha hạt có kích thước 4 mm [16, 21]. Trong khi đó, việc làm khô mẫu tự nhiên ở nhiệt độ phòng cũng được áp dụng bởi một số nghiên cứu khác [13, 20]. Liu và cộng sự (2008) đã nghiên cứu sự phân bố PAHs trong mẫu tro xỉ theo các phân đoạn kích thước hạt khác nhau bao gồm hạt thô (>4,5 mm), hạt trung bình (1,0–4,5 mm) và hạt mịn (<1,0 mm) [20]. Phân đoạn nhỏ hơn 0,5 mm cũng được sử dụng để phân tích hàm lượng PAHs trong mẫu tro [19]. Mẫu tro được bảo quản ở nhiệt độ thấp (4 °C hoặc thấp hơn) trước khi phân tích [16, 19, 21]. Nhìn chung, các kỹ thuật chuẩn bị mẫu và điều kiện bảo quản mẫu tro thải có nhiều điểm tương đồng với các nền mẫu rắn môi trường khác.

3.3. Phương pháp chiết mẫu

Do các phương pháp tiêu chuẩn về phân tích PAHs trong mẫu tro chưa được ban hành bởi các tổ chức về môi trường, quy trình phân tích PAHs trong loại mẫu này thường được tham khảo từ quy trình dành cho nhóm dioxins và furans (ví dụ như phương pháp 8290A của Cục Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ US EPA) [13]. Mẫu tro thường được chiết bằng phương pháp cổ điển Soxhlet với các dung môi như: toluene [8, 16, 21], dichloromethane (DCM) [10, 20, 22], DCM/hexane (1:1) [13], acetone/hexane (1:1) [19]. Thời gian chiết Soxhlet có thể dao động từ 12 h [10], 24 h [8, 13, 16, 21] đến 48 h [22].

Kỹ thuật chiết lỏng áp suất cao (pressurized liquid extraction, PLE) với hệ thống chiết tăng cường dung môi (accelerated solvent extractor, ASE) cũng được sử dụng trong một số nghiên cứu về PAHs trong mẫu tro [14, 20]. Liu và cs. (2008) đã tiến hành chiết mẫu tro xỉ (20 g/mẫu) với hỗn hợp dung môi acetone/hexane (1:1) ở 140 °C và áp suất 1500 psi trong 5 min [20]. Chen và cộng sự (2013) cũng sử dụng thiết bị ASE để chiết các mẫu tro thải (10 g/mẫu) với hỗn hợp dung môi DCM/hexane (1:1) ở 100 °C và áp suất 1500 psi [14].

Wheatley và Sadhra (2004) đã kết hợp 2 kỹ thuật là chiết siêu âm và chiết hồi lưu cho quy trình phân tích PAHs trong mẫu tro xỉ [15]. Mẫu tro xỉ được thêm 300 mL benzene và siêu âm trong 10 min, sau đó mẫu tiếp tục được chiết hồi lưu trong benzene trong 2 h. Phương pháp này có thể rút ngắn thời gian chiết so với kỹ thuật chiết Soxhlet cổ điển nhưng sử dụng dung môi chiết có độc tính cao như benzene cần phải có những chú ý nghiêm ngặt để đảm bảo an toàn phòng thí nghiệm [15].

PAHs được chiết từ các nền mẫu rắn khác nhau bằng những phương pháp như chiết Soxhlet, chiết siêu âm, chiết vi sóng, chiết lỏng áp suất cao và chiết với chất lưu siêu tới hạn [23]. Trong đó, các kỹ thuật chiết Soxhlet và chiết lỏng áp suất cao được sử dụng phổ biến cho mẫu tro thải [8, 10, 13, 14, 16, 19-22]. Chiết Soxhlet mang lại hiệu quả chiết cao (khả năng chiết triệt để các chất phân tích ra khỏi

nền mẫu) do quá trình chiết được thực hiện ở nhiệt độ tương đối cao và được lặp lại nhiều lần. Tuy nhiên, kỹ thuật này cần thời gian chiết kéo dài (từ 12 đến 48 h) và sử dụng lượng dung môi lớn (vài trăm mL/mẫu). Hơn nữa, thao tác với hệ chiết Soxhlet tương đối phức tạp, yêu cầu tay nghề phân tích cao và tốn thời gian cho các bước cô đặc dịch chiết sau đó.

Để khắc phục những hạn chế trên của kỹ thuật chiết Soxhlet, các kỹ thuật chiết hiện đại đã được áp dụng nhằm đảm bảo hiệu quả chiết trên các khía cạnh như hiệu suất chiết cao, thời gian chiết ngắn và tiết kiệm dung môi chiết. Kỹ thuật PLE có ưu điểm như hiệu quả chiết cao, sử dụng lượng nhỏ dung môi (thường là vài chục mL/mẫu) và thời gian chiết ngắn (vài phút đến vài chục phút). Kỹ thuật chiết PLE kết hợp 2 yếu tố là nhiệt độ cao và áp suất cao để làm thay đổi tính chất lý hóa của dung môi chiết, cho phép thực hiện quá trình chiết ở nhiệt độ cao hơn nhiều so với nhiệt độ sôi của dung môi [24]. Trong điều kiện này, sức căng bề mặt và độ nhớt của dung môi giảm mạnh, dẫn đến khả năng xâm nhập của dung môi vào nền mẫu tăng, độ tan của chất phân tích vào dung môi tăng, kết quả là quá trình chuyển khối được thực hiện một cách nhanh chóng và hoàn toàn [24]. Tuy nhiên, hệ thiết bị PLE có giá thành tương đối cao và chưa có mặt phổ biến trong các phòng thí nghiệm phân tích ở Việt Nam.

3.4. Phương pháp làm sạch dịch chiết

Dịch chiết mẫu tro cần được xử lý để loại bỏ các tạp chất có thể gây ảnh hưởng đến tín hiệu của PAHs cũng như hạn chế sự nhiễm bẩn hệ thống phân tích. Kỹ thuật sắc ký cột với các loại chất hấp phụ pha thường khác nhau như silica gel, Florisil, alumina được sử dụng rộng rãi để làm sạch dịch chiết PAHs từ mẫu tro. Mẫu được hòa tan và đưa lên cột làm sạch trong các dung môi ít phân cực như hexane [14, 22] hoặc cyclohexane [20]. Sau khi đưa mẫu lên cột, các tạp chất như hydrocarbon mạch hở cần được loại bỏ bằng cách rửa cột với hexane [8, 19] hoặc pentane [20]. PAHs được rửa giải bằng hỗn hợp dung môi như DCM/hexane (1:3) [8], DCM/hexane (3:7) [22], DCM/pentane (2:3) [20], acetone/hexane (2:98) [14] hoặc

acetone/hexane (1:1) [19]. Dịch rửa giải được cô đặc và chuyển dung môi thích hợp (nếu cần thiết) trước khi phân tích định lượng. Ngoài ra, việc làm sạch dịch chiết PAHs còn được thực hiện với kỹ thuật chiết lỏng lỏng với dung môi dimethyl sulfoxide [15], tuy nhiên kỹ thuật này không được sử dụng phổ biến trong các nghiên cứu gần đây do thao tác tương đối phức tạp.

Nguyên tắc của quá trình làm sạch dịch chiết PAHs từ các nền mẫu khác nhau là quá trình hấp phụ chọn lọc và tách phân đoạn PAHs trong hỗn hợp với các hợp chất mạch hở và các nhóm dẫn xuất phân cực hơn. Trong đó, dịch chiết mẫu được chuyển vào dung môi kém phân cực (phổ biến nhất là hexane) và nạp lên cột sắc ký chứa chất hấp phụ pha thường như silica gel hoặc Florisil. Thứ tự rửa giải phân đoạn bao gồm: i) Các hợp chất mạch hở dễ dàng đi ra khỏi cột với dung môi kém phân cực; ii) PAHs được rửa giải với hỗn hợp dung môi có độ phân cực trung bình; và iii) Các tạp chất có độ phân cực cao hơn sẽ bị hấp phụ mạnh và nằm lại trên cột. Florisil có độ thu hồi PAHs và khả năng loại bỏ tạp chất tốt hơn so với silica gel do Florisil có ái lực mạnh với hợp chất phân cực [25]. Trong khi đó, Anh và cộng sự (2023) đã khảo sát khả năng rửa giải PAHs từ cột chiết pha rắn chứa silica gel và Florisil, cho thấy 2 loại chất hấp phụ này có độ thu hồi và khả năng làm sạch mẫu tương đương nhưng độ phân cực và thể tích của dung môi rửa giải PAHs trên cột silica gel thấp hơn so với Florisil [26]. Việc khảo sát và lựa chọn điều kiện làm sạch dịch chiết có ý nghĩa quan trọng nhằm làm giảm độ nhiễu nền, hạ thấp giới hạn phát hiện, góp phần đảm bảo độ chọn lọc cũng như hạn chế sự nhiễm bẩn cột tách và các bộ phận của hệ thống sắc ký.

3.5. Phân tích định lượng PAHs bằng phương pháp sắc ký khí

Do hầu hết PAHs đều có khả năng bay hơi với nhiệt độ sôi dao động trong khoảng từ 100 °C đến 550 °C nên sắc ký khí là kỹ thuật tách phù hợp nhất cho hỗn hợp PAHs. Cột tách được sử dụng thường có chiều dài 30 m, đường kính trong 0,25 mm và lớp pha tĩnh dày 0,25 µm [8, 14, 16, 19, 21]. Để tăng hiệu quả tách, cột với chiều dài 60 m [22] hoặc bề dày

lớp pha tĩnh 0,5 μm [13] cũng được sử dụng. Pha tĩnh có độ phân cực thấp tương đương với 5% phenyl 95% methyl polysiloxane với các tên thương phẩm như DB-5 [22], DB-5ms [13, 14, 19], HP-5ms [8, 21], VF-5ms [16]. Để hạ thấp giới hạn phát hiện, chế độ bơm mẫu không chia dòng thường được áp dụng với thể tích mẫu 1 μL [13, 19, 21] hoặc 2 μL [16]. Nhiệt độ cổng bơm mẫu dao động từ 220 $^{\circ}\text{C}$ [19], 250 $^{\circ}\text{C}$ [14] đến 300 $^{\circ}\text{C}$ [8, 13, 16, 21]. Pha động là helium có tốc độ dòng từ 0,9 mL/min [19] đến 1,0 mL/min [16, 22]. Hiệu quả tách còn được đảm bảo với chương trình nhiệt độ phù hợp cho lò cột. Nhiệt độ đầu của cột dao động từ 50 $^{\circ}\text{C}$ đến 65 $^{\circ}\text{C}$ (để đảm bảo hiệu quả tách cho các PAHs có phân tử khối thấp) và nhiệt độ cuối dao động từ 290 $^{\circ}\text{C}$ đến 330 $^{\circ}\text{C}$ (nhằm hạn chế sự lưu giữ của các thành phần khó bay hơi trong nền mẫu ở trong cột tách). Các bước nhảy nhiệt độ dao động từ 1,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ đến 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Thời gian phân tích một mẫu nằm trong khoảng từ 35 min đến 75 min.

Một số loại detector khác nhau đã được sử dụng để phát hiện và định lượng PAHs sau khi được tách bằng GC ví dụ như detector ion hóa ngọn lửa (FID) và detector khối phổ (MS) [27]. Trong đó, detector MS có độ chọn lọc và khả năng phát hiện PAHs ở mức nồng độ vết và siêu vết tốt hơn so với detector FID [28]. Với detector FID, tín hiệu của chất phân tích có thể bị ảnh hưởng bởi các chất có thời gian lưu tương tự và mức độ nhiễu nền tương đối cao dẫn đến giới hạn phát hiện tăng [27]. Sắc ký khí khối phổ (GC/MS) là phương pháp phân tích được sử dụng phổ biến nhất để tách và định lượng các PAHs trong các nền mẫu phức tạp do khả năng tách cao, độ chọn lọc cao và giới hạn phát hiện thấp [8, 13, 14, 16, 19-22]. Detector MS nhận biết các chất dựa trên các mảnh ion đặc trưng được tạo ra bởi quá trình ion hóa và phân mảnh của các phân tử PAHs và mang những thông tin đặc trưng về thành phần và cấu trúc của chúng [29]. Đối với PAHs, mảnh ion cơ sở phục vụ cho mục đích định lượng thường là mảnh ion phân tử, bên cạnh đó một số mảnh ion đồng vị của mảnh cơ sở được sử dụng với mục đích định tính [29]. Với phương pháp GC/MS, việc sử dụng các chất chuẩn đồng hành

và chất nội chuẩn đánh dấu đồng vị như ^{13}C hoặc ^2H (deuterium) giúp tăng độ chính xác của kỹ thuật định lượng theo nguyên tắc nội chuẩn và pha loãng đồng vị [13, 14, 16, 19].

Các thông số cơ bản liên quan đến điều kiện vận hành của detector khối phổ trong hệ thống GC/MS bao gồm: nhiệt độ bộ phận ghép nối giữa GC và MS (interface hoặc transmission line), nhiệt độ nguồn ion (ion source), chế độ ion hóa (ionization mode), chế độ quan sát ion (monitoring mode). Nhiệt độ của bộ phận ghép nối trong GC/MS dao động từ 260 $^{\circ}\text{C}$ [14] đến 280 $^{\circ}\text{C}$ [16, 19]. Nhiệt độ của nguồn ion nằm trong khoảng từ 200 $^{\circ}\text{C}$ [16] đến 230 $^{\circ}\text{C}$ [13, 19]. Chế độ ion hóa thường được áp dụng là chế độ va đập electron (electron impact ionization, EI) với năng lượng ion hóa 70 eV [16, 19, 22]. Phổ khối lượng của các PAHs có thể thu được ở chế độ quét (scan mode) trên khoảng m/z từ 50 đến 550 với tốc độ quét 1 scan/s [8, 21]. Để đảm bảo độ chọn lọc, hạn chế ảnh hưởng của nền mẫu và các yếu tố cản trở, tín hiệu của PAHs thường được ghi nhận ở chế độ quan sát chọn lọc ion (selected ion monitoring, SIM) [13, 14, 19, 22]. Ngoài detector MS với bộ phận giải khối dạng tứ cực (quadrupole) được sử dụng phổ biến, Shen và cộng sự (2010) đã tiến hành phân tích PAHs với detector MS dạng bẫy ion (ion trap) [16]. Các điều kiện vận hành của detector MS dạng ion trap như sau: ion hóa EI 70 eV, tốc độ quét 0,5 s, dòng filament 50 μA , thế nhân electron 1650 kV, chế độ lưu giữ chọn lọc ion (selected ion storage, SIS) [16].

3.6. Phân tích định lượng PAHs bằng phương pháp sắc ký lỏng

Bên cạnh phương pháp GC, phương pháp sắc ký lỏng (LC) với cột tách pha đảo (C18) cũng được sử dụng trong một số nghiên cứu để tách PAHs [10, 15, 28]. Nhìn chung, khả năng tách của LC dùng cột nhồi kém hơn so với GC dùng cột mao quản và ảnh hưởng trực tiếp đến số lượng chất phân tích có thể được xác định trong một lần bơm mẫu [28]. Trong phương pháp LC, PAHs có thể được phát hiện và định lượng bởi detector UV hoặc detector huỳnh quang (FLD) [10, 15]. Detector UV có độ chọn lọc kém do ảnh hưởng của các chất hữu cơ khác

trong nền mẫu có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng UV [28]. Trong khi đó, detector FLD có độ chọn lọc và độ nhạy cao hơn do khả năng xác định các chất dựa trên tín hiệu huỳnh quang với bước sóng kích thích và bước sóng phát huỳnh quang đặc trưng [28]. Các phân tử PAHs là những chất có khả năng phát huỳnh quang mạnh do cấu trúc vòng thơm với nhiều liên kết đôi liên hợp.

Một số nghiên cứu đã sử dụng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao với detector huỳnh quang (HPLC/FLD) để phân tích PAHs trong mẫu tro [10, 15]. Wild và cộng sự (1992) đã tiến hành phân tích PAHs trên hệ thống HPLC/FLD với cột tách Spherisorb S5 ODS2 và hệ dung môi pha động acetonitrile (ACN)/nước theo chế độ rửa giải gradient, tốc độ dòng 1,5 mL/min, thời gian phân tích 30 min [10]. Whealey và Sadhra (2004) đã sử dụng cột tách Hypersil™ Green PAH (100 mm × 4,6 mm × 5 µm) với dung môi pha động là hỗn hợp ACN/nước [15]. Chương trình gradient của pha động (tỉ lệ ACN/nước) được cài đặt như sau: 50:50 (5 min), 50:50 đến 100:0 (25 min), giữ ở 100:0 (15 min), tốc độ dòng 1,2 mL/min [15]. Detector huỳnh quang ghi nhận tín hiệu của các PAHs với bước sóng kích thích từ 245 đến 297 nm và bước sóng huỳnh quang từ 365 đến 465 nm [15].

3.7. Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng

Các thông số đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng (QA/QC) trong quy trình phân tích PAHs được đánh giá bởi các nghiên cứu trước đây bao gồm: i) Kết quả phân tích mẫu trắng; ii) Mẫu lặp; iii) Mẫu thêm chuẩn; iv) Mẫu chuẩn được chứng nhận (SRM); v) Độ thu hồi của chất đồng hành; và vi) giới hạn phát hiện. Hầu hết các nghiên cứu đều tiến hành phân tích mẫu trắng với mục đích xác định mức hàm lượng nền của PAHs liên quan đến hóa chất, dụng cụ và môi trường phòng thí nghiệm [19-22]. Hàm lượng PAHs trong mẫu trắng không vượt quá 5% hàm lượng đo được trong mẫu tro thực tế [20, 21]. Độ lặp lại của phương pháp được đánh giá thông qua kết quả phân tích mẫu lặp với độ lệch chuẩn tương đối (RSD)

nhìn chung không vượt quá 30% [10, 19-21]. Độ thu hồi của hầu hết PAHs trong mẫu thêm chuẩn dao động từ 60% đến 110% [10, 20]. Tuy nhiên, Wild và cộng sự (1992) đã báo cáo độ thu hồi tương đối thấp của Nap (trung bình 10%) do sự bay hơi của hợp chất này trong quá trình chiết [10]. Một số nghiên cứu cũng sử dụng mẫu SRM để đánh giá phương pháp phân tích [10, 19, 22]. Wild và cộng sự (1992) đã phân tích mẫu chuẩn được cung cấp bởi Viện Nghiên cứu Nước Quốc gia Hoa Kỳ (NWRI) với các giá trị đo được phù hợp với giá trị chứng nhận (tuy nhiên kết quả cụ thể không được trình bày) [10]. Một số mẫu SRM của Viện Tiêu chuẩn và Công nghệ Quốc gia Hoa Kỳ (NIST) cho các nền mẫu môi trường như bụi (NIST2585) [19] và trầm tích (NIST1941) [22] cũng được sử dụng để thẩm định phương pháp phân tích PAHs trong nền mẫu tro. Các chất đồng hành (thường là các PAHs được đánh dấu bằng đồng vị deuterium) được thêm vào mẫu để kiểm soát độ thu hồi của quy trình phân tích. Độ thu hồi của các chất đồng hành thường dao động từ 60% đến 120% [19, 22]. Giới hạn phát hiện của phương pháp đối với các PAHs nằm trong khoảng 0,1–0,3 ng/g [20], 0,1–1 ng/g [19] và 0,2–0,5 ng/g [21].

4. Kết luận

PAHs là một nhóm chất ô nhiễm hữu cơ điển hình được quan tâm nghiên cứu từ nhiều thập kỷ qua về sự tồn tại và tác động độc hại của chúng đối với môi trường và sức khỏe con người. Tuy nhiên số lượng các nghiên cứu về PAHs trong chất thải còn tương đối hạn chế và phương pháp phân tích tiêu chuẩn dành cho PAHs trong chất thải còn chưa được ban hành một cách đầy đủ. Trong bài tổng quan này, phương pháp phân tích PAHs trong mẫu tro thải của lò đốt rác được nghiên cứu dựa trên các cơ sở dữ liệu khoa học quốc tế. Các thông tin liên quan đến quy trình phân tích PAHs trong tro thải bao gồm: kỹ thuật thu thập mẫu, chuẩn bị mẫu, tách chiết, làm sạch dịch chiết, phân tích định lượng và QA/QC được thu thập và đánh giá nhằm tìm ra những quy luật cơ bản và xu hướng phát triển của hóa học phân tích liên

quan đến PAHs trong nền mẫu tro thải. Các nghiên cứu trước đây thường áp dụng quy trình xử lý mẫu cổ điển (ví dụ như chiết Soxhlet kết hợp với sắc kí hấp phụ để làm sạch dịch chiết) với phương pháp phân tích công cụ hiện đại (như GC/MS), đảm bảo được các yếu tố cơ bản trong QA/QC như độ thu hồi, độ lặp lại và giới hạn phát hiện. Bên cạnh đó, các mẫu SRM với giá trị hàm lượng PAHs được chứng nhận cho nền mẫu tro thải còn chưa được sử dụng phổ biến. Các nghiên cứu tiếp theo về phát triển, thẩm định và ứng dụng phương pháp phân tích PAHs trong tro thải nói riêng và các nền mẫu chất thải nói chung cần được tiếp tục thực hiện.

Tài liệu tham khảo

- [1] Z. Kosnar, F. Mercl, I. Perna, P. Tlustos, Ability of Natural Attenuation and Phytoremediation Using Maize (*Zea mays* L.) to Decrease Soil Contents of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Derived from Biomass Fly Ash in Comparison with PAHs-spiked soil, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, Vol. 153, 2018, pp. 16-22, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.01.049>.
- [2] H. I. A. Shafy, M. S. M. Mansour, A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source, Environmental Impact, Effect on Human Health and Remediation, *Egypt. J. Pet.*, Vol. 25, 2016, pp. 107-123, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>.
- [3] L. H. Keith, W. A. Telliard, Priority pollutants: I. A Perspective View, *Environmental, Environ. Sci. Technol.*, Vol. 13, 1979, pp. 416-423, <https://doi.org/10.1021/es60152a601>.
- [4] F. B. Jr, B. A. Rocha, M. C. O. Souza, M. Z. Bocato, L. F. Azevedo, J. A. Adeyemi, A. Santana, A. D. Campiglia, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs): Updated Aspects of Their Determination, Kinetics in the Human Body, and Toxicity, *J. Toxicol. Environ. Health – B: Crit. Rev.*, Vol. 26, 2023, pp. 28-65, <https://doi.org/10.1080/10937404.2022.2164390>.
- [5] C. W. Jameson, Chapter 7 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Associated Occupational Exposures, Part 1 Concordance Between Cancer in Humans and in Experimental Animals, Tumour Site Concordance and Mechanisms of Carcinogenesis, *International Agency for Research on Cancer*, 2019, pp. 59-63.
- [6] K. Srogi, Monitoring of Environmental Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review, *Environ. Chem. Lett.*, Vol. 5, 2007, pp. 169-195, <https://doi.org/10.1007/s10311-007-0095-0>.
- [7] 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, Vol. 563-564, 2016, pp. 53-61, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.059>.
- [8] I. Johansson, B. V. Bavel, Levels and Patterns of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Incineration Ashes, *Sci. Total Environ.*, Vol. 331, 2003, pp. 221-231, [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00168-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00168-2).
- [9] S. E. Hrudey, R. Perry, R. A. Wellings, The Composition of Residues from Municipal Refuse Incinerators, *Environ. Res.*, Vol. 7, 1974, pp. 294-302, [https://doi.org/10.1016/0013-9351\(74\)90030-9](https://doi.org/10.1016/0013-9351(74)90030-9).
- [10] 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).
- [11] C. D. Palo, P. D. Stefanis, M. Massa, R. Montani, Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) from Solid Waste Incinerator Equipped with an After-Combustion Chamber, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Vol. 9, 1996, pp. 45-51, <https://doi.org/10.1080/10406639608031200>.
- [12] 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).
- [13] T. L. Chung, C. J. Liao, G. P. C. Chien, Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Dibenzo-p-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>.
- [14] Y. Chen, R. Zhao, J. Xue, J. Li, Generation and Distribution of PAHs in the Process of Medical Waste Incineration, *Waste Management*, Vol. 33, 2013, pp. 1165-1173, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.011>.
- [15] A. D. Wheatley, S. Sadhra, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Solid Residues from Waste

- Incineration, *Chemosphere*, Vol. 55, 2004, pp. 743-749, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.055>.
- [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] 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>.
- [18] A. Q. Hoang, T. H. Le, M. B. Tu, S. Takahashi, Characterization of Unsubstituted and Methylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Screening of Potential Organic Compounds in Solid Waste and Environmental Samples by Gas Chromatography - Mass Spectrometry, *J. Environ. Chem.*, Vol. 30, 2020, pp. 82-93, <https://doi.org/10.5985/jec.30.82>.
- [19] 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. Int.*, Vol. 30, 2022, pp. 38255-38268, <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24680-4>.
- [20] Y. Liu, Y. Li, X. Li, Y. Jiang, Leaching Behavior of Heavy Metals and PAHs from MSWI Bottom Ash in a Long-term Static Immersing Experiment, *Waste Management*, Vol. 28, 2008, pp. 1126-1136, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.05.014>.
- [21] I. Johansson, B. V. Bavel, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Weathered Bottom Ash from Incineration of Municipal Solid Waste, *Chemosphere*, Vol. 53, 2003, pp. 123-128, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00299-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00299-6).
- [22] 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, <https://doi.org/10.1007/s11069-014-1520-x>.
- [23] A. N. Gachanja, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Environmental Applications, *Encyclopedia of Analytical Science* (Second Edition), 2005, pp. 234-242, <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00474-X>.
- [24] G. A. Rivera, M. Bueno, D. B. Vivas, J. A. Mendiola, E. Ibanez, Chapter 13 Pressurized Liquid Extraction, Liquid-Phase Extraction, Elsevier, 2020, pp. 375-398, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816911-7.00013-X>.
- [25] M. T. Pena, M. C. Casais, M. C. Mejuto, R. Cela, Development of a Matrix Solid-phase Dispersion Method for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sewage Sludge Samples, *Anal. Chim. Acta.*, Vol. 626, 2008, pp. 155-165, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.07.053>.
- [26] H. Q. Anh, N. V. Duc, N. T. Son, L. V. Boi, T. M. Tri, T. C. Quyet, T. P. Huyen, N. T. Hoa, N. T. Luong, P. D. Minh, T. H. Minh, N. T. Hieu, K. T. Huyen, Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Settled Dust: Development of a Simple Preparation Method, *Journal of Analytical Sciences*, Vol. 29, 2023, pp. 176-181.
- [27] D. L. Poster, M. M. Schantz, L. C. Sander, S. A. Wise, Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Environmental Samples: a Critical Review of Gas Chromatographic (GC) methods, *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 386, 2006, pp. 859-881, <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0771-0>.
- [28] D. L. Poster, L. C. Sander, S. A. Wise, Chromatographic Methods of Analysis for the Determination of PAHs in Environmental Samples, *Handb. Environ. Chem.*, Vol. 3, 1998, pp. 77-135, https://doi.org/10.1007/978-3-540-49697-7_3.
- [29] X. Xu, J. Zhang, L. Zhang, W. Liu, C. P. Weisel, Selective Detection of Monohydroxy Metabolites of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urine Using Liquid Chromatography/Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, Vol. 18, 2004, pp. 2299-308, <https://doi.org/10.1002/rcm.1625>.