

**PHÂN TÍCH CÁC HỢP CHẤT PAHs TRONG MẪU THỊT GÁC BẾP
BẰNG PHƯƠNG PHÁP GC-IDMS SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT QuEChERS:
CÁCH TIẾP CẬN ĐỘ KHÔNG ĐẢM BẢO ĐO**

Đến tòa soạn 10-04-2019

Lê Minh Thùy, Nguyễn Thị Xuyên, Nguyễn Quang Trung, Nguyễn Tiến Đạt, Vũ Đức Nam
Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Nguyễn Lan Anh, Từ Bình Minh, Trần Mạnh Trí
Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên- Đại học Quốc Gia Hà Nội

Nguyễn Thị Hương, Chu Đình Bình
Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

Phùng Thị Lan Anh
Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

SUMMARY

**DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON IN
TRADITIONAL SMOKED MEAT BY GC-IDMS USING QUECHERS TECHNIQUE:
UNCERTAINTY MEASUREMENT APPROACH**

In this work, a gas chromatography system in combination with isotope dilution mass spectrometry have been introduced for analysis of 16 polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) priority pollutants in traditional smoked meat products. Selected PAHs were separated on Agilent DB-5 MS capillary column (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) utilizing with suitable temperature program and helium as carrier gas. The detection of the selected PAHs and corresponding deuterium labelled internal standard were based on selected ion monitoring (SIM mode). The target analytes were isolated from real matrix by using QuEChERS technique for extraction and solid-phase extraction for cleaning up. All of important parameters of the introduced method e.g. sensitivity, selectivity, limit of detection, limit of quantification, and so on have been investigated and presented. The linearity ranged from 5 – 2000 ppb with $R^2 \geq 0.99$. The sensitivity with LOD and LOQ of the developed method were in range from 0.09 to 9.0 ng.g⁻¹ and 0.3 to 30 ng.g⁻¹ for phenanthrene to dibenz(a,h)anthracene, respectively. Validation of the developed method was carried out with spiking experiments due to lack of commercially available certificated reference materials. In this study, expanded measurement uncertainty was calculated and implemented according to GUM and ISO 17025 Guidance. The contribution of uncertainty sources was also investigated. The main distribution of measurement uncertainty was extraction efficiency. Finally, this validated method was applied for quantitation of PAHs in several real traditional smoked meat products that collected from local markets and supermarkets in Hanoi and the North of Vietnam

Keywords. PAHs, GC-MS, QuEChERS, smoked meat products, measurement uncertainty

1. GIỚI THIỆU

Hidrocacbon thơm đa vòng (PAHs) là một họ các nhóm chất hữu cơ kị nước bao gồm hai

hoặc nhiều vòng thơm đính trực tiếp với nhau [1,3,7,8]. PAHs chủ yếu được hình thành từ quá trình đốt cháy hoặc nhiệt phân không hoàn

toàn các vật liệu hữu cơ có chứa cacbon và hydro, như nhiên liệu hóa thạch, than, gỗ và các sản phẩm dầu mỏ [3,7,8]. PAHs cũng là một trong các hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) nên mang đầy đủ các tính chất đặc trưng của nhóm này như độc hại, bền vững trong

môi trường, dễ phát tán và có khả năng tích tụ sinh học cao [4]. PAHs đã được chứng minh là gây ra các tác động tiêu cực đến cơ thể con người và động vật như dị ứng da, hen suyễn, bất thường về chức năng sinh sản, mất cân bằng nội tiết tố, rối loạn thần kinh, gây đột biến và có khả năng gây ung thư [4]. Nhận thấy các rủi ro sức khỏe nghiêm trọng đối với con người và mối đe dọa môi trường liên quan đến PAHs, Cục bảo vệ môi trường Mỹ (USEPA) đã phân loại mười sáu PAHs bao gồm naphthalen (NA), acenaphthylen (ACL), acenaphthen (ACE), fluoren (FLU), phenanthren (PH), anthracen (ANT), pyren (PYR), benz(a)anthracen (BaA), chrysen (CHR), benzo(b)fluoranthren (BbF), fluoranthren (FLUO), benzo [k] fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), indeno(1,2,3-cd)pyren (IcdP), dibenzo(a,h)anthracen (DahA) và benzo(g,h,i)perylene (BghiP) vào trong danh sách các chất ô nhiễm ưu tiên cần được theo dõi trong các đối tượng môi trường [4]. Bên cạnh đó, cơ quan Nghiên cứu về Ung thư Quốc tế (IARC) cũng đã khuyến nghị tám PAHs (BaP, BaA, BbF, BkF, CHR, IcdP, DahA và NAP) là các chất gây ô nhiễm loại II có khả năng gây ung thư và gây đột biến [4].

Con người có khả năng phơi nhiễm PAHs qua ba con đường: thứ nhất là qua đường hô hấp khi hít phải khói thuốc lá hoặc không khí bị ô nhiễm PAHs, thứ hai là qua da, sau khi tiếp xúc với các sản phẩm chứa PAHs như dầu mỏ, than, gỗ...và cuối cùng là thông qua đường tiêu hóa sau khi ăn uống các thực phẩm có chứa PAHs [9]. Sự hiện diện của PAHs trong thực phẩm là vấn đề đáng quan tâm điều đó đòi hỏi phải được theo dõi liên tục. Chế biến thực phẩm (như sấy khô và xông khói) và nấu thực phẩm ở nhiệt độ cao (nướng, rang, chiên) là những nguồn chính tạo ra PAHs [2, 10, 12, 13]. Sự hình thành PAHs trong các thực phẩm xông khói tăng tuyến tính với sự gia tăng nhiệt

độ đốt cháy trong khoảng 400 đến 1000°C [8]. Việc phân tích PAHs trong mẫu thực phẩm xông khói chẳng hạn như thịt gác bếp phải đối mặt với ba thách thức lớn đó là: (i) PAHs trong mẫu có hàm lượng vết (nghĩa là ở mức ppb), (ii) nền mẫu phức tạp dẫn đến việc ảnh hưởng đến tín hiệu cấu tử chất phân tích trên sắc ký đồ và (iii) sự tương tự về cấu trúc cũng như có nhiều PAHs là đồng phân của nhau, một lần nữa dẫn đến sự khó khăn trong vấn đề nhận dạng PAHs [1]. Quy trình xử lý mẫu cần đảm bảo loại bỏ các chất ảnh hưởng và làm giàu các cấu tử quan tâm trên thiết bị phân tích. Quy trình xử lý mẫu sẽ bao gồm các bước: chiết mẫu, làm sạch và làm giàu sau đó các PAHs sẽ được định tính và định lượng trên thiết bị phân tích thích hợp. Trong nghiên cứu này, phương pháp chiết QuEChERS với các ưu điểm vượt trội sẽ được áp dụng để thay thế cho các phương pháp chiết truyền thống. Một trong những trở ngại chính trong việc xác định PAHs trong thịt xông khói là hàm lượng chất béo cao (ví dụ: lipid, triglycerid và axit béo) sẽ được khắc phục bằng cách sử dụng cột làm sạch silicagel tẩm axit sulfuric đặc và các PAHs sẽ được phân tích trên thiết bị sắc ký khí ghép nối detector khối phổ (GC-MS) [11]. Cũng trong nghiên cứu này, nhằm đảm bảo và kiểm soát chất lượng phân tích, chúng tôi tiến hành tính toán các nội dung liên quan tới độ không đảm bảo đo, đánh giá ảnh hưởng của các nguồn dẫn tới sai số phân tích...dựa trên tài liệu hướng dẫn ISO 17025 và GUM.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chất chuẩn và hóa chất

Chất chuẩn: chuẩn hỗn hợp QTM PAH Mix bao gồm naphthalen (NA), acenaphthylen (ACL), acenaphthen (ACE), fluoren (FLU), phenanthren (PH), anthracen (ANT), pyren (PYR), benz(a)anthracen (BaA), chrysen (CHR), benzo(b)fluoranthren (BbF), fluoranthren (FLUO), benzo(a)pyrene (BaP), indeno(1,2,3-cd)pyren (IcdP), dibenzo(a,h)anthracen (DahA) và benzo(g,h,i)perylene (BghiP) nồng độ 2000 µg/mL với độ tinh khiết >99,1 % của hãng Sigma – Aldrich, Mỹ. Chất nội chuẩn Internal Standards Mix 33 bao gồm 1,4-dichlobenzen-d₄, naphthalen-d₈, acenaphthen-d₁₀, phenanthren-d₁₀, chrysen-d₁₂ và perylen-

d₁₂ có nồng độ 2000 µg/mL với độ tinh khiết >99,2 % của hãng LGC, Đức. Chất chuẩn CRM (TCL Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix) có độ tinh khiết >95,9 % của hãng Supelco, Mỹ.

Dung môi: *n*-hexan, axeton, metanol với độ tinh khiết sắc ký, của hãng Merck, Đức và diclometan độ tinh khiết sắc ký của hãng Fisher Scientific, Anh. Các hóa chất khác bao gồm: Na₂SO₄ khan dạng tinh khiết phân tích, silicagel (0,063 – 0,200 mm) và axit sunfuric (98%) đều của hãng Merck, Đức. Muối Na₂SO₄ và silicagel được nung ở 400°C trong 3 giờ. Ống QuEChERS (4 g MgSO₄, 1 g NaCl, 1 g Na₃C₆H₅O₇ và 0,5 g Na₂C₆H₆O₇, 50 mL) của hãng Thermo, Mỹ.

2.2. Thiết bị

PAHs được phân tích trên thiết bị sắc ký khí (Agilent 6890N) kết nối với detector khối phổ (Agilent 5973) của hãng Agilent Technologies (Mỹ). Các điều kiện phân tích PAHs bằng phương pháp GC-MS được chỉ ra trong Bảng 1.

Bảng 1: Các điều kiện phân tích PAHs bằng phương pháp GC-MS

Điều kiện	Thông số
Khí mang	Heli
Tốc độ khí mang	1 mL/phút
Thể tích bơm mẫu	1 µL
Cột tách	DB-5MS, 30 m x 0.25 mm i.d x 0.25 µm
Chương trình nhiệt độ cho cột	Bắt đầu từ 40°C (giữ 1 phút), tăng đến 200°C (tốc độ tăng 25°C/phút), tiếp tục tăng đến 310°C (tốc độ tăng 8°C/phút, giữ 3 phút).
Nhiệt độ cổng bơm mẫu	280°C
Nhiệt độ transferline	300°C
Nhiệt độ nguồn ion hóa	280°C
Năng lượng ion hóa	70eV
Chế độ	SIM

2.3. Thu thập, xử lý sơ bộ và bảo quản mẫu

Các mẫu thịt gác bếp được thu mua tại một số chợ địa phương tại Sơn La, Sa Pa và các cửa hàng ẩm thực Tây Bắc tại Hà Nội. Mẫu mua về được mã hóa, đông nhất bằng máy xay, đông khô rồi nghiền mịn, mẫu được giữ trong túi PE

được bọc bên ngoài lớp giấy nhôm và bảo quản ở -20°C để tránh biến đổi sinh học cho đến khi phân tích. Hàm lượng nước trong mẫu được xác định dựa vào sự chênh lệch khối lượng trước và sau khi đông khô.

2.4. Phương pháp phân tích

Chiết QuEChERS: khoảng 2 g mẫu thịt gác bếp đã đông khô và nghiền mịn cùng 10 mL nước deion được chuyển vào ống QuEChERS 50 mL và lắc đều. Thêm 200 ng hỗn hợp chuẩn đánh dấu đồng vị và chờ hỗn hợp cân bằng tại nhiệt độ phòng trong 20 phút. Chiết mẫu bằng 10 mL hỗn hợp dung môi *n*-hexane : axeton (1/1, v/v), tách pha bằng kỹ thuật li tâm. Dịch chiết được cô đuổi dung môi dưới dòng khí nitơ và được đổi dung môi *n*-hexan.

Làm sạch: Cột chiết pha rắn (500 mg SiO₂, 500 mg H₂SO₄ : SiO₂ (1/4, w/w), 500 mg H₂SO₄ : SiO₂ (2/5, w/w) và 1 g Na₂SO₄ khan) được hoạt hóa bằng 10 mL *n*-hexane và 10 mL metanol. Dịch chiết mẫu được chuyển lên cột SPE và được rửa giải bằng 20 mL *n*-hexane: DCM (1/1, v/v). Đổi dung môi *n*-hexan và cô đặc dịch chiết dưới dòng khí nitơ về chính xác 1 mL.

Phân tích sắc ký và xử lý kết quả: 1 µL mẫu được bơm vào hệ thống GC-MS trong điều kiện tối ưu. Phần mềm MassHunter phiên bản 6.0 được sử dụng để chuyển đổi, xử lý số liệu và định lượng trong phương pháp.

2.5. Độ không đảm bảo đo

Trong nghiên cứu này độ không đảm của phương pháp phân tích PAH bằng GC-IDMS được tính toán và biểu diễn. Độ không đảm bảo đo được định nghĩa là tổng tất cả các sai số thành phần đóng góp tới kết quả phân tích cuối cùng và được tính theo phương pháp lan truyền sai số. Nồng độ của PAH trong mẫu thịt gác bếp ban đầu được tính theo hàm toán học sau

$$C \left(\frac{ng}{g} \right) = \frac{R_s - B_o}{B_1} * \frac{V_{cuối}(mL)}{m_{mẫu}(g)} * \frac{R_{chất\ phân\ tích}}{R_{nội\ chuẩn}} * k$$

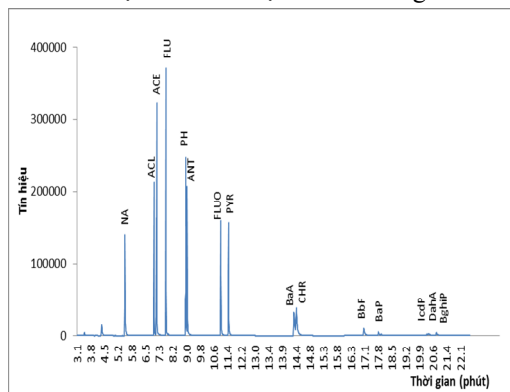
Trong đó: C nồng độ của PAH trong mẫu thịt, tính theo ng/g hay µg / kg, R_s là tín hiệu phân tích của chất cần phân tích, chính là tỉ số diện tích của chất phân tích chia cho diện tích của chất nội chuẩn, B_o và B₁ là hệ số góc và hằng số cắt trục tung trong phương trình hồi qui biểu diễn sự phụ thuộc của diện tích pic vào nồng độ chất phân tích (đơn vị nồng độ là ng/mL), V_{cuối} là thể tích

mẫu cuối cùng phân tích bằng GCMS, đơn vị là mL, $m_{\text{mẫu}}$ là khối lượng mẫu thịt gác bếp lấy để phân tích sau khi đã đông khô, đơn vị là g, $R_{\text{chất phân tích}}$ là hiệu suất thu hồi của chất phân tích, $R_{\text{nội chuẩn}}$ là hiệu suất thu hồi của chất nội chuẩn và k là hệ số mất nước của mẫu thịt gác bếp, tính theo khối lượng mẫu trước và sau khi đông khô. Nó chính là tỉ số khối lượng sau chia cho khối lượng trước khi đông khô. Độ không đảm bảo đo mở rộng được tính bằng độ không đảm bảo đo nhân với hệ số phủ (thường lấy hệ số phủ $k=2$). Trong nghiên cứu này độ không đảm bảo đo được tính bằng Microsoft office Excel 2018 và so sánh với phần mềm chuyên dụng GUM Workbench Pro (Metrodata, Đức). Sự đóng góp của các nguồn sai số tới độ không đảm bảo đo mở rộng được tính toán và biểu diễn theo đồ thị phân bố.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Sắc đồ tách các PAHs trên hệ thống GC-MS

Với điều kiện tách sắc kí và phân tích bằng detector khối phổ đã tối ưu và được đưa ra trong Bảng 1, chúng tôi tiến hành phân tích các dung dịch chuẩn PAHs. Sắc đồ tách các PAHs trên thiết bị GC- MS được đưa ra trong Hình 1.



Hình 1: Sắc đồ tách các PAHs trên GC-MS, nồng độ các chất là 500 ng/mL. Tên các chất phân tích được chỉ ra trên sắc đồ.

Từ sắc đồ này chúng ta thấy các pic tách khỏi nhau đều đạt đến độ phân giải đường nền, các pic thu được sắc nét, không có hiện tượng kéo đuôi.

3.2. Đường chuẩn và khoảng tuyến tính

Đường chuẩn của các PAHs được xây dựng dựa trên sự phụ thuộc giữa tỉ số diện tích pic của chất phân tích và chất chuẩn đánh dấu đồng vị so với nồng độ của chất phân tích.

Nồng độ các chất phân tích được chuẩn bị từ 5 đến 2000 ng/mL, nồng độ chất chuẩn đánh dấu đồng vị trong các dung dịch chuẩn là 200 ng/mL. Hệ số hồi quy tuyến tính (R^2) của các phương trình đường chuẩn đều đạt lớn hơn 0,99. Điều này minh chứng rằng sự tương quan giữa nồng độ chất phân tích và tín hiệu đo là rất tốt.

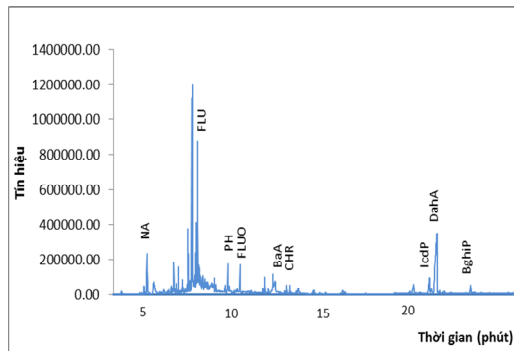
3.3. Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp

Giới hạn phát hiện (LOD) của thiết bị GC-MS đối với từng PAHs được xác định theo tỷ lệ tín hiệu/nhiều ($S/N = 3$ với S là chiều cao pic chất phân tích và N là tín hiệu nhiễu trên đường nền) của dung dịch chuẩn có nồng độ thấp nhất 5 ng/mL. Giới hạn định lượng (LOQ) của thiết bị được xác định: $LOQ = 3 \times LOD$. Từ các giá trị LOD và LOQ sẽ xác định được giá trị MDL và MQL cho phương pháp phân tích dựa trên khối lượng mẫu khô phân tích ($m = 2$ g), thể tích dịch chiết cô đặc trước khi bơm mẫu ($V = 1,0$ mL) và lượng nước trong 1 gam mẫu ướt ($H \approx 0,4$). Giá trị MDL và MQL của phương pháp xác định PAHs trong mẫu thịt gác bếp được đưa ra trong bảng 2. Giới hạn phát hiện của phương pháp nằm trong khoảng từ 0,09 đến 9,0 ng/g trọng lượng ướt, giới hạn định lượng của phương pháp nằm trong khoảng 0,3 đến 30 ng/g trọng lượng ướt.

Bảng 2: Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp

Chất	MDL (ng/g)	MQL (ng/g)
NA	0.15	0.50
ACL	0.21	0.70
ACE	0.11	0.38
FLU	0.18	0.60
PH	0.09	0.30
ANT	0.23	0.78
FLUO	0.20	0.65
PYR	0.17	0.58
BaA	0.23	0.75
CHR	0.45	1.50
BbF	1.95	6.50
BaP	4.08	13.60
IcdP	2.00	6.67
DahA	9.00	30.00
BghiP	0.90	3.00

3.4. Hàm lượng PAHs trong mẫu thịt gác bếp



Hình 2: Sắc đồ TIC của PAHs trong mẫu thịt gác bếp Sơn La đo bằng GC-MS

Áp dụng quy trình và các thông số phân tích đã được tối ưu trong mục 2 đối với 4 mẫu thịt gác bếp, thịt xông khói thu thập tại địa bàn Sapa (Lào Cai), tỉnh Sơn La, tại các siêu thị trên địa bàn Hà Nội thu được kết quả phân tích trong Bảng 3.

Bảng 3: Kết quả phân tích PAHs trong mẫu thực (ng/g)

PAHs	Thịt trâu Sapa	Thịt trâu Sơn La	Ức gà xông khói	Thịt lợn Sơn La
NA	63.3	55.68	157.07	53.10
ACL	KPH	KPH	KPH	KPH
ACE	KPH	KPH	9.28	KPH
FLU	4.44	5.27	5.84	3.49
PH	148	195	15.10	242
ANT	49.4	54.2	4.34	67.6
BkF	83.1	104	8.38	125
PYR	78.9	147	8.68	101
BaA	29.0	54.8	3.44	25.2
CHR	31.8	36.2	6.29	19.4
BbF	228	192	KPH	173
BaP	276	585	29.60	984
IcdP	KPH	KPH	116.00	KPH
DahA	3838	2897	244.00	2058
BghiP	147	186	12.40	KPH

Từ Bảng 3, có thể nhận thấy hầu hết các PAHs đều được phát hiện trong các mẫu thu thập được, trừ Acenaphthylene (ACL). Ngoài ra acenaphthene (ACE), indeno(1,2,3-cd)pyren (IcdP), Benzo(g,h,i)-perylene (BghiP) được tìm thấy trong 25% - 75% số lượng mẫu thực

đem phân tích. Dibenzo(a,h)-anthracene (DahA) được phát hiện cao nhất với nồng độ lần lượt là 3838 ng/g, 2897 ng/g, 244 ng/g, 2058 ng/g trong các mẫu thịt trâu gác bếp Sapa, trâu gác bếp Sơn La, ức gà xông khói và lợn gác bếp Sơn La. Đáng chú ý, trong 4 hợp chất đã được Ủy ban Châu Âu liệt vào danh sách những chất có nguy cơ gây bệnh ung thư năm 2012 gồm benzo(a)-anthracene (BaA), benzo(b)-fluoranthene (BbF), chrysene (CHR) và benzo(a)-pyrene (BaP) thì BaP có hàm lượng cao thứ 2 trong ¾ loại mẫu đem phân tích, các giá trị này cao gấp hàng trăm lần ngưỡng giới hạn mà Ủy ban Châu Âu ban hành (2 ng/g). Có thể thấy, ở Việt Nam, nhóm hợp chất này chưa được kiểm soát nghiêm ngặt nên hàm lượng phân tích được ở mức rất cao so với các nghiên cứu ở Châu Âu.

Trong nghiên cứu này, độ không đảm bảo đo mở rộng của phép phân tích cũng được tính toán dựa trên tài liệu hướng dẫn ISO 17025 và GUM bằng phần mềm Microsoft office excel phiên bản 2018 sử dụng bảng tính Kragten. Theo công thức đã nêu ở mục 2.5, các nguồn chính dẫn tới sai số của phép phân tích có thể phân thành 3 nhóm chính, bao gồm sai số từ thiết bị phân tích GC-MS (R_s : là tín hiệu của chất phân tích, B_1 , B_0 lần lượt là hệ số góc và hằng số cắt trục tung trong phương trình hồi quy); sai số từ các dụng cụ phân tích như cân, ống đong, micropipet, dispenser... kí hiệu là $m_{mẫu}$, $V_{cuối}$, k là hằng số mất nước tính dựa trên độ không đảm bảo của cân phân tích; và sai số trong quá trình xử lý mẫu (hiệu suất thu hồi của chất phân tích R_{NS} và của chất nội chuẩn R_{IS}). Sau khi tính toán độ không đảm bảo thành phần theo phương pháp Kragten, độ không đảm bảo đo tổng hợp u được tính bằng căn bậc hai của tổng các bình phương các độ không đảm bảo thành phần và độ không đảm bảo đo mở rộng $U = 2 \cdot u$ với 2 là giá trị làm tròn tra cứu theo tiêu chuẩn student's test ở độ tin cậy 95%. Do mẫu thịt có thể kiểm soát được khối lượng mẫu ban đầu đem phân tích nên có thể tính toán được độ không đảm bảo của các nguồn dẫn tới sai số. Mẫu thịt trâu gác bếp thu thập tại chợ Sapa (Lào Cai) được làm lặp lại 3

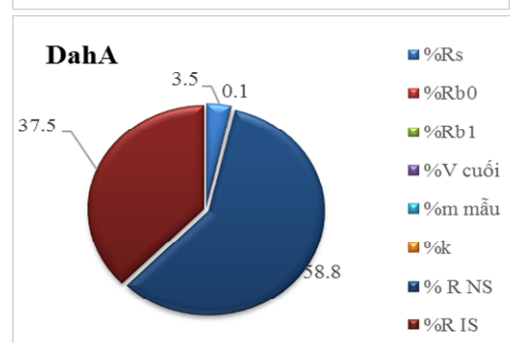
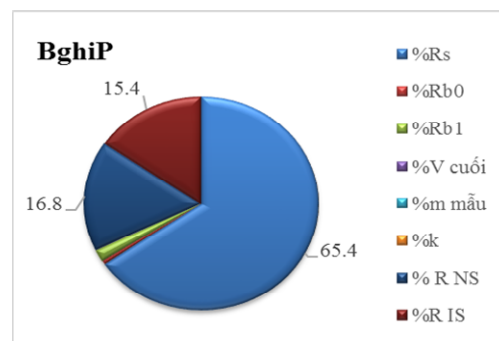
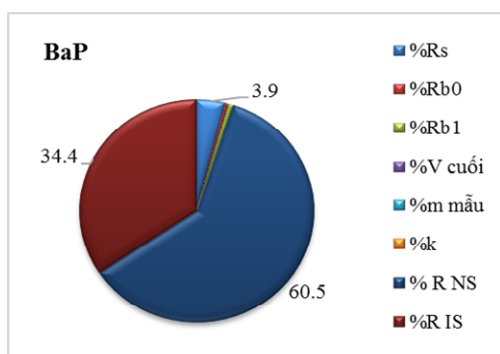
lần và lựa chọn để tính độ không đảm bảo đo. Độ không đảm bảo đo mở rộng của các PAHs trong nền mẫu này được nêu tại Bảng 4. Sự phân bố các thành phần dẫn tới sai số của 3

chất được phát hiện với hàm lượng cao như DahA, BaP, BghiP cũng được biểu diễn ở Hình 3.

Bảng 4: Độ không đảm bảo đo tổng hợp của các PAHs trong mẫu thịt trâu gác bếp thu thập tại chợ Sapa

PAHs	C (ng/g)	U (ng/g) (k=2)	RU (%)	C ± U (ng/g)
NA	63.3	23.3	36.8	63.3 ± 23.3
ACL	KPH			KPH
ACE	KPH			KPH
FLU	4.44	6.32	142	4.44 ± 6.32
PH	148	69.4	46.8	148 ± 69.4
ANT	49.4	28.5	57.7	49.4 ± 28,5
BkF	83.1	49.6	59.7	83.1 ± 49.6
PYR	78.9	25.9	32.8	78.9 ± 25.9
BaA	29	8.18	28.2	29.0 ± 8.18
CHR	31.8	16.4	51.6	31.8 ± 16.4
BbF	228	173	75.9	228 ± 173
BaP	276	232	83.9	276 ± 232
IcdP	KPH			KPH
DahA	3838	2519	65.6	3838 ± 2519
BghiP	147	31.8	21.5	147 ± 31.8

Từ số liệu Bảng 4 có thể thấy, độ không đảm bảo có sự chênh lệch rất lớn giữa các hợp chất PAHs khác nhau. Trong khi FLU, BaA có khoảng kết quả chênh lệch nhỏ (< 10 ng/g), thấp hơn khoảng 10 lần, hoặc lên tới hàng trăm lần (DahA) so với giá trị không đảm bảo của các chất có độ không đảm bảo của kết quả phân tích nằm ở nhóm cao (> 100 ng/g).



Hình 3: Sự phân bố độ không đảm bảo các thành phần dẫn tới sai số phân tích BaP, DahA và BghiP trong mẫu thịt trâu gác bếp thu thập tại Sapa

Hình 3 cho thấy sai số gây ra từ thiết bị đo, cụ thể là tín hiệu phân tích các chất (R_s) luôn chiếm tỉ trọng lớn. Giá trị độ không đảm bảo tương đối lên tới 65.4% khi phân tích BghiP. Đối ngược với điều này, sai số bắt nguồn từ các dụng cụ thí nghiệm như cân phân tích, micropipet, dispenser...chiếm tỉ lệ rất nhỏ, không đáng kể. Cũng qua Hình 3, khi phân tích BaP và DahA trong các mẫu thịt trâu gác bếp mua tại chợ Sapa, ảnh hưởng từ quá trình xử lý mẫu (gồm R_{NS} và R_{IS}) là lớn nhất, chiếm lần lượt khoảng 95% và 96% tương ứng với BaP và DahA. Ngược lại, sai số trong quá trình xử lý mẫu chỉ chiếm khoảng 32% khi phân tích BghiP trong mẫu thịt này. Từ sự phân bố tỉ lệ các nguồn dẫn tới sai số, các nghiên cứu tiếp theo sẽ được tiến hành để tối ưu hơn nữa kết quả phân tích hàm lượng PAHs trong các mẫu thịt hun khói, thịt gác bếp, giảm thiểu tối đa ảnh hưởng của các nguồn gây sai số như tối ưu thông số phân tích thiết bị GC-MS, thay đổi tỉ lệ dung môi chiết, làm sạch... trong quá trình xử lý mẫu.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã áp dụng thành công quy trình phân tích lượng vết PAHs trong mẫu thịt gác bếp bằng phương pháp GC-MS. Quy trình phân tích sẽ bao gồm các bước: chiết QuEChERS mẫu với hỗn hợp axeton : *n*-hexan (1/1, v/v), làm sạch dịch chiết bằng cột chiết pha rắn silicagel tẩm axit sulfuric đặc. Hàm lượng PAHs trong mẫu được định lượng bằng GC-IDMS. Giới hạn định lượng của phương pháp nằm trong khoảng 0,3 đến 30 ng/g trọng lượng ướt.

Cũng trong nghiên cứu này, độ không đảm bảo đo và phân bố của các nguồn dẫn tới sai số của phép phân tích dựa theo ISO 17025 và hướng dẫn GUM đã được tính toán. Đây là tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo tối ưu hơn nữa phương pháp phân tích PAHs trong các mẫu thịt gác bếp, thịt hun khói để thu được kết quả tin cậy thỏa mãn yêu cầu ngày càng cao của phân tích lượng vết.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. A. Thaiban, N. A. Tamimi, M. Helaleh, *Development of QuEChERS Method for the*

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked Meat Products Using GC-MS from Qatar, Journal of Analytical Methods in Chemistry, (2018).

2. European Commission Scientific Committee on Foods, *Opinion of the Scientific Committee on Food on the Risks to Human Health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food*, European Commission Scientific Committee on Foods, Brussels, Belgium (2002).

3. J. Alexander, D. Benford, A. Cockburn, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food*, *Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain*, The EFSA Journal, **724**, 1-114 (2008).

4. I. C. Yaday, N. L. Devi, Jun Li a, G. Zhang, *Polycyclic aromatic hydrocarbons in house dust and surface soil in major urban regions of Nepal: Implication on source apportionment and toxicological effect*, Science of the Total Environment, **616**, 223–235 (2018).

5. I. Tongo, O. Ogbeide, L. Ezemonye, *Human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in smoked fish species from markets in Southern Nigeria*, Toxicology Reports, **4**, 55–61 (2017).

6. D. H. Phillips, *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet*, Mutation Research, **443**, 139–147 (1999).

7. G. Falco, J. L. Domingo, J. M. Llobet, A. Teixido, C. Casas, L. Muller, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods: Human Exposure through the Diet in Catalonia, Spain*, Journal of Food Protection, **66(12)**, 2325–2331 (2003).

8. S. Wretling, A. Eriksson, G.A. Eskhult, B. Larsson, *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Swedish smoked meat and fish*, Journal of Food Composition and Analysis, **23**, 264–272 (2010).

9. R. Ibanez, A. Agudo, A. Berenguer, P. Jakszyn, *Dietary Intake of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Spanish Population*, Journal of Food Protection, **68(10)**, 2190–2195 (2005).

10. A. Zachara, D. Gałkowskaa, L. Juszczak, *Contamination of smoked meat and fish products from Polish market with polycyclic aromatic hydrocarbons*, Food Control, **80**, 45-51 (2017).
11. M. Kamankesh, A. Mohammadi, H. Hosseini, Z. M. Tehrani, *Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat using microwave-assisted extraction and dispersive liquid-liquid microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry*, Meat Science, **103**, 61-67 (2015).
12. C. Santos, A. Gomes, L.C. Roseiro, *Polycyclic aromatic hydrocarbons incidence in Portuguese traditional smoked meat products*, Food and Chemical Toxicology, **49**, 2343–2347 (2011).
13. J. Li, H. Dong, X. Li, B. Han, C. Zhu, D. Zhang, *Quantitatively assessing the health risk of exposure to PAHs from intake of smoked meats*, Ecotoxicology and Environmental Safety, **124**, 91–95 (2016).

XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI ĐA DƯ LƯỢNG THUỐC DIỆT CỎ (Tiếp theo tr. 177)

- [5]. S. Sondhia, Determination of imazosulfuron persistence in rice crop and soil, Environmental Monitoring and Assessment, 137 (1-3), (2008).
- [6]. P. Janaki, C. Chinnusamy, Determination of metamifop residues in soil under direct-seeded rice, [Toxicological and Environmental Chemistry](#), 94(6), 1-10 (2012).
- [7]. A.M. Rebelo et al., Simultaneous Determination of Herbicides in Rice by QuEChERS and LC-MS/MS Using Matrix-Matched Calibration, Journal of the Brazilian Chemical Society, 27 (1), (2016).
- [8]. Guidelines for Standard Method Performance Requirements, AOAC Official Methods of Analysis (2016).
- [9]. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, SANCO/12571/2013 (2014).