VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology, Vol. 42, No. 2 (2026) 96-103

VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology

Journal homepage: https://js.vnu.edu.vn/NST

Original Article

Study on Extraction Efficiency of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil Samples by Ultrasonic Methods

Hoang Quoc Anh, Nguyen Duc Hieu*, Trinh Hai Minh, Chu Thi Hue, Nguyen Thi Anh Huong, Hoang Thi Huong Hue, Tu Binh Minh

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

Received 28th May 2025
Revised 12th March 2026; Accepted 20th March 2026

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a typical group of organic pollutants and are commonly found in the soil environment. Analytical procedures for PAHs in soil samples typically consist of three main steps: sample extraction, extract clean up, and enrichment concentration prior to quantitative analysis. Ultrasonic extraction is a technique with several advantages such as simple, fast, effective, and chemical saving. In this study, the efficiency of PAHs extraction from soil samples was investigated using direct extraction (with a focused ultrasonic processor) and indirect extraction (with an ultrasonic bath) techniques with 3 different solvent systems such as acetone, dichloromethane, and acetone/hexane (1:1, v/v). The extract was purified on a glass column containing activated silica gel and anhydrous sodium sulfate with dichloromethane/hexane (1:3, v/v) as elution solvent. Concentrations of 18 PAHs in soil samples were determined by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Method detection limits of PAHs ranged from 0.20 to 3.0 ng/g. Total concentrations of 18 PAHs (Σ18PAHs) in the studied soil samples ranged from 30.8 to 55.7 ng/g and the benzo[a]pyrene equivalent (BaP-EQ) values ranged from 6.3 to 9.4 ng BaP-EQ/g. Based on Σ18PAHs and BaP-EQ values, soil extraction using ultrasonic bath with acetone provided the highest extraction efficiency. This sample extraction condition can be applied for further studies to assess the pollution levels and impacts on environmental and human health of PAHs in soil.

Keywords: PAHs, extraction solvent, soil, ultrasonic extraction, GC/MS.

* Corresponding author.
E-mail address: nguyenduchieu_t65@hus.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5900

Nghiên cứu hiệu quả chiết hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) trong mẫu đất sử dụng phương pháp chiết siêu âm

Hoàng Quốc Anh, Nguyễn Đức Hiếu*, Trịnh Hải Minh, Chu Thị Huệ, Nguyễn Thị Ánh Hường, Hoàng Thị Hương Huế, Từ Bình Minh

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

Nhận ngày 28 tháng 5 năm 2025
Chỉnh sửa ngày 12 tháng 3 năm 2026; Chấp nhận đăng ngày 20 tháng 3 năm 2026

Tóm tắt: Hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) là nhóm chất ô nhiễm hữu cơ điển hình và có mặt phổ biến trong môi trường đất. Quy trình xử lý mẫu đất cho PAHs thường bao gồm 3 bước chính: chiết mẫu, làm sạch dịch chiết mẫu và cô đặc, làm giàu trước khi phân tích định lượng. Chiết siêu âm là một kỹ thuật có nhiều ưu điểm như đơn giản, nhanh, hiệu quả và tiết kiệm dung môi, hóa chất. Trong nghiên cứu này, hiệu quả chiết PAHs từ mẫu đất được khảo sát bằng 2 kỹ thuật chiết siêu âm trực tiếp (sử dụng đầu dò phát siêu âm) và gián tiếp (sử dụng bể rung siêu âm) với 3 hệ dung môi khác nhau bao gồm acetone, dichloromethane và acetone/hexane (1:1, v/v). Dịch chiết sau đó được làm sạch trên cột chiết pha rắn chứa silica gel hoạt hóa và sodium sulfate khan với hệ dung môi rửa giải dichloromethane/hexane (1:3, v/v). Hàm lượng của 18 PAHs trong mẫu đất được xác định bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS). Giới hạn phát hiện của các PAHs dao động từ 0,20 đến 3,0 ng/g. Hàm lượng tổng 18 PAHs (Σ18 PAHs) trong mẫu đất nghiên cứu dao động từ 30,8 đến 55,7 ng/g và giá trị độ độc tương đương quy về benzo[a]pyrene (BaP-EQ) từ 6,3 đến 9,4 ng BaP-EQ/g. Thông qua hàm lượng Σ18 PAHs và giá trị BaP-EQ, chiết mẫu bằng bể rung siêu âm với dung môi acetone mang lại hiệu quả chiết cao nhất. Điều kiện chiết mẫu này có thể được áp dụng cho các nghiên cứu tiếp theo để đánh giá mức độ ô nhiễm và các tác động đến sức khỏe môi trường và con người của PAHs trong đất.

Từ khóa: PAHs, dung môi chiết, đất, chiết siêu âm, GC/MS.

1. Mở đầu

Hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) là một nhóm chất ô nhiễm hữu cơ điển hình được quan tâm nghiên cứu bởi những tác động tiêu cực của chúng tới con người, môi trường và hệ sinh thái [1]. Benzo[a]pyrene (BaP) đã được phát hiện trong mẫu đất tại các bang Massachusetts và Connecticut Hoa Kỳ vào những năm 1960 với mức hàm lượng từ 40 đến 1300 ng/g [2]. Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC) đã liệt kê một số PAHs và dẫn xuất của chúng có khả năng gây ung thư và đột biến gen ở người và động vật [3]. Sự phát thải PAHs thường có liên quan đến hai nguồn gốc chính đó là các quá trình nhiệt độ cao (ví dụ như đốt rác thải, nhiên liệu hay các hiện tượng tự nhiên như cháy rừng, phun trào núi lửa) và sự chảy tràn, bay hơi của các sản phẩm dầu mỏ [4]. PAHs trong không khí có khả năng hấp phụ lên các hạt lơ lửng và sau đó lắng đọng thành bụi lắng và tích lũy trong đất [5]. Đất bị ô nhiễm PAHs có thể gây ra rủi ro cho hệ sinh thái và là nguồn phơi nhiễm cho con người [5].

Nghiên cứu và phát triển các quy trình phân tích PAHs trong mẫu đất đã được thực hiện vào nhiều thập kỷ qua. Các PAHs có thể được chiết từ nền mẫu đất vào một số dung môi hữu cơ có độ phân cực thấp đến trung bình như (hexane, acetone, dichloromethane, toluene,…) bằng các phương pháp khác nhau như chiết Soxhlet, chiết lỏng rắn, chiết lỏng áp suất cao, chiết siêu

* Tác giả liên hệ.
Địa chỉ email: nguyenduchieu_t65@hus.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5900

âm,… [6-9]. Tại Việt Nam, Bộ Khoa học và Công nghệ đã ban hành TCVN 9318:2012 về phương pháp tiêu chuẩn xác định PAHs trong mẫu đất bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS) [10]. Theo phương pháp này, các PAHs đã được chiết ra khỏi mẫu đất bằng kỹ thuật chiết lỏng rắn với 150 mL dung môi acetone và ether dầu hỏa trong thời gian 2-6 h [10]. Phương pháp trên có hạn chế là cần dùng một lượng dung môi lớn và thời gian chiết dài. Vì vậy một số kỹ thuật chiết hiện đại với những ưu điểm nổi bật như đơn giản, nhanh, hiệu quả và tiết kiệm dung môi được lựa chọn để thay thế, điển hình là kỹ thuật chiết siêu âm [7, 9].

Trong nghiên cứu này, hiệu quả chiết PAHs từ nền mẫu đất được so sánh giữa hai kỹ thuật chiết siêu âm trực tiếp (sử dụng đầu dò phát siêu âm) và gián tiếp (sử dụng bể rung siêu âm). Các hệ dung môi chiết được khảo sát bao gồm acetone, dichloromethane và hỗn hợp acetone/hexane (1:1, v/v). Với cùng một nền mẫu khảo sát, điều kiện chiết ứng với mức hàm lượng đo được cao nhất và độ thu hồi tốt của các chất thêm chuẩn và chất đồng hành sẽ được lựa chọn. Các kết quả của nghiên cứu này hướng đến xây dựng quy trình phân tích nhanh, đơn giản, tiết kiệm dung môi, hóa chất cho PAHs trong mẫu đất.

2. Thực nghiệm

2.1. Chất chuẩn, hóa chất và thiết bị

Hỗn hợp chất chuẩn PAHs không đánh dấu đồng vị bao gồm các chất phân tích: naphthalene (Nap), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace), fluorene (Flu), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Flt), pyrene (Pyr), benzo[c]phenanthrene (BcP), benz[a]anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo[b]fluoranthene và benzo[j]fluoranthene (Bb/jF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[e]pyrene (BeP), benzo[a]pyrene (BaP), dibenz[a,h]anthracene (DA), indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP) và benzo[ghi] perylene (BP) (H-QME-01 Quebec PAH Mix; AccuStandard, USA). Hỗn hợp chất chuẩn đồng hành bao gồm Nap d8, Acy d8, Phe d10, Flu, Pyr d10, BaP d12 và BP d12 (ES-2044 Surrogate Cocktail; Cambridge Isotope Laboratories, USA). Dung dịch chất nội chuẩn chứa Chr d12 (DLM-261-1.2, Cambridge Isotope Laboratories, USA).

Các dung môi và hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: acetone (99,5%; Macron Fine ChemicalsTM, Đức), hexane (96%; Daejung, Hàn Quốc), dichloromethane (99,5%; Daejung, Hàn Quốc) và sodium sulfate (99,0%; Merck, Đức). Cột chiết pha rắn silica gel Bond Elut SI (500 mg, 3 mL, 120 µm; Agilent, Mỹ) được sử dụng để làm sạch dịch chiết mẫu đất. Khí nitrogen (99,99%) được sử dụng để cô đặc dịch chiết.

Các thiết bị chiết được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: đầu dò phát siêu âm trực tiếp VCX 130 (Sonic & Materials, Inc., USA) và bể rung siêu âm (WUC–32, Jiayuanda, Trung Quốc). PAHs được phân tích trên hệ thống sắc ký khí (GC 8890) ghép nối detector khối phổ (MS 7010B GC/TQ) với cột mao quản DB-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) của hãng Agilent Technologies

2.2. Thu thập và chuẩn bị mẫu đất

Mẫu đất (0–10 cm) được thu thập theo Tiêu chuẩn Việt Nam (TCVN 7538-2:2005) trong khuôn viên Khoa Hóa học (Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội) để tạo thành một mẫu gộp đại diện [11]. Mẫu đất được lấy bằng xẻng thép không gỉ từ 5 vị trí (tọa độ các vị trí lấy mẫu lần lượt là: 21,0208272 B, 105,8587974 Đ; 21,0207214 B, 105,8586751 Đ; 21,0209959 B, 105,8588129 Đ; 21,0211236 B, 105,8587452 Đ; 21,0214109 B, 105,8586396 Đ). Mỗi mẫu đơn có khối lượng khoảng 100 g được trộn đều trong khay nhôm để tạo thành khoảng 500 g mẫu gộp. Mẫu đất được phơi trong tối ở nhiệt độ phòng đến khối lượng không đổi, sau đó được nghiền trong cối sứ và sàng qua rây có kích thước 1 mm để đồng nhất. Mẫu sau khi đồng nhất được chuyển vào chai thủy tinh và bảo quản ở nhiệt độ phòng. Độ ẩm của mẫu đất được xác định bằng phương pháp trọng lượng theo Tiêu chuẩn Việt Nam (TCVN 4048:2011) [12]. Mẫu đất được sấy ở 100 °C đến khối lượng không đổi và độ ẩm được xác định là 4,25%. Mẫu trắng được chuẩn

bị từ 0,5 g muối sodium sulfate đã được nung ở 450 °C trong 8 h và thêm 200 µL dung dịch chất chuẩn đồng hành 100 ng/mL (20 ng mỗi chất) trước khi chiết. Các thí nghiệm khảo sát hiệu quả chiết và độ thu hồi được thực hiện trên nền mẫu đất này với khối lượng mẫu khoảng 0,5 g khi không thêm chuẩn và thêm chuẩn. Mẫu thêm chuẩn được chuẩn bị từ 0,5 g mẫu đất và thêm 200 µL dung dịch chuẩn PAHs 100 ng/mL và 200 µL dung dịch chất đồng hành 100 ng/mL (20 ng mỗi chất), để cân bằng trong 2 h trước khi chiết.

2.3. Khảo sát điều kiện chiết mẫu

Mẫu đất được chiết bằng hai kỹ thuật khác nhau: chiết siêu âm trực tiếp bằng thiết bị phát siêu âm và gián tiếp bằng bể rung siêu âm. Với mỗi kỹ thuật chiết, 3 loại dung môi được khảo sát để so sánh hiệu quả chiết là acetone (ACE), dichloromethane (DCM) và hỗn hợp acetone/hexane (1:1, v/v) (ACE/HEX). Mẫu đất (0,5 g) được chuyển vào ống thủy tinh 10 mL rồi thêm hỗn hợp chất chuẩn đồng hành (20 ng mỗi chất). Mẫu được chiết hai lần, mỗi lần với 3 mL dung môi trong thời gian 10 phút. Sau mỗi lần chiết, ống chứa mẫu được ly tâm 10 phút, tốc độ 3500 rpm. Hai phần dịch chiết của mỗi mẫu được gộp lại, cô đặc dưới dòng khí nitơ và chuyển vào dung môi hexane với thể tích 500 µL. Các mẫu đất nghiên cứu được ký hiệu lần lượt là: B1-ACE, B1-DCM, B1-ACE/HEX, P1-ACE, P1-DCM, P1-ACE/HEX tương ứng với kỹ thuật chiết siêu âm gián tiếp (B) và siêu âm trực tiếp (P). Các mẫu trắng tương ứng được ký hiệu lần lượt là: B0-ACE, B0-DCM, B0-ACE/HEX, P0-ACE, P0-DCM, P0-ACE/HEX.

2.4. Kỹ thuật làm sạch dịch chiết mẫu

Dịch chiết được cô đặc về 500 µL sau đó làm sạch qua cột chiết pha rắn Bond Elut SI chứa 500 mg silica gel. Cột làm sạch được rửa bằng 3 mL DCM (2 lần) và 3 mL hexane (2 lần) trước khi nạp mẫu. Mẫu được đưa lên cột bằng tổng cộng 1 mL hexane (phân đoạn này chứa tạp chất và được loại bỏ). Các PAHs được rửa giải bằng 3 mL hỗn hợp DCM/hexane (1:3). Dịch rửa giải được cô đặc, thêm 20 ng chất nội chuẩn Chr d12 và tiếp tục cô đặc đến thể tích 200 µL trước khi phân tích trên hệ thống sắc ký khối phổ (GC/MS).

2.5. Phân tích định lượng trên GC/MS

Các PAHs được tách và định lượng bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS) với các điều kiện phân tích được tham khảo từ công bố trước đây của nhóm nghiên cứu [13]. Khí helium được sử dụng làm khí mang với tốc độ dòng 1,2 mL/phút. Nhiệt độ của bộ phận kết nối (interface) và nguồn ion lần lượt là 310 và 230 °C. Chương trình nhiệt độ của lò cột được cài đặt như sau: 80 °C (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). Tổng thời gian phân tích là 56,67 phút. Detector MS được vận hành ở chế độ ion hóa va đập electron (EI). Năng lượng ion hóa là 70 eV. Dữ liệu phổ được quan sát và thu thập ở chế độ quan sát chọn lọc ion (SIM).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả phân tích dung dịch chuẩn

Với các điều kiện phân tích của hệ thống GC/MS nêu trên, các dung dịch chuẩn PAHs với nồng độ chất phân tích dao động từ 5-500 ng/mL (nồng độ chất chuẩn đánh dấu đồng vị là 100 ng/mL) đã được phân tích. Các đồng phân benzofluoranthenes (BbF, BjF và BkF) có thời gian lưu gần nhau và không tách được hoàn toàn thành 3 peak. Thời gian lưu (phút) của các PAHs lần lượt là: Acy (6,962), Ace (7,274), Flu (8,344), Phe (11,041), Ant (11,216), Flt (15,840), Pyr (16,839), BcP (22,254), BaA (23,505), Chr (23,695), Bb/jF (30,107), BkF (30,274), BeP (31,653), BaP (31,936), IP (36,957), DA (37,122), BP (37,609).

3.2. Kết quả phân tích mẫu trắng

Hàm lượng Σ18PAHs trong mẫu trắng được xác định bằng phương pháp chiết siêu âm trực tiếp và gián tiếp với các loại dung môi khác nhau dao động từ 3,69-6,59 (ng/g). Mức hàm lượng Σ18PAHs trong mẫu trắng P0-DCM có

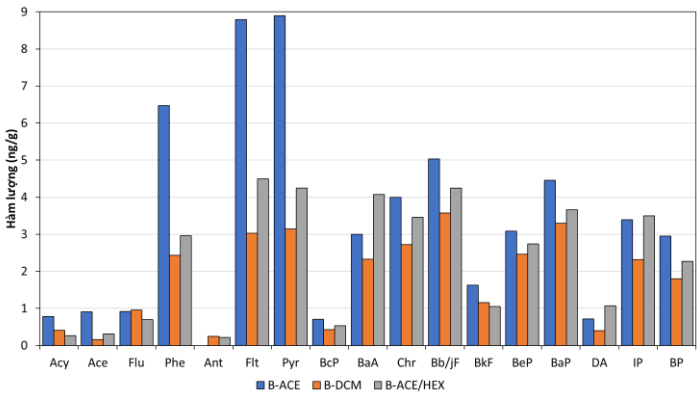
giá trị cao nhất (6,59 ng/g). Tuy nhiên, dung môi DCM lại cho hàm lượng Σ18PAHs thấp nhất (3,69 ng/g) với kỹ thuật chiết siêu âm gián tiếp. Hàm lượng PAHs trong các mẫu trắng chiết với ACE và ACE/HEX có sự khác biệt không đáng kể. Các chất được phát hiện với tần suất và hàm lượng cao nhất trong các mẫu trắng là Phe, Flt và Pyr. Hàm lượng các PAHs trong mẫu thực tế sẽ được hiệu chỉnh bằng cách trừ đi hàm lượng phát hiện được trong mẫu trắng. Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) được xác định theo công thức: MDL = $C_B + 3 \times SD_B$ (trong đó C_B là hàm lượng trung bình của PAHs trong các mẫu trắng và SD_B là độ lệch chuẩn tương ứng). Giá trị MDL dao động từ 0,20 ng/g (BcP, Chr và BkF) đến 3,0 ng/g (Phe).

3.3. Độ thu hồi của PAHs và chất đồng hành

Trong quy trình phân tích PAHs, các chất chuẩn đồng hành được thêm vào mẫu trước quá trình chiết để đánh giá độ thu hồi, một trong những yếu tố quan trọng để 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 chuẩn đồng hành dao động từ 60 đến 115% với thứ tự giảm dần lần lượt là BP d12 (102 ± 8%), BaP d12 (100 ± 12%), Pyr d10 (90 ± 12%), Flt d10 (88 ± 9%), Acy d8 (73 ± 15%), Phe d10 (75 ± 13%) và Nap d8 (68 ± 7%). Theo phương pháp tiêu chuẩn Method 625.1: Base/Neutrals and Acids by GC/MS của Cục Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (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%) [14]. Như vậy, độ thu hồi các chất đồng hành trong mẫu đất của nghiên cứu đều nằm trong khoảng độ thu hồi cho phép quy định bởi US EPA. Trong phân tích định lượng, phương pháp nội chuẩn sử dụng chất chuẩn đánh dấu đồng vị có ưu điểm về độ chính xác cao do các chất đồng hành (chất chuẩn đánh dấu deuterium) có tính chất lý hóa và có hành vi tương tự với các chất phân tích trong các bước của quy trình xử lý mẫu và trong hệ thống GC/MS. Độ thu hồi của 18 PAHs trên nền mẫu đất ở mức thêm chuẩn 20 ng/g có giá trị lần lượt như sau: BaA (107 ± 8%), BaP (105 ± 5%), BcP (102 ± 2%), Bb/jF (100 ± 8%), IP (100 ± 6%), Chr (100 ± 3%), Ant (99 ± 6%), DA (99 ± 5%), Phe (99 ± 4%), Flu (97 ± 6%), Pyr (97 ± 4%), Flt (95 ± 12%), BP (95 ± 8%), BkF (94 ± 7%), BeP (94 ± 4%), Ace (90 ± 6%) và Acy (84 ± 5%). Độ thu hồi của các PAHs thêm chuẩn vào mẫu đất dao động từ 80% đến 115% phản ánh độ chính xác cao của phương pháp và không có sự mất mát chất trong quá trình phân tích. Độ thu hồi của PAHs không có sự khác biệt đáng kể giữa các kỹ thuật chiết siêu âm cũng như các dung môi khác nhau.

3.4. Hiệu quả chiết siêu âm gián tiếp mẫu đất với các dung môi khác nhau

Hiệu quả chiết PAHs với các dung môi khác nhau bằng kỹ thuật siêu âm gián tiếp được thể hiện trong Hình 1.



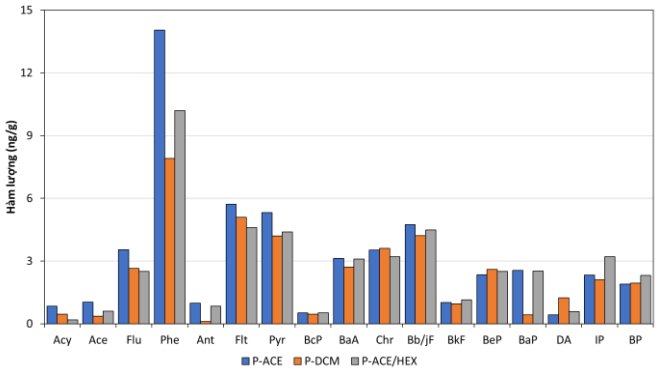
Hình 1. Hàm lượng Σ18 PAHs trong mẫu đất bằng kỹ thuật chiết siêu âm gián tiếp.

Hàm lượng Σ18PAHs dao động từ 30,8–55,7 (trung bình 42,12) ng/g. Hiệu quả chiết với dung môi acetone được chỉ ra là tốt nhất (55,73 ng/g), dung môi DCM và hỗn hợp acetone/hexane (1:1, v/v) mang hiệu quả chiết gần tương đương nhau. Với dung môi acetone, các chất chiếm ưu thế là Flt (8,79 ng/g), Pyr (8,89 ng/g), Phe (6,46 ng/g). Đây đều là các PAHs phân tử khối thấp khá phổ biến và được phát hiện với tần xuất nhiều nhất trong môi trường đất [15, 16]. Một nghiên cứu khác cũng đã chỉ ra acetone là một trong những dung môi đem lại hiệu quả cao trong quá trình chiết các hợp chất PAHs từ nền mẫu đất [15].

Bên cạnh việc xác định hàm lượng Σ18PAHs, chúng tôi còn tiến hành xác định giá trị độ độc tương đương quy về benzo[a]pyrene (BaP-EQ). Nisbet và LaGoy (1992) đã đề xuất các giá trị hệ số độc tương đương (toxic equivalency factor, TEF) để xác định độ độc tương đương của các PAHs so với BaP (BaP-EQ) [17]. Giá trị BaP-EQ của 6 mẫu đất được chiết bằng 3 loại dung môi và 2 kỹ thuật khác nhau dao động từ 6,3-9,4 ng BaP-EQ/g. Nồng độ BaP-EQ cao nhất được phát hiện trong mẫu B1-ACE với giá trị 9,43 ng BaP-EQ/g. Thông qua hàm lượng Σ18 PAHs và giá trị BaP-EQ có thể thấy chiết mẫu bằng kỹ thuật siêu âm gián tiếp với dung môi acetone mang lại hiệu quả chiết cao nhất.

3.5. Hiệu quả chiết siêu âm trực tiếp mẫu đất với các dung môi khác nhau

Ngoài việc chiết các mẫu mẫu đất bằng bể rung siêu âm, chúng tôi còn tiến hành khảo sát hiệu quả chiết các PAHs bằng thiết bị phát siêu âm trực tiếp. Hàm lượng Σ18PAHs tương ứng với 3 loại dung môi chiết khác nhau được thể hiện trong Hình 2. Hàm lượng Σ18PAHs dao động từ 41,0-53,9 (trung bình 47,3) ng/g. Acetone mang lại hiệu quả chiết cao nhất với hàm lượng Σ18PAHs là 53,9 ng/g, tiếp đó là hỗn hợp dung môi ACE/HEX (46,9 ng/g) và DCM (41,0 ng/g). Đặc biệt, dung môi ACE cho hiệu quả chiết tốt nhất với Phe (14,0 ng/g) so với ACE/HEX (10,2 ng/g) và DCM (7,9 ng/g). Hàm lượng của các PAHs như Acy, Ace, Flu, Ant, Flt, Pyr, BcP, BaA, Chr, Bb/jF và BaP đều cao hơn khi sử dụng dung môi chiết ACE. Hiệu quả chiết các PAHs còn lại (BkF, BeP, DA, IP và BP) không có sự khác biệt đáng kể giữa ACE và hỗn hơn ACE/HEX. Hiệu quả chiết PAHs từ mẫu đất bằng dung môi DCM thấp hơn hẳn so với ACE và hỗn hợp ACE/HEX.



Hình 2. Hàm lượng Σ18 PAHs trong mẫu đất bằng kỹ thuật chiết siêu âm trực tiếp.

3.6. So sánh hiệu quả chiết PAHs trong mẫu đất với các kỹ thuật chiết khác nhau

Bộ Khoa học và Công nghệ đã ban hành Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 9318:2012 Chất lượng đất - Xác định hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) - Phương pháp sắc ký khí dùng detector khối phổ (GC-MS) với 2 quy trình chiết [10]. Quy trình 1 bao gồm các bước chính như sau: i) Đồng nhất mẫu đất ẩm với acetone (lắc 1 h); ii) Thêm ether dầu mỏ, lắc và gạn lấy pha hữu cơ (lặp lại tổng cộng 2 lần); iii) Thêm nước vào pha hữu cơ để tách loại acetone;

iv) Làm khô phần dịch chiết với sodium sulfate; và v) cô đặc và chuyển vào isooctane. Quy trình 2 gồm các bước chính như sau: i) Đồng nhất mẫu đất ẩm với nước, sodium chloride, acetone và ether dầu mỏ (lắc 6 h); ii) Để lắng hỗn hợp trong 1 h; iii) Gạn lớp dung môi hữu cơ phía trên và làm khan bằng sodium sulfate; và iv) Cô đặc và chuyển vào isooctane. Tuy nhiên, các quy trình chiết trong TCVN 9318:2012 sử dụng lượng lớn dung môi, thời gian chiết kéo dài và thao tác thực hiện tương đối phức tạp. Cũng trong TCVN này, các phương pháp chiết khác như chiết siêu âm, chiết vi sóng và chiết dòng bằng áp suất cũng được cho là phù hợp sau khi xác nhận giá trị sử dụng.

Hiệu quả chiết PAHs cũng như các chất ô nhiễm hữu cơ trong mẫu đất được quyết định bởi hai yếu tố quan trọng là: dung môi chiết và kỹ thuật chiết. US EPA đã ban hành phương pháp tiêu chuẩn Method 3550C: Ultrasonic extraction về quy trình chiết các chất hữu cơ trong mẫu rắn như đất, bùn thải và chất thải rắn [18]. Các mẫu rắn thường được chiết với hỗn hợp gồm một dung môi phân cực (tan được trong nước) và một dung môi kém phân cực hơn (không tan trong nước). Dung môi phân cực có vai trò xâm nhập qua lớp nước ở bề mặt của hạt mẫu rắn, trong khi dung môi ít phân cực có khả năng chiết tốt các chất hữu cơ kém phân cực. Theo đó, các hệ dung môi thường được sử dụng để chiết chất hữu cơ kém phân cực trong mẫu đất là acetone/hexane (1:1) và acetone/dichloromethane (1:1) [18]. Sự có mặt của dung môi phân cực như acetone là cần thiết để tăng hiệu quả chiết các nền mẫu ưa nước như đất và trầm tích [15, 18, 19].

Kết quả phân tích hàm lượng PAHs thu được bởi cùng một loại dung môi nhưng với hai kỹ thuật chiết siêu âm trực tiếp và gián tiếp được đánh giá bằng phương pháp phân tích phương sai một yếu tố (one-way ANOVA) đều cho giá trị p-value lớn hơn 0,05 (không có sự khác nhau có ý nghĩa thống kê). Điều này cho thấy hiệu quả của kỹ thuật chiết siêu âm trực tiếp và gián tiếp là tương đương nhau. Tuy nhiên, việc sử dụng đầu dò phát siêu âm có nhược điểm là mỗi lần chỉ chiết được một mẫu và giữa các mẫu khác nhau cần có thao tác làm sạch đầu dò nhằm tránh sự ô nhiễm chéo giữa các mẫu. Sử dụng bể rung siêu âm có thể chiết đồng thời nhiều mẫu và hạn chế tối đa sự nhiễm chéo giữa các mẫu. Do đó, sử dụng bể rung siêu âm với dung môi acetone là điều kiện chiết mẫu đất được chúng tôi lựa chọn.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã tiến hành khảo sát hiệu quả chiết PAHs từ nền mẫu đất bằng hai kỹ thuật chiết khác nhau: chiết siêu âm gián tiếp (bể rung siêu âm) và chiết siêu âm trực tiếp (đầu dò phát siêu âm) với 3 hệ dung môi là acetone, dichloromethane và acetone/hexane (1:1, v/v). Kết quả phân tích đã chỉ ra kỹ thuật chiết siêu âm gián tiếp với dung môi acetone mang lại hiệu quả tốt nhất. Bên cạnh đó, hàm lượng Σ18 PAHs và giá trị độ độc tương đương quy về benzo[a]pyrene (BaP-EQ) trong mẫu đất của nghiên cứu này đều nằm ở mức tương đối thấp hoặc tương đương so với một số nghiên cứu tại Việt Nam và trên thế giới. Các điều kiện chiết mẫu trên có thể được áp dụng cho các nghiên cứu tiếp theo để đánh giá mức độ ô nhiễm và các tác động đến sức khỏe môi trường và con người của PAHs trong đất.

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 và Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số QG.24.14.

Tài liệu tham khảo

[1] K. Srogi, Monitoring of Environmental Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review, Environmental Chemistry Letters, Vol. 5, 2007, pp. 169-195, https://doi.org/10.1007/s10311-007-0095-0.

[2] M. Blumer, Benzopyrenes in Soils, Science, Vol. 134, No. 347, 1961, pp. 474-475, https://doi.org/10.1126/science.134.3477.474.

[3] Y. V. Pashin, L. M. Bakhitova, Mutagennic and Carcinogenic Properties of Polycyclic Aromatic

Hydrocarbons, Environmental Health Perspectives, Vol. 30, 1979, pp. 185-189, https://doi.org/10.1289/ehp.7930185.

[4] H. I. A. Shafy, M. S. M. Mansour, A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source, Environmental Impacts, Effect on Human Health and Remediation, Egyptian Journal of Petroleum, Vol. 25, 2016, pp. 107-123, https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011.

[5] S. K. Sakshi, A. K. Singh, Haritash, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Soil Pollution and Remediation, International Journal of Environmental Science and Technology, Vol. 16, 2019, pp. 6489-6512, https://doi.org/10.1007/s13762-019-02414-3.

[6] K. Honda, M. Mizukami, Y. Ueda, N. Hamada, N. Seike, Residue Level of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Japanese Paddy Soils from 1959 to 2002, Chemosphere, Vol. 68, 2007, pp. 1753-1771, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.040.

[7] M. C. Graham, R. Allan, A. E. Fallick, J. G. Farmer, Investigation of Extraction and Clean-up Procedures Used in the Quantification and Stable Isotopic Characterisation of PAHs in Contaminated Urban Soils, Science of the Total Enviroment, Vol. 360, 2006, pp. 81-89, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.026.

[8] E. S. Boll, J. H. Christensen, P. E. Holm, Quantification and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment, Soil, and Water Spinach from Hanoi, Vietnam, Journal of Environmental Monitoring, Vol. 10, 2008, pp. 261-269, https://doi.org/10.1039/B712809F.

[9] C. T. Pham, N. Tang, A. Toriba, K. Hayakawa, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particles and Soil at a Traffic Site in Hanoi, Vietnam, Polycyclic Aromatic Compounds, Vol. 35, 2015, pp. 355-371, https://doi.org/10.1080/10406638.2014.903284.

[10] TCVN 9318:2012 (ISO 18287:2006), Soil Quality–Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH)–Gas Chromatographic Method with Mass Spectrometric Detection (GC-MS).

[11] TCVN 7538 - 2:2005 (ISO 10381 - 2:2002), Soil Quality - Sampling - Part 2: Guidance on Sampling Techniques.

[12] TCVN 4048:2011, Soil Quality - Determination of Humidity and Absolute Dryness Coefficient.

[13] 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 Sample Preparation Method, Journal of Analytical Sciences, Vol. 29, No. 02, 2023, pp. 176-181.

[14] 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.

[15] J. Hollender, B. Koch, C. Lutermann, W. Dott, Efficiency of Different Methods and Solvents for the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soils, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Vol. 83, 2003, pp. 21-32, https://doi.org/10.1080/0306731021000050723.

[16] N. T. Q. Hoa, H. Q. Anh, N. M. Tue, N. T. Trung, L. N. Da, T. V. Quy, N. T. A. Huong, G. Suzuki, S. Takahashi, S. Tanabe, P. C. Thuy, P. T. Dau, P. H. Viet, L. H. Tuyen, Soil and Sediment Contamination by Unsubstituted and Methylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Informal E-waste Recycling Area, Northern Vietnam: Occurrence, Source Apportionment, and Risk Assessment, Science of The Total Environment, Vol. 709, 2020, pp. 135852, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135852.

[17] I. C. T. Nisbet, P. K. LaGoy, Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Regulatory Toxicology and Pharmacology, Vol. 16, 1992, pp. 290-300, https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X.

[18] US EPA 3550C: Ultrasonic Extraction, 2007, https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3550c.pdf.

[19] D. R. Banjoo, P. K. Nelson, Improved Ultrasonic Extraction Procedure for The Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments. Journal of Chromatography A, Vol. 1066, 2005, pp. 9-18, https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.01.033.