

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



Tạ Thị Thanh Huyền

**ĐÁNH GIÁ HÀM LƯỢNG KIM LOẠI NẶNG TÍCH LŨY
TRONG ĐẬU TƯƠNG (Glycine max) TẠI MỘT SỐ HUYỆN
NÔNG THÔN Ở HÀ NỘI**

LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH HOÁ HỌC

TẠ THỊ THANH HUYỀN

HOÁ HỌC

NĂM 2022

Hà Nội - Năm 2022

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Tạ Thị Thanh Huyền

**ĐÁNH GIÁ HÀM LƯỢNG KIM LOẠI NẶNG TÍCH LŨY
TRONG ĐẬU TƯƠNG (*Glycine max*) TẠI MỘT SỐ HUYỆN NÔNG
THÔN Ở HÀ NỘI**

Chuyên ngành : Hoá phân tích
Mã số: 8440118

**LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH
HOÁ HỌC**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :

1. TS. Bùi Quang Minh
2. TS. Trương Ngọc Minh

Hà Nội - Năm 2022

Lời cam đoan

Tôi xin cam đoan: Luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi, được thực hiện dưới sự hướng dẫn khoa học của TS. Bùi Quang Minh cùng với TS. Trương Ngọc Minh.

Các số liệu, những kết luận nghiên cứu được trình bày trong luận văn này trung thực và không trùng lặp với các đề tài khác. Học viên cũng xin cam đoan rằng mọi sự giúp đỡ cho việc thực hiện luận văn này đã được cảm ơn và các thông tin trích dẫn trong luận văn đã được chỉ rõ nguồn gốc.

Tôi xin chịu trách nhiệm về mọi vấn đề liên quan đến nội dung của đề tài này.

Tác giả luận văn

Tạ Thị Thanh Huyền

Lời cảm ơn

Với lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc nhất, em xin gửi lời cảm ơn tới TS. Bùi Quang Minh và TS. Trương Ngọc Minh – người thầy tâm huyết hướng dẫn khoa học, truyền cho em tri thức cũng như chỉ bảo, động viên, giúp đỡ, khích lệ và tạo mọi điều kiện tốt nhất để em hoàn thành luận văn này.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy cô tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam. Tôi xin chân thành cảm ơn các anh chị, các bạn trong phòng thí nghiệm, đã động viên giúp đỡ tạo điều kiện cho tôi hoàn thành đề tài nghiên cứu.

Hà Nội, ngày 10 tháng 11 năm 2022

Học viên

Tạ Thị Thanh Huyền

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
A. TÍNH CẤP THIẾT CỦA ĐỀ TÀI.....	1
B. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU	1
C. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU	1
D. PHẠM VI NGHIÊN CỨU	2
E. Ý NGHĨA KHOA HỌC VÀ THỰC TIỄN CỦA ĐỀ TÀI	2
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	3
1.1. TỔNG QUAN VỀ KIM LOẠI NẶNG	3
1.1.1. Khái niệm kim loại nặng.....	3
1.1.2. Ảnh hưởng của KLN đối với con người.....	4
1.1.3. Vai trò của kim loại đối với con người.	7
1.2.4. Nguồn gốc, nguyên nhân ô nhiễm KLN.....	7
1.2.5. Cơ chế hấp thụ KLN của đậu tương.....	8
1.2. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VỀ ĐẬU TƯƠNG	8
1.2.1. Đậu tương và các loại thực phẩm chế biến từ đỗ tương	8
1.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ kim loại nặng trong đất nông nghiệp đến sự tích lũy của chúng trong đậu tương	11
1.3. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG KIM LOẠI	12
1.3.1. Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử (AES).....	12
1.3.2. Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (F- AAS)	12
1.3.3. Phương pháp quang phổ khối plasma cảm ứng (ICP-MS)	13
1.3.3.1. Khái niệm.....	13
1.3.3.2. Nguyên tắc của phương pháp ICP-MS.....	13
1.3.3.3. Nguyên lý cấu tạo và vận hành máy ICP-MS	14
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM	15

2.1. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	15
2.1.1. Thiết bị phân tích ICP-MS.....	15
2.1.2. Thiết bị phá mẫu lò vi sóng	15
2.1.2.1. Nguyên tắc	15
2.1.2.2. Cơ chế của sự phân hủy mẫu trong lò vi sóng	15
2.1.2.3. Các quá trình xảy ra khi phân hủy mẫu bằng lò vi sóng.....	16
2.2. THU THẬP MẪU.....	17
2.2.1. Thời gian và địa điểm lấy mẫu	17
2.2.2. Lấy mẫu, bảo quản mẫu.....	18
2.3. THIẾT BỊ, DỤNG CỤ, HÓA CHẤT	19
2.3.1. Thiết bị, dụng cụ	19
2.4. XÂY DỰNG ĐƯỜNG CHUẨN	19
2.5. PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ SỐ LIỆU	20
2.5.1. Xác định hàm lượng kim loại trong mẫu.....	20
2.5.2. Giới hạn phát hiện.....	21
2.5.3. Giới hạn định lượng	21
2.5.4. Hiệu suất thu hồi	22
2.5.5. Độ lặp lại	22
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	23
3.1. KẾT QUẢ KHẢO SÁT MỘT SỐ ĐIỀU KIỆN THIẾT BỊ ICP-MS	23
3.1.1. Chuẩn hóa số khối (Tunning)	23
3.1.2. Công suất cao tần (Radio Frequency Power - RFP)	23
3.1.3. Độ sâu mẫu (Sample Depth - SDe)	24
3.1.4. Lưu lượng khí mang (Carrier Gas Flow Rate - CGFR)	25
3.2. KẾT QUẢ LỰA CHỌN THAM SỐ TỐI ƯU THIẾT BỊ ICP-MS	27
3.3. KẾT QUẢ ĐƯỜNG CHUẨN VÀ ĐÁNH GIÁ THIẾT BỊ ICP-MS.....	27
3.3.1. Kết quả đường chuẩn	27

3.3.2. Khảo sát thể tích dung dịch phá mẫu đậu tương	28
3.3.2.1. Kết quả khảo sát thể tích HNO ₃	28
3.3.2.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit HNO ₃	29
3.3.2.3. Kết quả khảo sát hỗn hợp HNO ₃ và H ₂ O ₂	31
3.3.2.4. Khảo sát thời gian phân tích mẫu	32
3.3.2.5. Khảo sát thời gian rửa giải mẫu	33
3.3.2.6. Quy trình tối ưu phân tích mẫu đỗ tương	34
3.3.2.7. Kết quả thẩm định phương pháp trên nền mẫu đỗ tương	35
3.3.3. Kết quả thẩm định phương pháp trên thiết bị ICP-MS	36
3.4. KẾT QUẢ PHÂN TÍCH MẪU THỰC	37
3.4.1. Kết quả phân tích mẫu đỗ tương tại huyện Mỹ Đức	37
3.4.2. Kết quả phân tích mẫu đỗ tương tại huyện Phú Xuyên và Ba Vì	38
3.4.3. Kết quả mẫu đỗ tương tại huyện Đan Phượng; Ứng Hòa và Phúc Thọ	40
KẾT LUẬN	45
PHỤ LỤC BỔ SUNG	46

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

TVSTP	: An toàn vệ sinh thực phẩm
AOAC	: Hiệp hội các nhà hóa học phân tích chính thống
BVTV	: Bảo vệ thực vật
BCF	: Hệ số tích lũy sinh học
BYT	: Bộ y tế
CGFR	: Lưu lượng khí mang
Dw	: Trọng lượng khô
ĐĐK	: Đạt điều kiện
Fw	: Fresh weight (Trọng lượng tươi)
FAO	: Tổ chức lương thực và nông nghiệp GA3: Gibberellic acid
ICP-MS	: Inductively coupled plasma mass spectrometry – khối phổ phản ứng plasma
KLN	: Kim loại nặng
PTNT	: Phát Triển Nông Thôn
RFP	: Công suất cao tần
TSS	: Total suspended solids (Tổng chất rắn lơ lửng) WHO (World Health Organization - Tổ chức y tế thế giới)

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1: Tóm tắt các nguyên tố kim loại cần phân tích.....	4
Bảng 2.1: Bảng mã hoá mẫu đã thu thập được	18
Bảng 3.1:Các tham số chính của máy để thiết lập đường chuẩn	27
Bảng 3.2: Phương trình đường chuẩn; hệ số tương quan.....	28
Bảng 3.3: Điều kiện phá mẫu đậu tương bằng lò vi sóng	34
Bảng 3.4:Quy trình phân tích mẫu đậu tương.....	34
Bảng 3.5:Kết quả thẩm định phương pháp trên nền mẫu đỗ tương.....	35
Bảng 3.6:Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của thiết bị	36
Bảng 3.7:Kết quả phân tích các mẫu đậu tương tại huyện Mỹ Đức	38
Bảng 3.8: Kết quả phân tích các mẫu đậu tương tại huyện Phú Xuyên	39
Bảng 3.9:Kết quả phân tích các mẫu đậu tương tại huyện Ba Vì	39
Bảng 3.10:Kết quả phân tích các mẫu đậu tương tại huyện Đan Phượng	41
Bảng 3.11: Kết quả phân tích các mẫu đậu tương tại huyện Ứng Hòa.....	42
Bảng 3.12:Kết quả phân tích các mẫu đậu tương tại huyện Phúc Thọ	43

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1: Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học	3
Hình 1.2: Nguyên lý cấu tạo của máy ICP-MS.....	14
Hình 2.1: Thiết bị phân tích ICP-MS 7900 Agilent	15
Hình 2.2: Thiết bị phá mẫu lò vi sóng.....	17
Hình 3.1: Sự phụ thuộc của cường độ tín hiệu vào RFP	23
Hình 3.2: Độ sâu bơm mẫu SDe.....	24
Hình 3.3: Sự phụ thuộc cường độ tín hiệu vào SDe	25
Hình 3.4: Sự phụ thuộc cường độ tín hiệu vào CGFR.....	26
Hình 3.5: Kết quả khảo sát thể tích axit HNO ₃	29
Hình 3.6: Ảnh hưởng của nồng độ axit tới phép đo các nguyên tố	30
Hình 3.7: Kết quả khảo sát hỗn hợp thể tích HNO ₃ : H ₂ O ₂	31
Hình 3.8: Thời gian bơm mẫu phân tích	32
Hình 3.9: Thời gian rửa giải mẫu phân tích	35

MỞ ĐẦU

A. TÍNH CẤP THIẾT CỦA ĐỀ TÀI

Ngày nay, khi mà các ngành công nghiệp hoá - hiện đại hoá ngày một phát triển và nền kinh tế đi lên mạnh mẽ thì điều chúng ta đáng lo ngại nhất chính là chất lượng sống của con người. Vấn đề môi trường và an toàn thực phẩm đang là mối quan tâm của toàn cầu. Thế giới cũng đã xác định được nhiều nguyên tố kim loại có vai trò cực kì quan trọng đối với sinh vật và con người. Tuy nhiên hàm lượng vượt quá mức hạn cho phép chúng sẽ gây độc hại cho cơ thể. Các nguyên tố kim loại có khả năng tích lũy trong cơ thể trong thời gian dài, khi hàm lượng kim loại vượt ngưỡng cho phép có thể gây ngộ độc cấp và mãn tính. Kim loại nặng (KLN) có thể xâm nhập vào cơ thể con người chủ yếu thông qua đường tiêu hoá và hô hấp.

Hiện nay, đời sống phát triển con người cũng nghiên cứu, phát hiện ra các thành phần rất tốt cho sức khỏe tồn tại nhiều ở các loại hạt. Các loại hạt có chứa nhiều chất béo nhưng là các chất béo lành mạnh, tốt cho sức khỏe của con người, chúng cung cấp protein, chất xơ, chất béo không bão hòa, chất chống oxy hóa và nhiều chất khác. Trong đời sống, hạt là loại thực phẩm rất phổ biến, được sử dụng trong tất cả các chế độ ăn, từ ăn kiêng, keto đến ăn chay,... Và tại Việt Nam có thể nói đậu tương là một loại đậu rất phổ biến, chúng suốt hiện thường xuyên trong đời sống hằng ngày của người dân (Sản phẩm quen thuộc làm từ đậu tương có thể kể đến như: sữa đậu nành, đậu phụ,...)

Nên việc phân tích xác định hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong đậu tương là rất cần thiết và quan trọng, góp phần đánh giá, đưa ra lời khuyên cho người tiêu dùng. Vì vậy, tôi chọn đề tài: “Đánh giá hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong đậu tương tại một số huyện nông thôn ở Hà Nội” với 3 giống đậu tương là DT12, DT84 và DT 99 làm nội dung nghiên cứu cho đề tài luận văn.

B. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU

Xác định hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong các mẫu đậu tương thuộc 3 giống đậu tương là DT12, DT84 và DT 99 tại khu vực Hà Nội.

C. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

3 giống đậu tương là DT12, DT84 và DT 99 được thu thập mẫu tại các huyện, vùng nông thôn tại Thành phố Hà Nội. Thành phần kim loại nặng có trong hạt đậu tương đã thu thập được.

D. PHẠM VI NGHIÊN CỨU

Đề tài thực hiện trong phạm vi lấy mẫu tại Một số vùng quận huyện, nông thôn hiện đang sản xuất đậu tương tại TP. Hà Nội.

E. Ý NGHĨA KHOA HỌC VÀ THỰC TIỄN CỦA ĐỀ TÀI

Ý nghĩa khoa học

Xác định hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong đậu tương tại một số huyện nông thôn ở Hà Nội làm cơ sở cho việc đề xuất các giải pháp giảm thiểu hàm lượng kim loại còn tồn dư trong đậu tương.

Ý nghĩa thực tiễn

Từ việc làm rõ nếu có dấu hiệu ô nhiễm đề khuyến cáo đến người sản xuất, người tiêu dùng và các cơ quan chức năng và đưa ra các giải pháp giảm thiểu. Nghiên cứu cũng góp phần đẩy mạnh công tác an toàn thực phẩm và bảo vệ môi trường, tạo nền tảng cho sự phát triển rộng rãi, quy mô hiện đại trong ngành sản xuất đậu tương nói riêng và các thực phẩm rau, củ quả sạch khác nói chung.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. TỔNG QUAN VỀ KIM LOẠI NẶNG

1.1.1. Khái niệm kim loại nặng

Được định nghĩa với nhiều khái niệm khác nhau, kim loại nặng (KLN) có thể được hiểu theo cách khá phổ biến là kim loại có khối lượng riêng, khối lượng nguyên tử hoặc số hiệu nguyên tử lớn. Kim loại có khối lượng riêng từ 5g/cm³ trở lên theo phương diện hóa lý được định nghĩa là KLN[1].

Hình 1.1: Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	* Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	** Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							
			*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Kim loại nhẹ < 5 g/cm ³	Kim loại nặng < 10 g/cm ³	Kim loại nặng > 10 g/cm ³
---------------------------------------	---	---

KLN có mặt và phân bố khắp vỏ trái đất, trong tự nhiên chúng đều có trong đất và nước. Được phong hóa từ các dạng đất đá tự nhiên, KLN tồn tại trong môi trường dưới dạng bụi hay hòa tan trong nước sông hồ, nước biển, sa lắng trong trầm tích. Hàm lượng của chúng ngày càng tăng cao do tác động của con người. Nguồn kim loại nặng đi vào đất và nước do tác động của con người bằng các con đường: hoạt động sản xuất công nghiệp (khai khoáng, giao thông, chế biến quặng kim loại,..), nước thải sinh hoạt, hoạt động sản xuất nông nghiệp (hóa chất bảo vệ thực vật, thuốc trừ sâu diệt cỏ)[2,3]. Các KLN khi xâm nhập vào cơ thể sinh vật gây độc tính. Nghiên cứu này tập trung vào 7 KLN, đó là: Asen (As), Chì (Pb), Cadimium (Cd), Sắt (Fe), Đồng (Cu), Mangan (Mn) và Kẽm (Zn). Để nêu rõ tính chất độc hại của KLN, cũng như mức độ phổ biến và phân bố ô nhiễm của chúng hiện nay. Chúng là các kim loại bền và có tính tích tụ sinh học (chuyển tiếp trong chuỗi thức ăn và đi vào cơ thể người).

Trong phạm vi luận văn, tôi chỉ đề cập đến độc tính của bảy kim loại Mn, Cd, As, Pb, Fe, Cu và Zn.

Bảng 1.1: Tóm tắt các nguyên tố kim loại cần phân tích

STT	Số hiệu nguyên tử(Z)	Nguyên tử khối trung bình	Cấu hình electron	Nhiệt độ nóng chảy(⁰ C)	Nhiệt độ sôi (⁰ C)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Độ âm điện
As	33	74,9	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	615,4	817,2	5,7	2,18
Cd	48	112,4	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	321,0	767,3	8,6	1,69
Pb	82	207,2	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	327,4	1737	11,3	2,33
Fe	26	55,8	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	1538	2862	6,98	1,8
Cu	29	63,5	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	1084,6	2562	8,9	1,9
Zn	30	65,3	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	419,5	907,1	7,1	1,65
Mn	25	54,9	[Ar] 4s ² 3d ⁵	1246	2061	7,44	1,55

1.1.2. Ảnh hưởng của KLN đối với con người.

• Độc tính của As

Asen là một nguyên tố kim loại có trong tự nhiên, phân bố phổ biến khắp vỏ trái đất và nước ngầm; nó cũng được tìm thấy ở mức độ thấp hơn trong không khí và các sản phẩm thực phẩm, đặc biệt là động vật giáp xác và hải sản. Việc thải arsen vào môi trường lan truyền thông qua quá trình phong hóa và khai thác, cũng như các hiện tượng tự nhiên khác như hoạt động núi lửa. Asen là một sản phẩm phụ trong quá trình nấu chảy nhiều loại quặng bao gồm vàng, chì, coban, niken và kẽm [4].

Nhiễm độc Asen là một vấn đề sức khỏe toàn cầu ảnh hưởng đến hàng triệu người trên toàn thế giới do tiếp xúc với môi trường và nghề nghiệp. Nguồn gốc chính của chất độc asen đối với cộng đồng dân cư nói chung là do nước, đất và các sản phẩm thực phẩm bị ô nhiễm. Asen (As) là một nguyên tố kim loại độc hại gần như không mùi không vị được tìm thấy phổ biến trong môi trường. Asen có bốn trạng thái hóa trị phổ biến: As (0), As (III), As (V) và Arsine khí và ba dạng phổ biến: muối vô cơ, muối hữu cơ và thể khí [5].

• Độc tính của Pb

Chì là nguyên tố nặng độc hại trong môi trường. Trên toàn cầu, nó là một hóa chất môi trường được phân phối nhiều, quan trọng nhưng nguy hiểm. Các đặc tính quan trọng của nó như mềm, dễ uốn, dẻo, dẫn điện kém và khả năng chống ăn mòn dường như khiến việc từ bỏ việc sử dụng nó trở nên khó khăn. Do bản chất không phân hủy sinh học và sử dụng liên tục, nồng độ của nó tích tụ trong môi trường với mức độ nguy hiểm ngày càng tăng[6].

Nhiễm độc chì xảy ra khi chì tích tụ trong cơ thể, thường trong nhiều tháng hoặc nhiều năm. Ngay cả một lượng nhỏ chì cũng có thể gây ra các vấn đề sức khỏe nghiêm trọng. Trẻ em dưới 6 tuổi đặc biệt dễ bị nhiễm độc chì, có thể ảnh hưởng nghiêm trọng đến sự phát triển tinh thần và thể chất. Ở mức độ rất cao, nhiễm độc chì có thể gây tử vong. Ban đầu, ngộ độc chì có thể khó phát hiện - ngay cả những người có vẻ khỏe mạnh cũng có thể có nồng độ chì trong máu cao. Các dấu hiệu và triệu chứng thường không xuất hiện cho đến khi tích tụ đủ lượng gây nguy hiểm[7].

- Độc tính của Fe

Sắt được tìm thấy trong nhiều loại vitamin tổng hợp không kê đơn. Ngộ độc sắt do cố ý hoặc vô tình nuốt phải là một ngộ độc phổ biến. Việc nuốt phải sắt cấp tính đặc biệt nguy hiểm đối với trẻ em[8].

Sắt có tác dụng tiêu hóa cục bộ sau đó là tác dụng toàn thân.

Hiệu ứng cục bộ: tổn thương ăn mòn niêm mạc đường tiêu hóa dẫn đến nôn mửa, tiêu chảy, nôn trớ, mất nước và có thể dẫn đến giảm thể tích máu.

Tác dụng toàn thân: cơ chế chính xác không chắc chắn sắt hoạt động như một chất độc tế bào nhắm vào hệ thống tim mạch và gan, với các tác động thứ phát lên thần kinh trung ương, nhiễm toan chuyển hóa do tăng lactat huyết và sản xuất proton tự do từ quá trình hydrat hóa các ion sắt tự do, và rối loạn đông máu[9].

- Độc tính của Cu

Độc tính của đồng có thể do tiếp xúc lâu dài hoặc mãn tính với hàm lượng đồng cao thông qua thực phẩm và nguồn nước bị ô nhiễm. Đồng là một khoáng chất thiết yếu hỗ trợ các chức năng khác nhau của cơ thể, chẳng hạn như sản xuất enzyme và các chức năng thần kinh. Tuy nhiên, tiếp xúc với hàm lượng đồng cao trong nước hoặc thực phẩm có thể dẫn đến nhiễm độc đồng. Điều kiện di truyền cũng có thể đóng một vai trò nào đó. Quá nhiều đồng trong cơ thể có thể gây hại cho gan, thận, tim và não. Nếu không được điều trị, nhiễm độc đồng có thể gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe và thậm chí dẫn đến tử vong[10].

Độc tính đồng có thể dẫn đến các triệu chứng khác, bao gồm: đau bụng, buồn nôn và ói mửa, bệnh tiêu chảy, phân màu xanh lam hoặc xanh lục, phân sẫm màu, dính có máu, đau đầu, chóng mặt, sự mệt mỏi, sốt hoặc ớn lạnh, đau cơ bắp, khát cực độ, nhịp tim nhanh hoặc nhịp tim nhanh bất thường, thay đổi khẩu vị có thể dẫn đến giảm cảm giác thèm ăn hoặc chán ăn[11].

- Độc tính của Mn

Mangan (Mn) là một kim loại thiết yếu dồi dào với môi trường, cần thiết cho nhiều quá trình sinh hóa không thể thiếu trong cơ thể con người. Nếu không có sự hiện diện của nó, chức năng miễn dịch của cơ thể con người, điều hòa sinh hóa tiêu thụ năng lượng, tiềm năng tăng trưởng, đông máu và chức năng cầm máu, và cơ chế loại bỏ các sản phẩm phụ của bão hòa oxy hóa không ổn định sẽ giảm đáng kể[12].

Nồng độ Mn cao nhất có trong xương, gan, thận, tuyến tụy, tuyến thượng thận và tuyến yên. Nồng độ bình thường của Mn trong mô người là 1 mg / kg trong xương , 1,04 mg / kg trong tuyến tụy và 0,98 mg / kg trong vỏ thận[13]. Ở cấp độ cơ bản hơn, bản chất của thứ mà chúng ta coi là phơi nhiễm Mn đã trải qua một sự thay đổi đáng kể. Phơi nhiễm Mn ở mức độ thấp trong nhiều điều kiện môi trường, nguồn dinh dưỡng, thực phẩm bị ô nhiễm, sữa công thức dành cho trẻ nhỏ, và nước, đất và không khí bị ô nhiễm tự nhiên hoặc nhân tạo[14].

Ở người, độc tính mangan gây nguy hiểm cho sức khỏe. Dạng nhẹ, độc tính được thể hiện bằng sự khó chịu, hành vi bạo lực, ảo giác, rối loạn ham muốn tình dục và mất phối hợp. Trong trường hợp nghiêm trọng nhất, nhiễm độc được biểu hiện bằng một rối loạn thần kinh tê liệt vĩnh viễn của hệ thống ngoại tháp, tương tự như bệnh Parkinson[15].

- Độc tính của Zn

Kẽm là một kim loại chuyển tiếp thường có trong tự nhiên ở trạng thái hóa trị hai. Nó được coi là một khoáng chất thiết yếu vì nó cần thiết cho việc sản xuất hàng trăm loại enzym khắp cơ thể. Lượng kẽm được khuyến nghị hàng ngày khác nhau tùy thuộc vào đối tượng bệnh nhân, và nồng độ bình thường của kẽm trong huyết thanh là 109 đến 130 microgram/ decilit. Nó hoạt động như một đồng yếu tố trong các phản ứng enzym liên quan đến biểu hiện DNA, ổn định màng, chuyển hóa vitamin A, và trong hệ thống khứu giác và khứu giác[16]. Số lượng lớn các chức năng này cũng góp phần vào tầm quan trọng của kẽm trong quá trình tăng trưởng và phát triển của thai nhi[17]. Tuy nhiên,

ngộ độc kẽm có thể xảy ra do thực phẩm chức năng, bao gồm cả vitamin tổng hợp, hoặc vô tình ăn phải các sản phẩm gia dụng có chứa kẽm[18].

Kẽm đóng một vai trò quan trọng trong chức năng của hệ thống miễn dịch, và sự thiếu hụt kẽm có thể ảnh hưởng đến chức năng của nó. Tuy nhiên, quá nhiều kẽm cũng có thể ngăn chặn phản ứng miễn dịch[18].

1.1.3. Vai trò của kim loại đối với con người.

Nguyên tố kim loại có ý nghĩa quan trọng trong đời sống của sinh vật. Đóng một vai trò có lợi đối với sức khỏe và dinh dưỡng của con người. Chẳng hạn như kẽm, đồng và sắt có vai trò quan trọng trong cơ thể và do đó việc tiêu thụ thường xuyên là điều cần thiết. Tuy nhiên, việc dư thừa các kim loại này, hoặc tiêu thụ các chất gây ô nhiễm kim loại như cadmium hoặc asen, có thể gây ra những ảnh hưởng bất lợi đáng kể đến sức khỏe của [19]. Có thể kể thêm như kẽm và đồng giúp hỗ trợ hệ thống miễn dịch khỏe mạnh, nhưng quá nhiều kẽm có thể tạo ra sự thiếu hụt đồng. Tương tự, bổ sung quá nhiều canxi có thể cản trở khả năng hấp thụ magiê của cơ thể[20]. Cần phải sử dụng hợp lý để mang lại hiệu quả tốt nhất. Các kim loại quan trọng đối với sức khỏe của chúng ta bao gồm canxi, crom, đồng, sắt, magiê, mangan, molybden, kali, natri và kẽm.

1.2.4. Nguồn gốc, nguyên nhân ô nhiễm KLN.

Tăng trưởng kinh tế ngày càng cao và phát triển công nghệ là điều hiển nhiên trong thời hiện đại, nhưng đã kéo theo vô số vấn đề môi trường do các chất cặn bã có nguồn gốc từ các quy trình công nghiệp gây ra. Kim loại nặng khi bón vào đất có thể tích tụ và tồn tại trong thời gian dài. Những nguyên tố này có thể gây độc và có hại cho các quá trình quan trọng của vi sinh vật trong chu trình dinh dưỡng[21].

Thực vật có cơ chế chống chịu với nồng độ cao của kim loại nặng. Chúng bao gồm hạn chế sự vận chuyển từ gốc đến lá, tích tụ trong trichomes, dịch tiết ra có thể tạo phức kim loại nặng. Quá trình hấp thụ kim loại nặng của thực vật thường xảy ra một cách chủ động hoặc thụ động và các kim loại nặng trong đất chủ yếu phải ở dạng trao đổi để xảy ra quá trình hấp thụ[22]. Hầu hết các phân bón có mặt trên thị trường đều có chứa KLN nên cây trồng đã hấp thụ, tích lũy rồi được chúng ta sử dụng làm thức ăn hoặc làm thức ăn cho vật nuôi. Từ đây, KLN theo phân bón tồn tại và được tích lũy trong môi trường đất và xâm nhập vào cơ thể chúng ta [23].

1.2.5. Cơ chế hấp thụ KLN của đậu tương

Khi đậu tương được trồng trên đất có nồng độ kim loại nặng cao, nó có thể đưa những chất gây ô nhiễm đó vào chuỗi thức ăn của con người, gây nguy hiểm cho sức khỏe con người. Cấu trúc đất có ảnh hưởng lớn đến sinh trưởng và sinh lý thực vật và vị trí đất có ảnh hưởng lớn đến sự tích tụ kim loại nặng trong lá và hạt[24]. Với sự gia tăng của nồng độ kim loại nặng, sẽ gây ra phản ứng bão hòa oxy hóa ở cây đậu tương, đặc trưng bởi sự tích tụ hàm lượng malondialdehyde và mô hình luân phiên của các enzym chống oxy hóa. Trong khi đó, sự sinh trưởng của thực vật bị kìm hãm, hàm lượng diệp lục giảm và lá xuất hiện các triệu chứng úa lá ở nồng độ kim loại cao.

1.2. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VỀ ĐẬU TƯƠNG

1.2.1. Đậu tương và các loại thực phẩm chế biến từ đỗ tương

Cây đậu tương (*Glycine max* (L) Merr) là loài cây có tác dụng ở rất nhiều mặt, bên cạnh đó đỗ tương còn là cây có giá trị kinh tế cao. Ngoài giá trị làm thực phẩm cho con người và thức ăn dành cho gia súc, đỗ tương còn được sử dụng làm nguyên liệu cho công nghiệp chế biến và là một trong những mặt hàng xuất khẩu có giá trị. Với đặc điểm của loài cây trồng ngắn ngày, đỗ tương rất thích hợp trong luân canh, xen canh, gối vụ với nhiều loại cây trồng khác nhau và là một trong những loài cây cải tạo đất tốt. Chính phủ Việt Nam hiện ưu tiên phát triển sản xuất cây có dầu với mục tiêu đưa diện tích lên 350,000 ha và sản lượng đạt 700,000 tấn vào năm 2020, với đối tượng chính là cây đỗ tương. Kế hoạch này tập trung phát triển ở đồng bằng sông Hồng, vùng đồi núi ở phía Bắc và Tây Nguyên.

Dựa vào sự đa dạng về hình thái, Fukuda (1993) và về sau nhiều nhà khoa học khác cũng đã thống nhất rằng, đậu tương có nguồn gốc từ Mãn Châu (Trung Quốc). Từ Trung Quốc, đậu tương đã lan truyền dần khắp thế giới. Theo các nhà nghiên cứu Nhật Bản, vào khoảng 200 năm trước công nguyên, đậu tương đã được đưa vào Triều Tiên và sau đó được chuyển sang Nhật. Đến giữa thế kỷ 17, đậu tương mới được nhà thực vật người Đức Engelbert Caempfer đưa về châu Âu và đến năm 1954 đậu nành mới du nhập vào Mỹ Bởi vì đậu tương sản sinh nhiều chất đạm (protein) hơn bất cứ loại nông sản nào nên nó được ưa chuộng và trở thành thực phẩm chính của nhiều quốc gia Châu Á. Những thực phẩm được chế biến từ đậu nành như sữa, đậu hũ, tương, chao... đã có từ hơn hai ngàn năm trước đây. Ngày nay đậu hũ là món thực phẩm được ưa chuộng và phổ thông nhất trên thế giới. Tại một vài thành phố Trung Hoa, các cơ sở, xưởng sản xuất sữa đậu nành hoạt động suốt đêm để sáng sớm giao sữa nóng đến từng nhà, và cho đến gần đây, sữa đậu nành tiêu thụ ở Hồng Kông

đã nhiều hơn số tiêu thụ Coca-Cola. Người Trung Hoa tin rằng đậu nành có khả năng chữa lành các chứng bệnh về thận, phù thũng, da, tiêu chảy, bệnh thiếu hồng huyết cầu (anemia) và chứng lở loét chân (leg ulcers) Đậu nành được du nhập vào lục địa Hoa Kỳ năm 1765 nhưng chỉ được xem là một loại hạt đậu mới mà thôi cho đến khi Dr. John Harvey Kellogg, người đầu tiên cách mạng thức ăn sáng của người Hoa Kỳ bằng sữa đậu nành, cereal (ngũ cốc) và các thức ăn biến chế từ protein đậu nành vào những năm 1920 Năm 1931, Dr. A. A. Horvath xuất bản tài liệu mang nhan đề là Soya Flour as a National Food. Trong tài liệu này ông nói rằng phẩm chất đậu nành có giá trị dinh dưỡng rất cao, tốt cho sức khỏe và hữu ích cho các nghiên cứu khoa học. Nhờ những nỗ lực của ông Horvath mà ngày nay Hoa Kỳ là quốc gia sản xuất đậu nành lớn nhất thế giới mỗi năm sản lượng đậu nành của Hoa Kỳ sản xuất ra gần bằng ba phần tư số lượng sản xuất trên thế giới. Bất hạnh thay, ngoại trừ một phần ba được xuất cảng qua các nước như Nhật Bản v.v., Người dân Mỹ đã dùng 95% số lượng còn lại để làm thức ăn cho súc vật, thay vì cho người ăn. Trong những năm gần đây, đậu nành đã và đang được chuyên biến từ thực phẩm (food) thành dược phẩm (medicine).

Phytochemicals trong đậu nành có tính chất dược thảo, có khả năng ngăn ngừa và trị liệu một số bệnh. Sự khám phá ra các hóa chất thảo mộc này đã mở ra một thời đại mới trong lãnh vực dinh dưỡng. Thực tế, có ít nhất một hóa chất thảo mộc đậu nành đã được đề nghị là một loại thuốc mới chống ung thư. Tuy nhiên đây chỉ là một phần nhỏ của câu chuyện về dinh dưỡng của đậu nành Mặc dù phẩm chất protein đậu nành đã từ lâu được thừa nhận là có giá trị dinh dưỡng cao, nhưng chúng ta mới bắt đầu biết đến giá trị của nó trong lĩnh vực y khoa phòng ngừa và trị liệu một vài năm gần đây. Protein đậu nành có khả năng làm giảm mức lượng cholesterol trong máu. Protein đậu nành cũng giúp chúng ta trong việc trị liệu và phòng ngừa chứng bệnh thận, giảm thiểu nguy cơ bệnh ung thư vú, bệnh tiểu đường, bệnh xốp xương, bệnh ung thư nhiếp hộ tuyến và các triệu chứng rối loạn tiền mãn kinh phụ nữ Tuy nhiên, một điều chúng ta chưa biết là thực phẩm đậu nành sẽ là chìa khóa giải quyết hầu hết các vấn đề về sức khỏe của chúng ta giá trị dinh dưỡng của đậu nành hạt đậu nành có giá trị dinh dưỡng và kinh tế rất cao. Cùng một diện tích đất gieo trồng, khối lượng thu hoạch chất đạm của đậu nành nhiều hơn 33% so với bất kỳ một thứ nông sản nào khác. Hàm lượng protein của đậu nành cũng cao hơn cả thịt, cá và gần gấp đôi các loại đậu khác Protein của đậu nành có giá trị cao, không chỉ về sản lượng thu hoạch mà nó chứa đầy đủ 8 loại acid amine thiết yếu (essential amino acids) cho cơ thể con người (cac acid amine thiết yếu là các acid amine mà cơ thể người không tự tổng hợp được mà phải hấp thu qua các loại thực phẩm). Hàm lượng của các chất acids amine này tương đương với

hàm lượng của các chất acid amine của trứng gà, đặc biệt là của tryptophan rất cao, gần gấp rưỡi của trứng. Vì thế mà khi nói đến giá trị dinh dưỡng của protein ở đậu nành cao là nói đến hàm lượng lớn của nó cả sự đầy đủ và cân đối của 8 loại acid amine thiết yếu. Trong đậu nành có chứa chất lecithin, có tác dụng làm cho cơ thể con người trẻ lâu, sung sức, tăng thêm trí nhớ và tái tạo các mô, cũng làm cứng xương và tăng sức đề kháng của cơ thể. Ngày nay protein đậu nành được thừa nhận là ngang hàng với protein thịt động vật, hay nói một cách dễ hiểu hơn là lượng và phẩm protein chứa trong nửa cup hạt đậu nành (khoảng 60 grams) không khác biệt với lượng và phẩm protein chứa trong 180 grams thịt bò nướng (steak). Protein của đậu nành dễ tiêu hóa, không có cholesterol, và ít chất béo bão hòa saturated fats thường có ở thịt động vật. Ngoài ra trong đậu nành có nhiều vitamin B. Hơn bất cứ thực phẩm nào, đậu nành cũng chứa nhiều vitamin A, D và các chất khoáng khác. Đậu nành chứa hàm lượng dầu béo cao hơn các loại đậu khác nên được coi là loại cây cung cấp dầu thảo mộc. Chất béo lipid của đậu nành có chứa một tỷ lệ cao chất acid béo không bão hòa (unsaturated fats), có mùi vị thơm ngon, cho nên dùng dầu đậu nành thay thế cho mỡ động vật có thể tránh được bệnh xơ cứng động mạch. Ở Trung Hoa, Nhật Bản và Hàn Quốc, người ta đã chế biến ra được trên 600 sản phẩm khác nhau, trong đó có hơn nửa loại thực phẩm được chế theo các phương pháp cổ truyền dưới các dạng tươi, khô và lên men... cho đến các sản phẩm hiện đại bằng kỹ thuật mới như cà phê, thịt chay nhân tạo, sôcôla... Ngày nay, tại các nước Á Châu, đậu hũ (tofu) được xem là thức ăn hằng ngày và coi như là một phần của nền văn hóa Á Đông giống như văn hóa hamburger của Hoa Kỳ vậy. Ở Nhật bản có khoảng 38 ngàn tiệm đậu hũ cung cấp cho mỗi người dân khoảng 70 hộp đậu hũ 12-ounces (1oz xấp xỉ 30 gram) mỗi năm. Ở Trung Hoa có khoảng 150 ngàn tiệm, Taiwan 3 ngàn tiệm, Indonesia 11 ngàn tiệm... Sau khi đã ép đậu nành lấy dầu, người ta dùng bã đậu biến chế thành thức ăn nuôi gia súc. Ở những quốc gia phát triển họ còn dùng đậu nành vào các kỹ nghệ khác như biến chế cao su nhân tạo, mực in, sơn, xà phòng, chất tơ nhân tạo, chất nhiên liệu lỏng, dầu làm trơn trong kỹ nghệ hàng không. Cây đậu nành còn có khả năng biến đổi (N₂ không khí) chất đạm của khí trời và làm giàu chất đạm cho đất. Do đó kỹ nghệ trồng cây đậu nành không những không làm hư đất mà còn làm cho đất tốt hơn. Thành Phần Dinh Dưỡng Của Đậu Nành Kể từ đầu thế kỷ thứ 20, Hoa Kỳ đã tổ hợp các thực phẩm theo các thành phần dinh dưỡng và khuyến cáo người dân dựa theo đó mà thiết lập chương trình ăn uống cho có đầy đủ sức khỏe. Khuyến cáo đầu tiên được ban hành vào năm 1916, chỉ dẫn lượng và loại thực phẩm cần thiết đáp ứng nhu cầu dinh dưỡng cho protein, chất béo, chất carbohydrate, chất sinh tố (vitamin) và chất khoáng. Tình trạng ngày nay khác, thực phẩm chứa thêm nhiều thứ

khác ngoài các chất dinh dưỡng trên, như các hóa chất thảo mộc (phytochemicals) có khả năng ngăn ngừa và trị liệu bệnh tật vừa mới được khám phá, cho nên chúng ta cần phải hiểu biết thêm những khám phá mới của khoa học để chọn lựa thực phẩm có lợi nhất cho sức khỏe của chúng ta. Theo nhận định của các chuyên gia dinh dưỡng thì các loại thực phẩm có chứa các chất phytochemicals sẽ là thực phẩm của thế kỷ thứ 21.

1.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ kim loại nặng trong đất nông nghiệp đến sự tích lũy của chúng trong đậu tương

Các điều kiện môi trường xấu đi do các hoạt động công nghiệp - đô thị (công nghiệp luyện kim, nhà máy hóa chất, đốt chất thải) và các hoạt động nông nghiệp (bón phân lân, thuốc trừ sâu và bùn thải) là những nguồn kim loại nặng chính do con người tạo ra trong đất nông nghiệp [25,26] và đã dẫn đến mối quan tâm ngày càng tăng của công chúng về an toàn thực phẩm do sự tích tụ tiềm ẩn của kim loại nặng trong đất nông nghiệp [27,28]. Hơn nữa, tiêu thụ thực phẩm đã được xác định là nguồn tiếp xúc kim loại chính ở người [29]. Ngoài ra, các nghiên cứu về việc chuyển các kim loại nặng từ đất vào cây trồng [30,31] đã chỉ ra rằng cây đậu tương có thể tích lũy nhiều nguyên tố độc hại hơn các cây trồng khác. Trên thực tế, đậu tương (*Glycine max*) là một trong những loại cây trồng phổ biến nhất trên toàn thế giới và là cây trồng có hàm lượng protein quan trọng nhất; ở Việt Nam, đây cũng là cây trồng có tầm quan trọng về mức độ sản xuất. Phần lớn tổng sản lượng của nó (từ dầu mỏ và các sản phẩm phụ như bột giàu protein và nguyên liệu thô cho thức ăn chăn nuôi) được xuất khẩu sang Trung Quốc và Liên minh Châu Âu [32,33]. Ngoài ra, nhu cầu thức ăn chăn nuôi ngày càng tăng trên toàn cầu đã gây áp lực lên đất canh tác [34], dẫn đến hệ thống sản xuất nông nghiệp ít luân canh cây trồng có thể gây thiếu chất dinh dưỡng trong đất, do đó, một thực tế phổ biến là bón phân. Nhu cầu cao về đậu tương đã dẫn đến việc cây trồng này được trồng gần các tuyến đường có lưu lượng xe cộ cao cũng như ở các khu vực gần với các hoạt động của con người như sản xuất công nghiệp [35]. Nhiều hoạt động công nghiệp, ví dụ, sản xuất xi măng và đốt chất thải; đã được coi là nguồn cung cấp kim loại nặng quan trọng trong đất nông nghiệp ở nước ta.

Ở nước ta, gần đây, công chúng đã chú ý nhiều hơn đến độc tính của các chất hóa học có hại có trong thực phẩm [36,37]. Những hợp chất này có thể gây ra những tác động tiêu cực đến sức khỏe con người, chẳng hạn như ngộ độc thực phẩm hoặc ung thư. Do đó, nhu cầu thực hiện các nghiên cứu khoa học trong lĩnh vực này ngày càng tăng để mở rộng kiến thức của chúng ta về tác động của các thành phần độc hại trong thực phẩm hàng ngày [38-40]. Trong số các thực phẩm hàng ngày, đậu tương là một trong những đối tượng được

ngiên cứu thường xuyên nhất, chủ yếu tập trung vào thành phần các kim loại nặng (như 75 As, 63 Cu, 48 Cd, và 208Pb), các hợp chất vô cơ khác và các chất hữu cơ [41-44]. Bên cạnh nghiên cứu giới hạn tiêu thụ an toàn đầu tương, vật liệu này cũng có thể được sử dụng cho các phương pháp tiếp cận khác, chẳng hạn như dư lượng phân bón hoặc polyphenol [46-49]. Dựa trên các nghiên cứu trước đây, có thể kết luận rằng nguồn gốc của mẫu có thể được làm sáng tỏ bằng cách phân tích thành phần các nguyên tố vi lượng [33, 50-53].

1.3. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG KIM LOẠI

1.3.1. Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử (AES)

Quang phổ phát xạ nguyên tử (AES) là một kỹ thuật phân tích được sử dụng để định lượng các nguyên tử kim loại bằng cách đo cường độ ánh sáng do nguyên tử phát ra ở trạng thái kích thích. Khi một nguyên tử bị kích thích trở lại mặt đất, nó phát ra bức xạ có bước sóng rời rạc. Quang phổ phát xạ nguyên tử bao gồm cả kích thích (hấp thụ bức xạ) và khử kích thích (phát bức xạ) của các điện tử.

Nguyên lý hoạt động: Kỹ thuật AES dựa trên sự kích thích của các electron lên các mức năng lượng cao hơn bằng cách hấp thụ một bước sóng cụ thể khi bị nung nóng ở nhiệt độ cao. Khi các loài bị kích thích rời khỏi vùng nhiệt độ cao, chúng trở lại trạng thái cơ bản bằng cách phát ra bức xạ dưới dạng các gói bước sóng rời rạc. Các phát xạ này đi qua một bộ đơn sắc hoặc bộ lọc trước các bộ phát hiện. Các mức kích thích có thời gian tồn tại rất ngắn (~10⁻⁸ giây) [54].

1.3.2. Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (F- AAS)

Quang phổ hấp thụ nguyên tử là một kỹ thuật phân tích công cụ để phân tích vết kim loại nhanh chóng, dựa trên sự hấp thụ ánh sáng có bước sóng cụ thể của nguyên tố bởi các nguyên tử ở trạng thái cơ bản trong ngọn lửa hoặc lò than chì nhiệt [55].

Nguyên lý : Quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) dựa trên nguyên tắc là các nguyên tử tự do ở trạng thái cơ bản có thể hấp thụ ánh sáng có bước sóng nhất định. Các bước sóng rất cụ thể này mang lại cho kỹ thuật này độ đặc hiệu và giới hạn phát hiện tuyệt vời trong phân tích AAS . Sự hấp thụ đối với từng nguyên tố là cụ thể, không có nguyên tố nào khác hấp thụ bước sóng này. Các ứng dụng điển hình của AAS bao gồm:

- Định lượng nồng độ kim loại trong dung dịch.
- Phân tích chì trong sơn.
- Giám sát các kim loại vết trong các dòng nước thải công nghiệp.

- Theo dõi các yếu tố trong sản phẩm / nguyên liệu thô cùng với ICP-MS.
- Phân tích các chất phụ gia và độ tinh khiết trong thép và các hợp kim kim loại khác.
- Phân tích các chất gây ô nhiễm mức độ thấp[55].

AAS cung cấp mức độ chính xác cao. Thông thường kết quả nằm trong khoảng độ chính xác từ 0,5% đến 5%, nhưng điều này có thể cải thiện hơn nữa tùy thuộc vào các tiêu chuẩn được đặt ra để kiểm tra và phân tích. Đây là một phương pháp phân tích có độ nhạy cao. Hệ thống AAS hiện đại là một phương tiện có chi phí tương đối thấp để phát hiện chính xác các phân tử cụ thể[56].

1.3.3. Phương pháp quang phổ khối plasma cảm ứng (ICP-MS)

1.3.3.1. Khái niệm

Plasma về cơ bản là một chất khí được ion hóa, bao gồm các ion mang điện tích dương và các electron tự do (không liên kết). Vai trò của huyết tương (ICP) trong ICP-MS là ion hóa mẫu. Trái ngược với cái gọi là các nguồn ion hóa 'mềm' được sử dụng trong các dạng khối phổ khác (chẳng hạn như tia điện) truyền năng lượng tương đối ít cho chất phân tích, ICP được coi là một kỹ thuật ion hóa 'cứng' vì nó hoàn toàn nguyên tử hóa hầu hết các phân tử trong vật mẫu[57].

ICP-MS là một kỹ thuật cho phép đo các phân tử và đồng vị của chúng trên một dải động rất rộng. Nó rất hữu ích trong một số lượng lớn các ứng dụng. ICP-MS là một kỹ thuật so sánh: nó yêu cầu một tập hợp các tiêu chuẩn và / hoặc vật liệu tham chiếu được xác định rõ để hiệu chuẩn chính xác. Nhiều loại vật liệu chuẩn có thể được sử dụng trong các phép đo hóa học, cụ thể là các chất tinh khiết (về cơ bản là các hóa chất tinh khiết hoặc các chất được đặc trưng rõ ràng có chứa một lượng nhỏ tạp chất); dung dịch tiêu chuẩn và hỗn hợp khí được điều chế từ các chất tinh khiết tiền thân; vật liệu tham chiếu ma trận (bắt chước thành phần hóa học của đối tượng điều tra). Cũng cần lưu ý rằng các phương pháp đo lường thường được tiêu chuẩn hóa: các tiêu chuẩn hoạt động được xác định bởi một quy trình chính xác. So sánh liên phòng có thể được sử dụng bổ sung để đảm bảo độ chính xác của các phép đo định lượng[58].

1.3.3.2. Nguyên tắc của phương pháp ICP-MS

ICP-MS đã trở thành một kỹ thuật được thiết lập tốt để phân tích đa nguyên tố rất nhạy, vết và siêu vết, cũng như để xác định tỷ lệ đồng vị — đối với những nguyên tố có nhiều hơn một đồng vị. Tiềm năng của ICP-MS đã được chứng minh trong suốt thập kỷ qua. Ưu điểm của ICP-MS bao gồm giới hạn phát hiện rất thấp, tốc độ và số lượng lớn các ứng dụng có thể. Ngày nay, ICP-

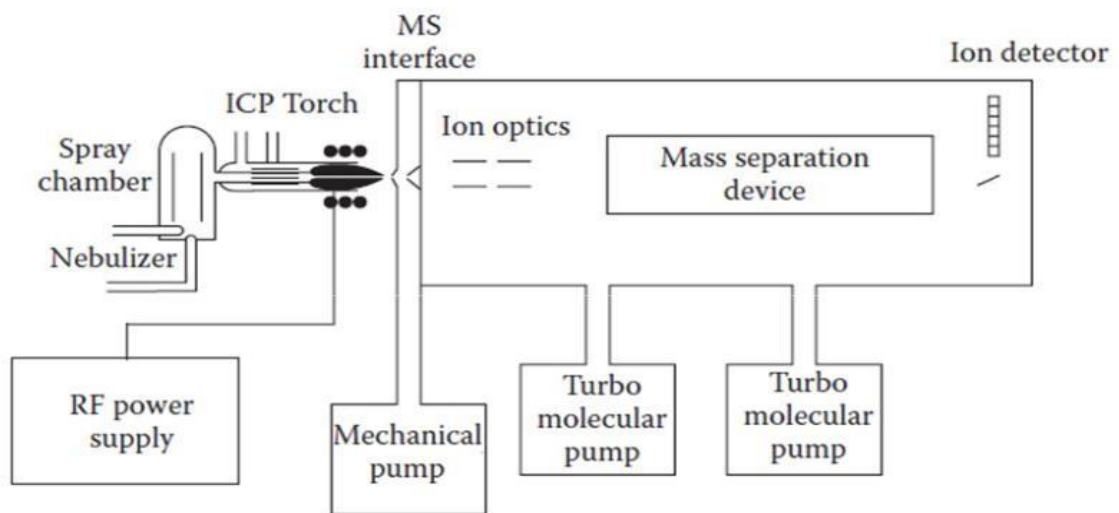
MS có thể được coi là một kỹ thuật hoàn thiện. Do đó, các ứng dụng mới nhất của nó là kỹ thuật tiên tiến. Điều này cũng đặt ra yêu cầu về kiểm soát chất lượng nghiêm ngặt của các kết quả[59].

1.3.3.3. Nguyên lý cấu tạo và vận hành máy ICP-MS

Nguyên lý cấu tạo của máy ICP-MS

Máy ICP-MS bao gồm các bộ phận chính như sau: hệ thống bơm dung dịch mẫu và tạo sol khí, hệ thống tạo plasma, vùng tương tác, hệ thống thấu kính, hệ thống phân tách khối, detector, hệ thống xử lý số liệu.

Hình 1.2: Nguyên lý cấu tạo của máy ICP-MS



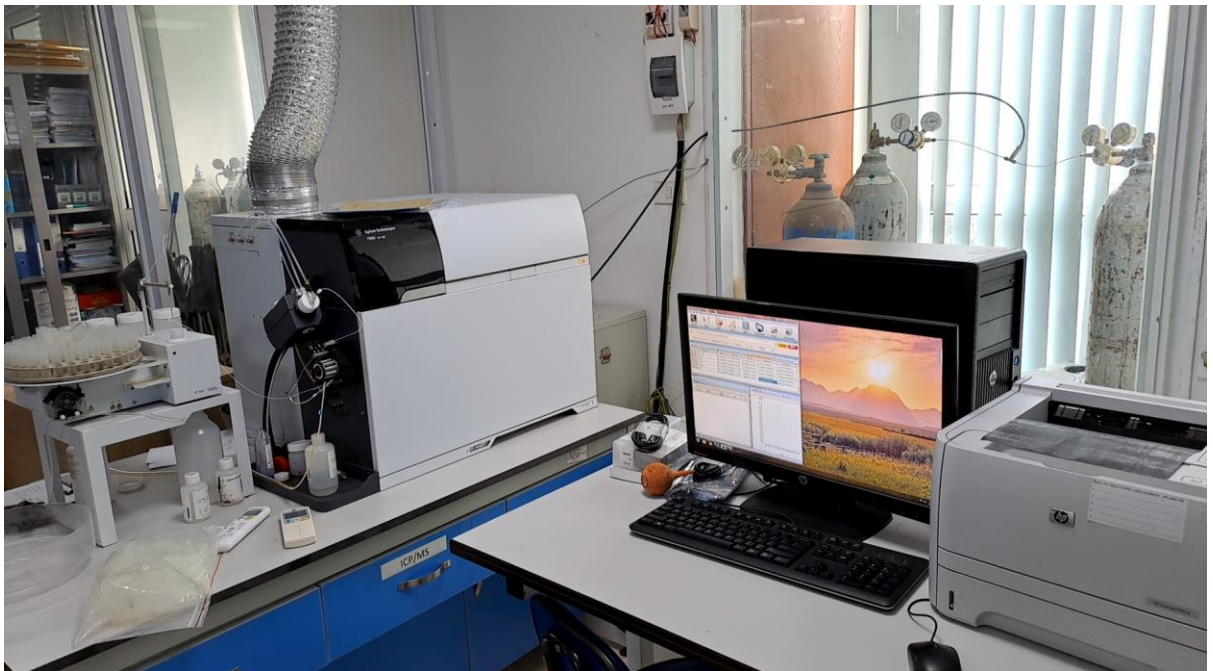
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1.1. Thiết bị phân tích ICP-MS

Khối phổ plasma ghép cảm ứng (ICP-MS) là kỹ thuật phân tích nguyên tố vi lượng đa nguyên tố. Một kỹ thuật phân tích có thể được sử dụng để đo các nguyên tố ở mức vết trong chất lỏng sinh học.

Hình 2.1: Thiết bị phân tích ICP-MS 7900 Agilent



2.1.2. Thiết bị phá mẫu lò vi sóng

2.1.2.1. Nguyên tắc

Dùng năng lượng của lò vi sóng để đun nóng mẫu được đựng trong bình kín. Trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao, mẫu được hòa tan dễ dàng. Đây là phương pháp xử lý mẫu hiện đại nhất hiện nay, làm giảm đáng kể thời gian xử lý mẫu, không mất mẫu và vô cơ hóa mẫu được triệt để. Có thể vô cơ hóa cùng một lúc được nhiều mẫu. Tuy nhiên, phương pháp này đòi hỏi thiết bị rất đắt tiền mà nhiều cơ sở phân tích không đủ điều kiện trang bị.

2.1.2.2. Cơ chế của sự phân hủy mẫu trong lò vi sóng

Các tác nhân phân hủy mẫu bao gồm axit có tác dụng phá hủy và hòa tan các hạt (phân tử) mẫu, năng lượng nhiệt (có tác dụng làm tan rã các hạt mẫu cùng với axit), sự khuếch tán đối lưu, chuyển động nhiệt và va chạm của

các hạt mẫu với nhau làm cho chúng bị bào mòn dần. Ngoài ra, trong lò vi sóng còn có sự phá vỡ từ trong lòng hạt mẫu ra ngoài, do các phân tử nước hấp thụ (90%) năng lượng vi sóng và có động năng rất lớn, nên chúng có chuyển động nhiệt rất mạnh, làm căng và tách các hạt mẫu từ trong ra. Thêm vào đó, vì là hệ kín nên có áp suất cao, sẽ làm cho nhiệt độ sôi lại cao hơn, đây là tác nhân phân hủy mạnh nhất, do đó thúc đẩy quá trình phân hủy mẫu rất nhanh từ trong ra và từ ngoài vào. Vì thế nên việc xử lý mẫu trong lò vi sóng chỉ cần thời gian rất ngắn (30 -70 phút) mà lại triệt để.

2.1.2.3. Các quá trình xảy ra khi phân hủy mẫu bằng lò vi sóng

Dưới tác dụng của axit, năng lượng nhiệt (nhiệt độ) và năng lượng vi sóng các quá trình vật lý và hóa học sau đây sẽ xảy ra: Sự phá vỡ mạng lưới cấu trúc của hạt mẫu, giải phóng các chất phân tích, để đưa chúng vào dung dịch dưới dạng các muối tan. Quá trình oxi hóa khử làm thay đổi hóa trị, chuyển đổi dạng, làm tan vỡ các hạt mẫu, để giải phóng chất phân tích về dạng muối tan. Nếu xử lý mẫu hữu cơ phân tích kim loại, thì có sự đốt cháy, phá hủy các hợp chất hữu cơ và mùn tạo ra khí CO₂ và nước, để giải phóng các kim loại trong chất hữu cơ về dạng muối vô cơ tan trong dung dịch. Tạo hợp chất dễ bay hơi làm mất đi các anion trong phân tử chất mẫu, làm mẫu bị phân hủy tạo ra các hợp chất tan trong dung dịch. Sự tạo thành các hợp chất muối hay phức tan trong dung dịch. Cơ chế tách chất phân tích ra khỏi mẫu ban đầu ở dạng kết tủa không tan và nhờ đó người ta tách được các chất phân tích và làm giàu chúng. Như vậy, trong quá trình xử lý mẫu ở đây cũng có thể có các phản ứng hóa học xảy ra như phản ứng oxi hóa khử, phản ứng thủy phân, phản ứng tạo phức, phản ứng hòa tan, phản ứng kết tủa,... của các phân tử chất mẫu với các axit dùng để phân hủy mẫu và các chất có trong mẫu với nhau. Trong đó, quá trình nào là chính, quá trình nào là phụ được quyết định bởi thành phần chất nền, bản chất của chất mẫu và các loại axit dùng để phân hủy và hòa tan mẫu.

Hình 2.2: Thiết bị phá mẫu lò vi sóng



2.2. THU THẬP MẪU

2.2.1. Thời gian và địa điểm lấy mẫu

Các mẫu đậu tương được lấy tại khu vực nuôi trồng, ruộng trên địa các xã trong 6 huyện và 25 xã tại Tp Hà Nội: Mỹ Đức, Ứng Hoà, Phúc Thọ, Ba vì, Phú Xuyên và Đan Phượng.

Thời gian lấy mẫu từ tháng 4 đến tháng 6 năm 2022

Số lượng mẫu lấy: Mẫu đậu tương 75 mẫu.

Ký hiệu mẫu: TP

2.2.2. Lấy mẫu, bảo quản mẫu

Cách lấy: Mỗi mẫu chỉ được lấy tại 1 ruộng (đất trồng trọt có kè bờ xung quanh). Mẫu được chọn hỗn hợp (mẫu được trộn đều từ các mẫu lấy tại các vị trí khác trong ruộng. Vị trí lấy mẫu được chọn tuân theo quy tắc “đường thẳng góc” hoặc “đường zic zac” nhằm đảm bảo tính đại diện.

Các mẫu sau khi thu thập được bảo quản ngay trong thùng lạnh và chuyển về phòng thí nghiệm trong thời gian sớm nhất. Các mẫu lấy tại từng điểm lấy mẫu phải đủ về số lượng (số lượng mẫu đại diện), đúng về chất lượng (đúng quy trình và quy định).

Bảng 2.1: Bảng mã hoá mẫu đã thu thập được

Huyện	xã	DT12	DT84	DT99
1. Mỹ Đức	Mỹ Thành	TP.01	TP.26	TP.51
	Lê Thanh	TP.02	TP.27	TP.52
	Tuy Lai	TP.03	TP.28	TP.53
	An Phú	TP.04	TP.29	TP.54
	Hợp Tiến	TP.05	TP.30	TP.55
2. Ứng Hòa	Phương Tú	TP.06	TP.31	TP.56
	Liên Bạt	TP.07	TP.32	TP.57
	Tảo Dương Văn	TP.08	TP.33	TP.58
	Đồng Tân	TP.09	TP.34	TP.59
3. Phú Xuyên	Nam Triều	TP.10	TP.35	TP.60
	Nam Phong	TP.11	TP.36	TP.61
	Quang Trung	TP.12	TP.37	TP.62
4. Phúc Thọ	Xuân Phú	TP.13	TP.38	TP.63
	Võng Xuyên	TP.14	TP.39	TP.64
	Vân Nam	TP.15	TP.40	TP.65
	Phúc Hòa	TP.16	TP.41	TP.66
	Cẩm Đình	TP.17	TP.42	TP.67
5. Đan Phượng	Phương Đình	TP.18	TP.43	TP.68
	Trần Phùng	TP.19	TP.44	TP.69
	Thọ An	TP.20	TP.45	TP.70
	Hồng Hà	TP.21	TP.46	TP.71
	Thượng Mỗ	TP.22	TP.47	TP.72
6. Ba Vì	Đồng Quang	TP.23	TP.48	TP.73

	Tây Đằng	TP.24	TP.49	TP.74
	Đồng Thái	TP.25	TP.50	TP.75

Cách bảo quản: Mẫu đậu tương sau khi thu thập tại ruộng được tiến hành lấy quả và sấy khô quả trong tủ sấy tại điều kiện 55⁰C trong vòng 48 giờ. Tiến hành tách hạt và lựa chọn hạt theo đúng yêu cầu về chất lượng (hạt mẩy, chắc, không sâu, không lép). Xay và sàng mẫu để lựa chọn mẫu có kích thước phù hợp với phương pháp đo. Cuối cùng, mẫu được bảo quản kín trong túi zip và được đặt trong bình hút ẩm có chứa silica gel để tránh việc ẩm mẫu.

2.3. THIẾT BỊ, DỤNG CỤ, HÓA CHẤT

2.3.1. Thiết bị, dụng cụ

a, Dụng cụ

- 1) Bình định mức 20 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL.
- 2) Pipet đơn 0,1 mL, 1 mL, 5 mL.
- 3) Ống hình trụ 50 mL của Đức.
- 4) Ống teflon
- 5) Kẹp, nhíp
- 6) Cốc thủy tinh có mỏ 100mL.
- 7) Máy xay
- 8) Túi zipper
- 9) Quả bóp

b, Thiết bị:

- 1) Cân phân tích 4 số
- 2) Bếp điện
- 3) Máy đồng hóa mẫu
- 4) Khí Argon độ tinh khiết 99,99% (Messer),
- 5) Khí Heli độ tinh khiết 99,999% (Messer),
- 6) Tủ sấy
- 7) Máy ICP-MS 7900
- 8) Lò vi sóng Marss 6

2.4. XÂY DỰNG ĐƯỜNG CHUẨN

Cách pha loãng chất chuẩn: từ chuẩn gốc của các kim loại pha loãng bằng axit HNO₃ 2%.

Giai đoạn 1:

Pha dung dịch hỗn hợp các chất chuẩn gốc từ 10ppm xuống

500ppb đối với (As, Cd, Pb) còn với (Fe, Cu, Zn, Mn) có nồng độ 1 ppm từ các dung dịch chất chuẩn của nhà cung cấp. (1)

	As	Cd	Pb	Fe	Cu	Mn	Zn
V _{hút} (ml)	1	1	1	2	2	2	2
V _{định mức} (ml)	20						

Giai đoạn 2:

Pha dung dịch chuẩn có nồng độ từ 1 – 200. Từ dung dịch (1) pha ra các nồng độ 1 ppb, 2ppb, 5 ppb, 10ppb, 20 ppb, 40ppb, 50 ppb.

Tương ứng với nồng độ của Fe, Cu, Zn là 2 ppb, 10ppb, 20ppb, 50ppb, 100ppb, 160ppb, 200ppb.

As, Cd, Pb	0	1	2	5	10	20	40	50
Fe, Zn, Cu, Mn	0	2	10	20	50	100	160	200
V _{hút} (ml)	0	0,1	0,1	0,2	0,5	1	1,6	2
V _{định mức} (ml)	10	25	10	10	10	10	10	10

2.5. PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ SỐ LIỆU

2.5.1. Xác định hàm lượng kim loại trong mẫu

Hàm lượng tổng kim loại có trong mẫu được tính theo công thức sau:

$$\text{Kết quả} = \frac{(C_{\text{đo máy}} - C_{\text{blank}}) * V * f}{m * 1000} \quad [\mu\text{g/g hoặc mg/kg}]$$

Trong đó:

$C_{\text{đo máy}}$: Nồng độ nguyên tố trong dung dịch cuối cùng của mẫu thử đo được trên máy. ($\mu\text{g/L}$)

C_{blank} : Nồng độ nguyên tố trong dung dịch cuối cùng của mẫu trắng phương pháp (blank) đo được trên máy ($\mu\text{g/L}$).

V : Thể tích định mức dung dịch sau khi phá mẫu bằng lò vi sóng (ml).

f : Là hệ số pha loãng mẫu sau khi lọc.

m : Lượng cân mẫu thử (đối với nền mẫu đất trồng và rau húng quế đơn vị (g).

1000 : hệ số chuyển ppb sang ppm

2.5.2. Giới hạn phát hiện

Định nghĩa

Giới hạn phát hiện (LOD) được định nghĩa là nồng độ thấp nhất của chất phân tích trong mẫu có thể được phát hiện nhất quán với xác suất đã nêu (thường ở độ chắc chắn 95%)

Cách xác định

LOD của phương pháp định lượng:

Việc xác định LOD phụ thuộc vào nhiều phương pháp nghiên cứu hay áp dụng khác nhau. Sự dụng như một phương pháp công cụ hay không công cụ. Một cách tiếp cận truyền thống và điển hình để ước tính LOD bao gồm đo các lần lặp lại, của mẫu chuẩn 0 hoặc mẫu trắng, xác định giá trị trung bình và SD.

Các cách tiếp cận có thể chấp nhận được bao gồm:

Làm trên mẫu thử: Làm 10 lần song song (chọn mẫu có chứa nồng độ chất phân tích thấp, ví dụ như pha loãng của chất hiệu chuẩn có nồng độ thấp nhất).

Tính LOD: $LOD = 3 \times SD$

2.5.3. Giới hạn định lượng

Định nghĩa

LOQ là nồng độ thấp nhất mà tại đó chất phân tích không chỉ có thể được phát hiện một cách đáng tin cậy mà còn đáp ứng một số mục tiêu xác định trước về độ chệch và độ không chính xác. LOQ có thể tương đương với LOD hoặc nó có thể ở nồng độ cao hơn nhiều, nó không thể thấp hơn. LOQ chỉ áp dụng cho các phương pháp định lượng.

Cách xác định

Mẫu thử là mẫu chứa nồng độ chất phân tích thấp ở LOQ dự kiến, ví dụ mẫu có nồng độ bằng hoặc cao hơn LoD

Các công thức tính toán như sau:

Tính trên mẫu trắng: $LOQ = x_0^- + 10SD_0$

Tính trên mẫu thử: $LOQ = 10 SD$

2.5.4. Hiệu suất thu hồi

Đây là một thông số không thể thiếu được trong khi đánh giá một phương pháp phân tích. Dựa vào việc thêm chuẩn vào mẫu thử, cùng với việc tiến hành làm mẫu thực không có thêm chuẩn.

2.5.5. Độ lặp lại

Độ tin cậy lặp lại hoặc thử nghiệm – kiểm tra lại là sự gần gũi của sự thống nhất giữa các kết quả của các phép đo liên tiếp của cùng một phép đo, khi được thực hiện trong cùng một điều kiện đo. Nói cách khác, các phép đo được thực hiện bởi một người hoặc dụng cụ trên cùng một vật phẩm, trong cùng điều kiện và trong một khoảng thời gian ngắn. Điều này do các sai số ngẫu nhiên không thể tránh được vốn có trong mỗi quy trình phân tích gây ra và không thể kiểm soát được hoàn toàn tất cả các yếu tố ảnh hưởng đến đầu ra của một phép đo như sự bay hơi của dung môi, sai số từ dụng cụ thiết bị.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. KẾT QUẢ KHẢO SÁT MỘT SỐ ĐIỀU KIỆN THIẾT BỊ ICP-MS

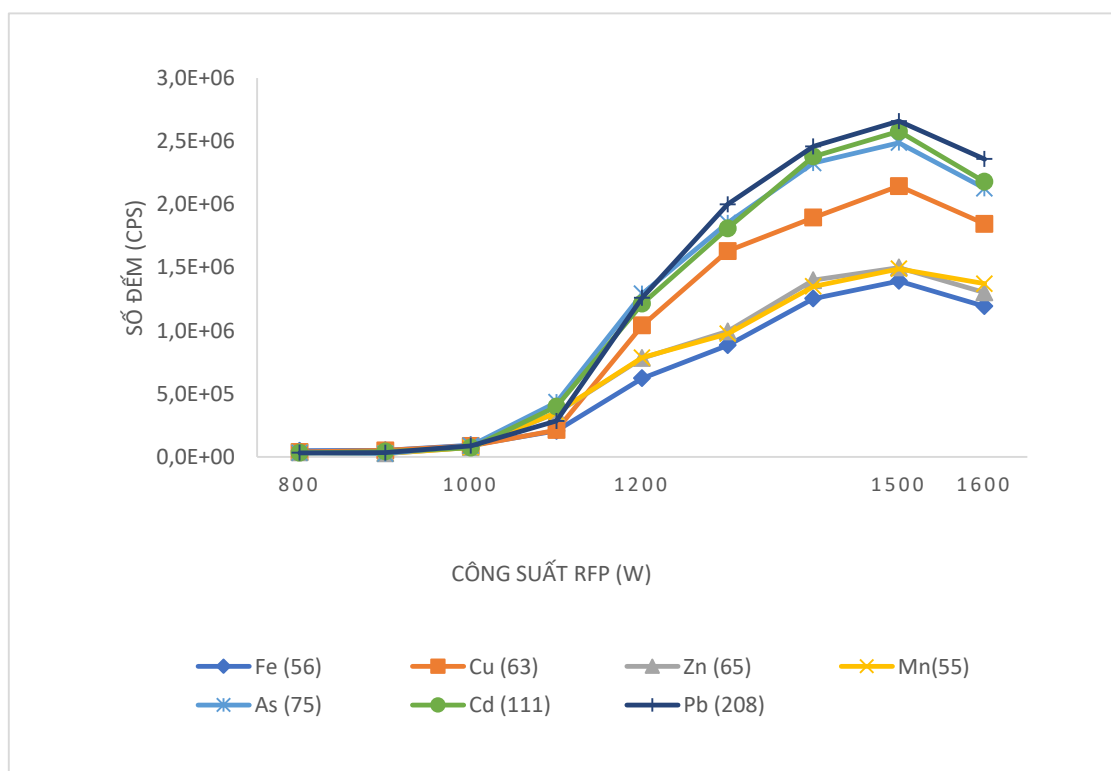
3.1.1. Chuẩn hóa số khối (Tunning)

Bước đầu tiên khi phân tích trên thiết bị ICP-MS đó là chuẩn hóa số khối (Tunning). Mỗi đồng vị có một số khối nhất định tuy nhiên không thể chuẩn hóa toàn bộ các nguyên tố mà việc chuẩn hóa phải thực hiện theo từng khoảng từ số khối nhỏ đến số khối lớn. Các nguyên tố dùng chuẩn hóa gồm Li (7); Mg (24); Co (59); Ce (140); Y (205); U (238). Các nguyên tố này có số khối từ nhỏ đến lớn bao phủ toàn bộ các nguyên tố khác. Sau khi chuẩn hóa máy tự động tối ưu các điều kiện phân tích.

3.1.2. Công suất cao tần (Radio Frequency Power - RFP)

RFP là công suất điện tần số radio cung cấp cho cuộn dây tạo plasma. Công suất càng lớn nhiệt độ ngọn lửa plasma càng lớn và ngược lại. Công suất cao tần quyết định trực tiếp quá trình ion hóa hay nguyên tử hóa mẫu. Nguồn năng lượng ICP có tính ưu việt hơn so với các nguồn khác. Khảo sát công suất cao tần từ 800 đến 1600W với thay đổi mỗi lần 100W.

Hình 3.1: Sự phụ thuộc của cường độ tín hiệu vào RFP



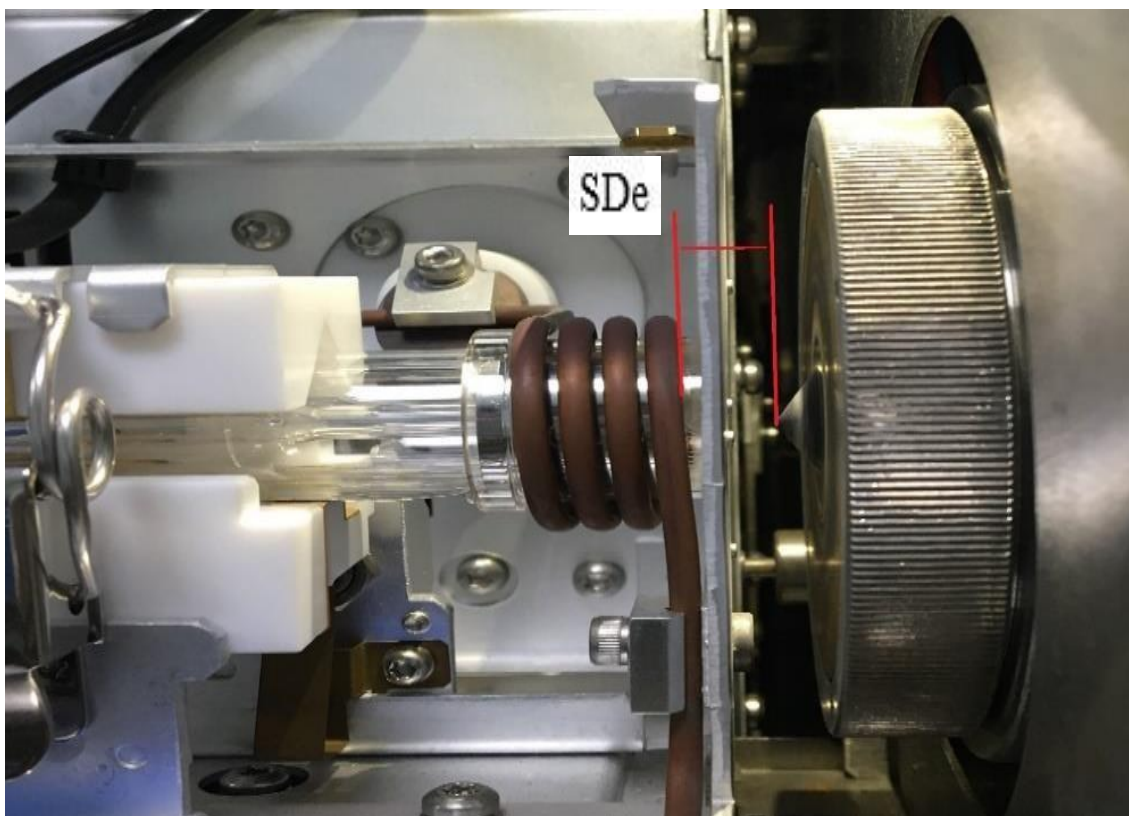
Trên hình 3.1 thể hiện sự phụ thuộc của cường độ tín hiệu phép đo vào công suất cao tần RFP. Được khảo sát trong khoảng 800W đến 1600W. Phổ ICP-MS dựa trên cơ sở ghi đo ion có điện tích +1 (ion M^+). Khi RFP thấp

dẫn đến khả năng ion hóa mẫu thấp, số lượng ion M^+ ít nên cường độ tín hiệu không cao. Khi RFP đạt tới 1500 W, hiệu suất ion hóa tốt nhất, số lượng ion M^+ cao nhất nên cường độ tín hiệu cao nhất. Khi RFP lớn hơn 1500 W, số lượng ion M^+ giảm do khả năng hình thành các dạng ion khác có mức oxy hóa cao M^{++} làm cho cường độ tín hiệu giảm đi. Điều này giải thích lý do đường biểu diễn cường độ tín hiệu phổ phụ thuộc vào RFP là một đường cong có cực đại. Điểm cực đại của đường cong ứng với giá trị tối ưu của RFP. Trong phép phân tích chúng tôi chọn cường độ cao tần tối ưu là 1500 W.

3.1.3. Độ sâu mẫu (Sample Depth - SDe)

SDe là khoảng cách giữa đỉnh cone giao diện đến bên phải vòng dây tạo plasma (hình 3.2). SDe ảnh hưởng lớn đến cường độ tín hiệu phổ

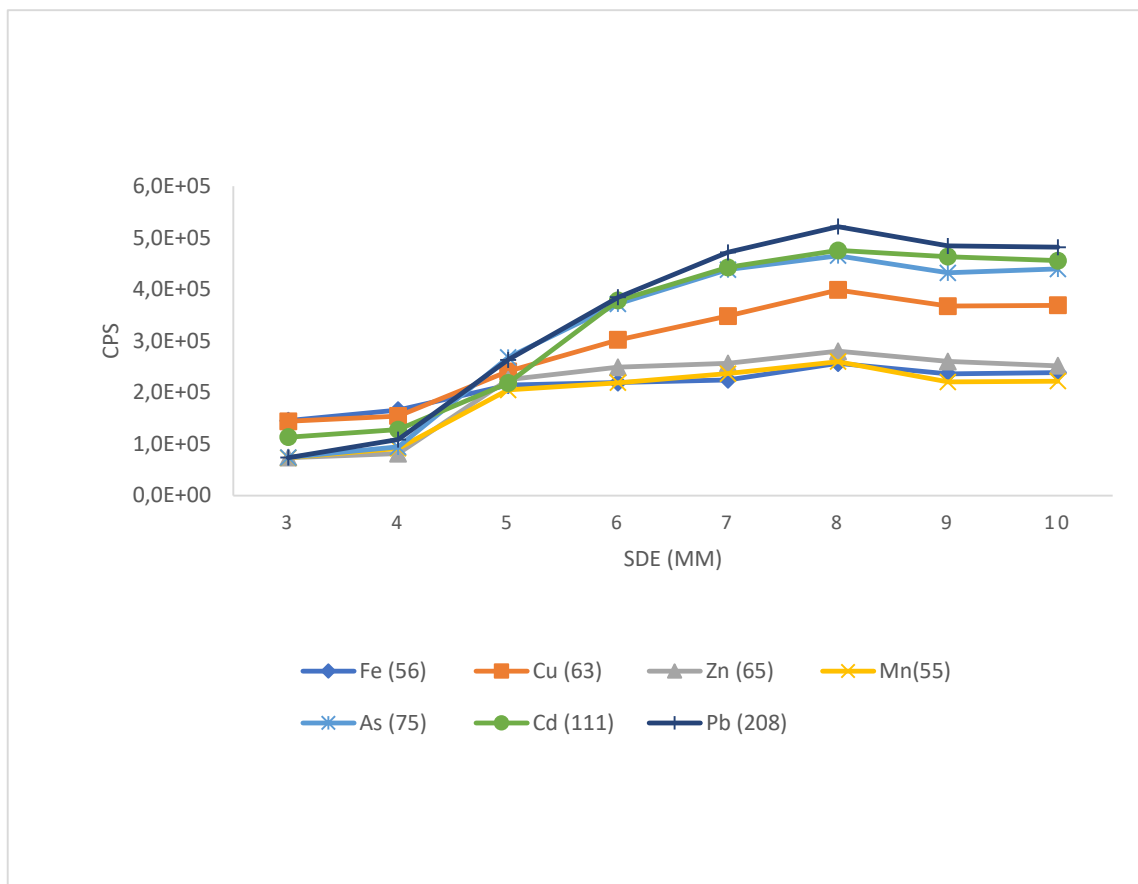
Hình 3.2: Độ sâu bơm mẫu SDe



SDe là tham số quan trọng ảnh hưởng đến cường độ tín hiệu phép đo. Vùng lõi của ngọn lửa plasma (hình cầu) là vùng có nhiệt độ cao nhất, nơi xảy ra sự ion hóa tạo ion M^+ . Số lượng ion M^+ tạo thành phụ thuộc RFP, CGFR. Tuy nhiên số lượng ion M^+ đi qua được hai côn (sampling coin và skimming coin) vào bộ lọc khối phụ thuộc vào SDe. Khi điều chỉnh SDe sao cho mặt cắt đi qua tâm hình cầu trong vùng lõi plasma trùng với mặt cắt của

sampling coin, toàn bộ ion M^+ trong hình cầu và một số rất ít các ion mảnh oxit và hydroxit đi vào bộ lọc khối và do đó, cường độ tín hiệu sẽ đạt giá trị cao nhất.

Hình 3.3: Sự phụ thuộc cường độ tín hiệu vào SDe



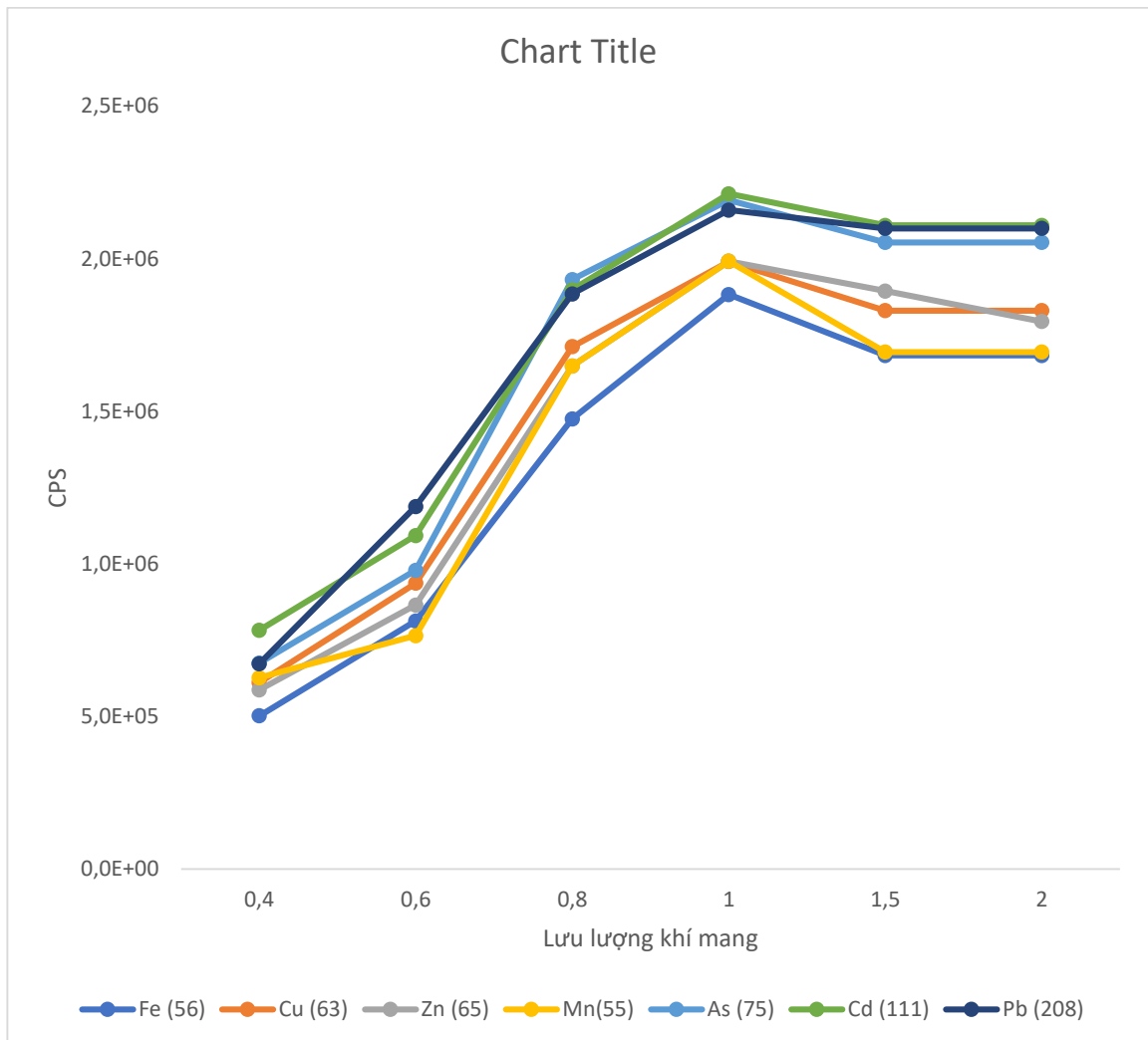
Kết quả khảo sát, độ sâu bơm mẫu SDe từ 3 mm đến 10 mm trên hình 7. Ta thấy khi giá trị SDe thấp hơn hoặc cao hơn 8 mm, số lượng ion M^+ đi vào bộ lọc khối giảm nên cường độ tín hiệu thấp. Khi SDe đạt 8 mm, số lượng ion M^+ đi vào bộ lọc khối cao nhất nên cường độ tín hiệu cao nhất. Vậy chúng tôi lựa chọn giá trị SDe bằng 8 mm cho thí nghiệm tiếp theo.

3.1.4. Lưu lượng khí mang (Carrier Gas Flow Rate - CGFR)

CRFR có ảnh hưởng đáng kể đến độ nhạy của phương pháp ICP-MS. CGFR lớn lượng mẫu được đưa vào vùng plasma lớn và ngược lại. Điều này dẫn đến tỷ lệ tín hiệu trên một đơn vị nồng độ tăng hoặc giảm, dẫn đến ảnh hưởng độ nhạy của phép phân tích. Tuy nhiên không phải khi tăng CGFR là cường độ vạch phổ tăng, hoặc khi giảm CGFR là cường độ vạch phổ giảm. Sự tăng hay giảm chỉ nằm trong một phạm vi nhất định và còn tùy thuộc vào nhiều thông số khác. Việc khống chế tốc độ khí mang dựa trên tỉ số CeO/Ce, tốc độ

khí mang hợp lí sẽ cho tín hiệu cao nhất nhưng tỉ số $^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$ nhỏ hơn 1,2% .

Hình 3.4: Sự phụ thuộc cường độ tín hiệu vào CGFR



Từ Hình 3.4 ta thấy lưu lượng khí ban đầu thấp 0,6 L/ph tức lượng mẫu đưa vào vùng plasma thấp nên số lượng ion M^+ thấp dẫn đến cường độ tín hiệu phổ thấp. Khi CGFR tăng dần, số lượng ion M^+ cũng tăng làm cho cường độ tín hiệu tăng. CGFR tại 1,0 L/ph cường độ tín hiệu của các nguyên tố đều cao nhất (chính là mức tối ưu). Khi CGFR tăng vượt quá mức tối ưu này dẫn đến hiện tượng mẫu bị pha loãng, đồng thời khả năng hình thành các mảnh oxit và hydroxit tăng lên, số lượng ion M^+ giảm đi làm cho cường độ tín hiệu phép đo giảm. Chúng tôi chọn 1,0 L/ph là tối ưu.

3.2. KẾT QUẢ LỰA CHỌN THAM SỐ TỐI ƯU THIẾT BỊ ICP-MS

Các tham số chính của máy ICP-MS Agilent 7900 được chọn để thiết lập đường chuẩn các đồng vị được trình bày trong Bảng 4.

Bảng 3.1: Các tham số chính của máy để thiết lập đường chuẩn

Các tham số chính	Điều kiện tối ưu được lựa chọn
Công suất cao tần (RF Power)	1500 W
Độ sâu mẫu (SDe)	8,0 mm
Lưu lượng khí tạo plasma	15 L/ph
Lưu lượng khí mang (CGFR)	1,0 L/ph
Lưu lượng khí phụ trợ	0,9 L/ph
Tốc độ bơm làm sạch (Uptake)	0,4 rps
Thời gian bơm làm sạch (Uptake)	120 s
Tốc độ bơm ổn định (Stabilize)	0,1 rps
Nhiệt độ buồng phun (S/C)	2 ⁰ C
Nhiệt độ nước làm mát	20 ⁰ C
Lưu lượng nước làm mát	2,4 L/ph
Dạng phổ	3 điểm
Thời gian đo 1 điểm	0,1 s
Số lần quét khối	10 lần

3.3. KẾT QUẢ ĐƯỜNG CHUẨN VÀ ĐÁNH GIÁ THIẾT BỊ ICP-MS

3.3.1. Kết quả đường chuẩn

Đường chuẩn của các kim loại Pb, Cd, As, Fe, Cu, Zn được xây dựng với 8 điểm có nồng độ trong khoảng [1 ppb ~ 200ppb]. Các thông số máy đo được chọn như điều kiện tối ưu, tiến hành đo với các mẫu chuẩn thu được phương trình đường chuẩn của các kim loại nặng, kết quả được trình bày bảng 5.

Bảng 3.2: Phương trình đường chuẩn; hệ số tương quan

TT	Tên chất	Phương trình đường chuẩn	R ²
1	As	$y = 811,62 x + 506,76$	0,9998
2	Cd	$y = 5461,7 x + 1963$	0,9999
3	Pb	$y = 14930 x + 20588$	0,9998
4	Fe	$y = 4227 x + 1266,4$	0,9997
5	Cu	$y = 14823 x + 4518,3$	0,9999
6	Zn	$y = 4784,8 x + 4376,7$	0,9997
7	Mn	$y = 4784,8 x + 4376,7$	0,9998

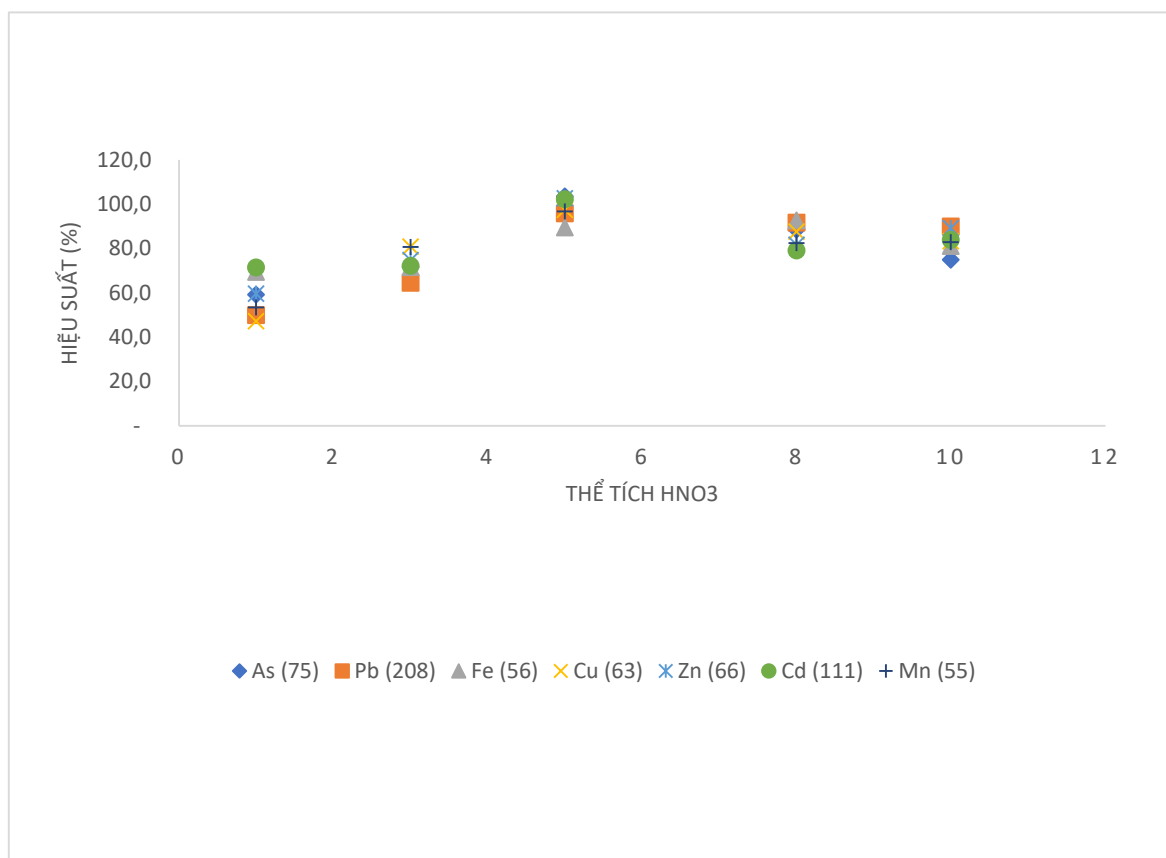
Đường chuẩn được xây dựng trong khoảng nồng độ các KLN từ 1ppb đến 200ppb đều cho phương trình hồi qui có hệ số tương quan từ 0,9997 đến 0,9999. Nằm trong khoảng cho phép $0,99 < R^2 \leq 1$. Điều này chứng tỏ có sự phụ thuộc tuyến tính của cường độ tín hiệu vào nồng độ các chất phân tích, cho kết quả của phép đo mẫu là đáng tin cậy.

3.3.2. Khảo sát thể tích dung dịch phá mẫu đậ tương

3.3.2.1. Kết quả khảo sát thể tích HNO₃

Tiến hành khảo sát trên nền mẫu đỗ tương. Mẫu phân tích đã được đồng hóa cân khoảng 0,3 g cho vào ống teflon cho nồng độ thêm chuẩn là 10 ppb phá mẫu ở các thể tích axit HNO₃ khác nhau 1ml; 3 ml; 5 ml; 8 ml; 10 ml để khảo sát quá trình phân hủy mẫu. Với mẫu thực không chứa chất chuẩn và mẫu trắng được tiến hành đồng thời. Tiến hành lặp lại 10 lần, sau đó mẫu được lọc, ly tâm và định mức 50 ml đem phân tích trên thiết bị ICP-MS. Ta thu được kết quả hiệu suất thu hồi ở hình 9.

Hình 3.5: Kết quả khảo sát thể tích axit HNO₃



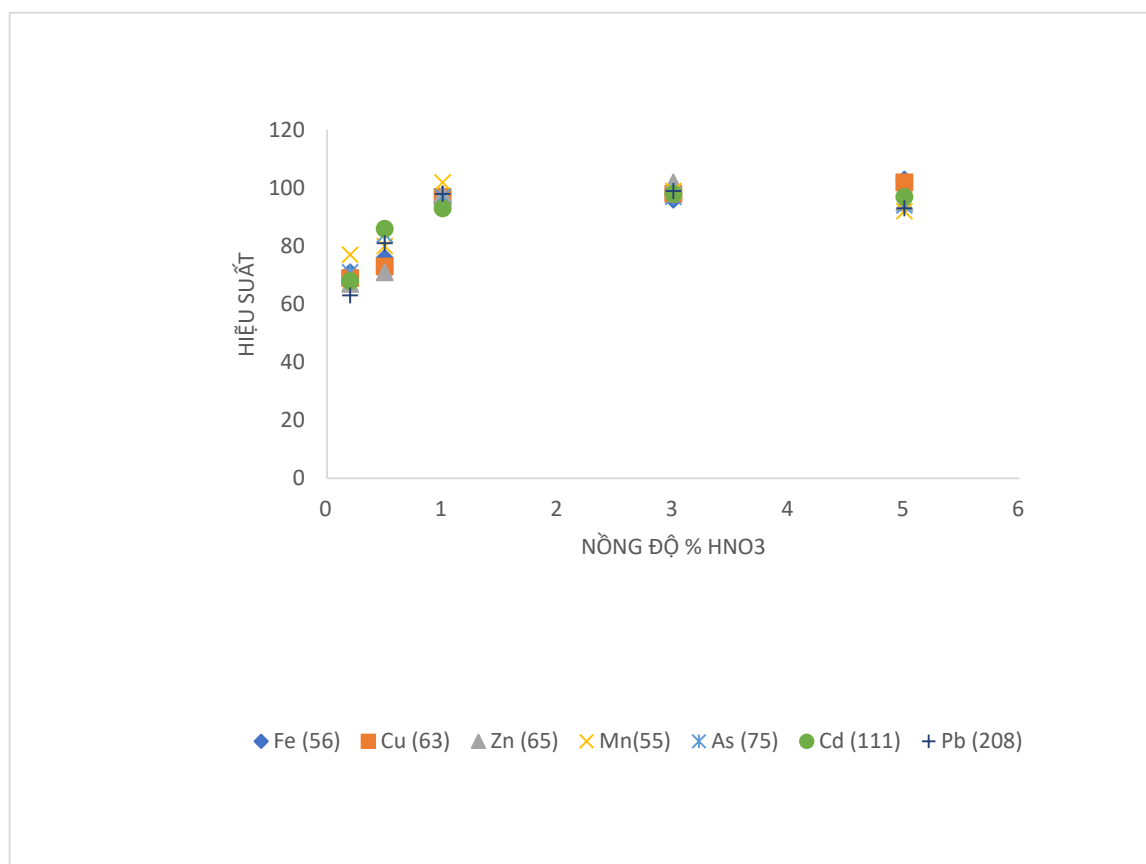
Từ hình 3.5 ta thấy kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố trong mẫu đồ tương. Ta thấy khi tăng thể tích HNO₃ thì hiệu suất thu hồi của các mẫu đều tăng lên. Nhìn chung khi thể tích HNO₃ đạt giá trị từ 4~6 ml thì hiệu suất thu được đều thuộc khoảng cho phép theo quy định của AOAC với nồng độ thêm chuẩn 5ppb tương ứng với hiệu suất quy định từ 80~110 %. Dung dịch mẫu thu được trong suốt, tan hoàn toàn. Kết quả khảo sát được cho thấy với thể tích HNO₃ là 5 ml của nền mẫu cho hiệu suất là tối ưu nhất dao động từ 89,4~101,5 %. Như vậy với việc sử dụng 5 ml axit kết quả là tối ưu cho phương pháp phân tích.

3.3.2.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit HNO₃

Trong phương pháp phân tích ICP-MS, có thể dùng môi trường axit HCl hay axit HNO₃ vì hai loại axit này dễ hoá hơi, còn các loại axit H₂SO₄ và H₃PO₄ thường không được dùng vì chúng hoá hơi kém. Các yếu tố của điều kiện môi trường phân tích như nước, khí mang argon và axit có thể tạo thành các mảnh đa nguyên tử, cản trở việc xác định một số đồng vị khi số khối m/z của chúng trùng nhau. Axit HCl hay axit HNO₃ ít ảnh hưởng đến việc xác định một số đồng vị bằng phương pháp ICP-MS, trong đó axit HNO₃ ít ảnh

hường nhất, phổ nền của nó cũng đơn giản nhất. Thêm vào đó, hầu hết các dung dịch chuẩn được pha trong môi trường axit HNO₃. Như vậy HNO₃ là môi trường tốt nhất và trong luận văn này tôi chọn axit HNO₃ làm môi trường của dung dịch mẫu đo trong tất cả các thí nghiệm. Để nghiên cứu sự phụ thuộc của độ nhạy phép đo vào nồng độ axit của dung dịch mẫu, các đồng vị trong dung dịch chuẩn hỗn hợp các nguyên tố được xác định khi máy đo hoạt động với các tham số tối ưu đã chọn, còn môi trường axit HNO₃ của dung dịch mẫu đo có nồng độ tăng dần từ 0,5 đến 5%. Tiến hành khảo sát dung dịch hỗn hợp có nồng độ 5 µg/L (As, Cd, Pb, Fe, Cu, Mn và Zn) với nồng độ HNO₃ lần lượt là 0,2% ; 0,5%; 1%; 3%; 5% dao động từ 0,5 đến 4%. Các kết quả được chỉ ra ở hình dưới đây

Hình 3.6: Ảnh hưởng của nồng độ axit tới phép đo các nguyên tố



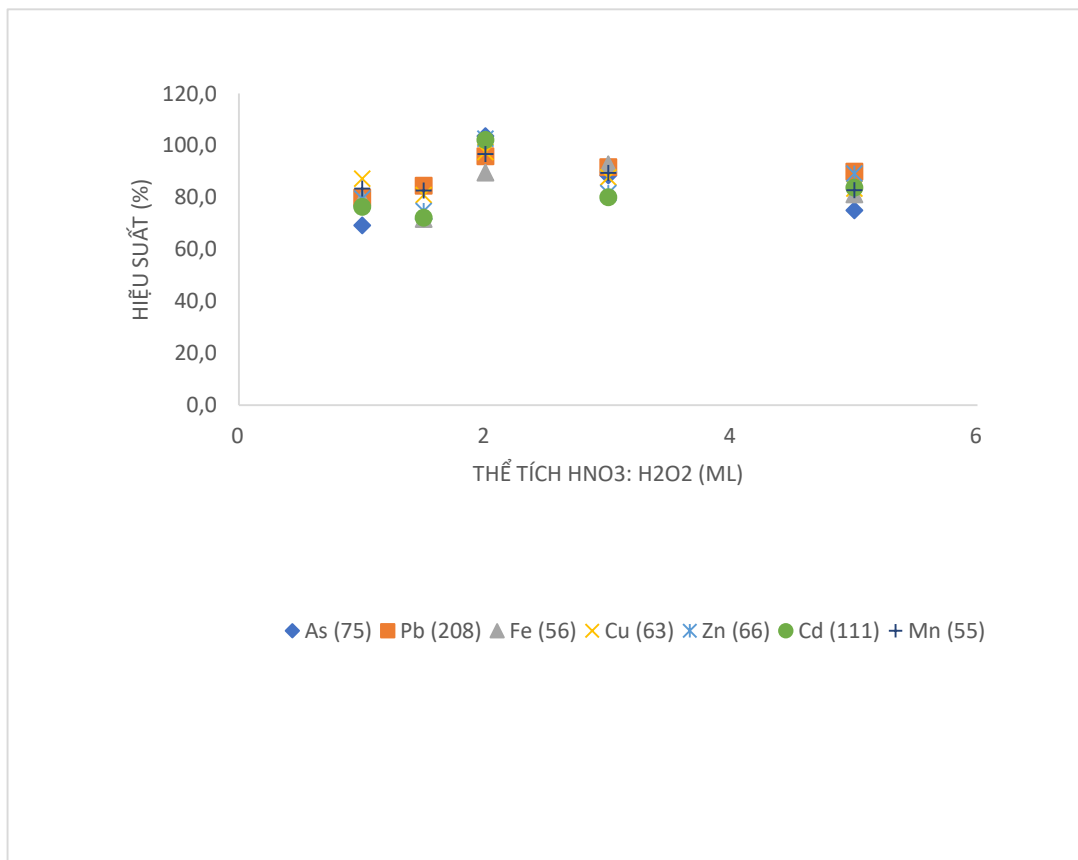
Dựa vào kết quả thu được ở hình 10 trên, tôi thấy nồng độ axit HNO₃ trong khoảng từ 0,2 đến 5 % ảnh hưởng đến cường độ tín hiệu của các chất phân tích. Hiệu suất thu hồi của các nguyên tố phân tích ở nồng độ HNO₃ từ

0,2-0,5% nằm trong khoảng [63 -86%]. Khi tăng nồng độ lên từ 1 -5% hiệu suất các chất phân tích thu được [92-103%] nằm trong khoảng cho phép theo quy định của AOAC. Nếu nồng độ axit của dung dịch đo quá cao vừa ảnh hưởng đến độ bền của máy vừa tiêu tốn nhiều hoá chất. Do vậy tôi chọn axit HNO₃ ở nồng độ 1% cho phổ ổn định nhất. Vì vậy trong quá trình phân tích As, Cd, Pb, Fe, Cu, Mn và Zn được pha trong HNO₃ 1% và làm dung dịch nền.

3.3.2.3. Kết quả khảo sát hỗn hợp HNO₃ và H₂O₂

Cách tiến hành cân khoảng 0,3 g mẫu đã được đồng hóa cho vào ống teflon. Nồng độ thêm chuẩn là 5ppb phá mẫu ở thể tích axit HNO₃ được lựa chọn tối ưu là 5 ml. Tiến hành khảo sát các thể tích H₂O₂ lần lượt là 1 ml; 1,5 ml; 2 ml; 4 ml, 5 ml. Với mẫu thực không chứa chất chuẩn và mẫu trắng được tiến hành đồng thời. Tiến hành lặp lại 10 lần, sau đó mẫu được lọc, ly tâm và định mức 50 ml đem phân tích trên thiết bị ICP-MS. Ta thu được kết quả sau.

Hình 3.7: Kết quả khảo sát hỗn hợp thể tích HNO₃ : H₂O₂



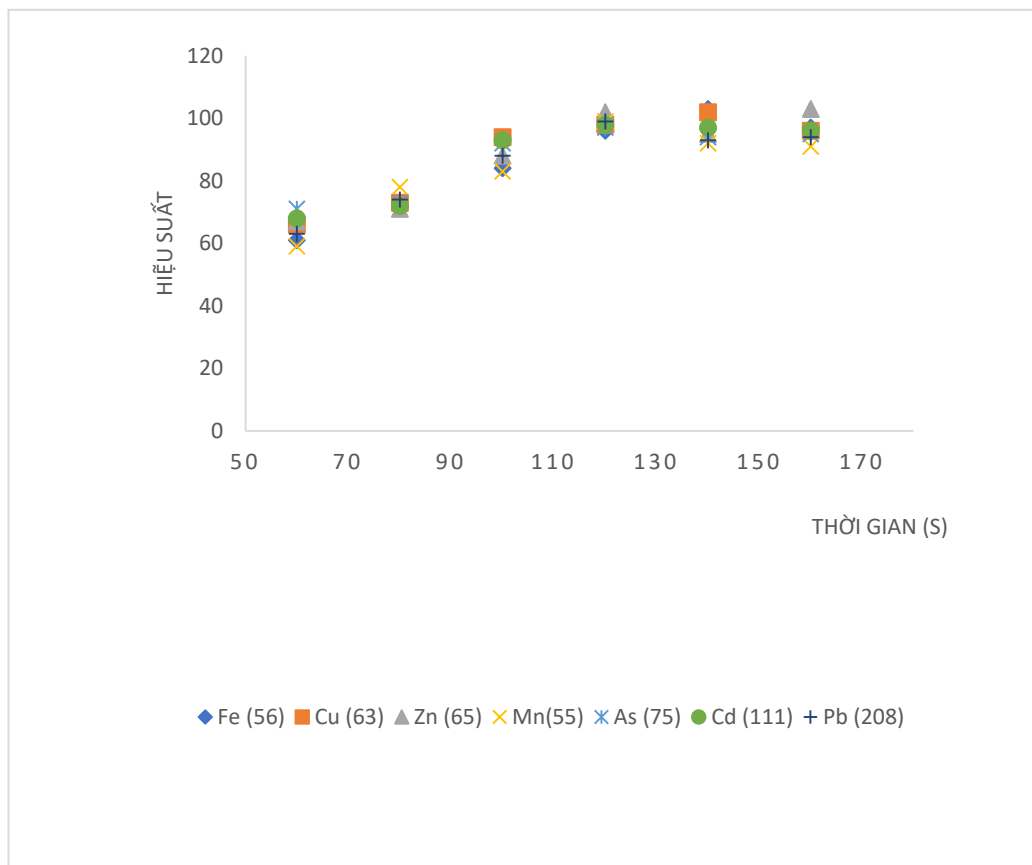
Từ kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố trong mẫu đã tương. Ta thấy khi tăng thể tích H₂O₂ từ 1-2ml hiệu suất mẫu đạt được cao hơn. Thể tích

H₂O₂ đạt giá trị 2 ml thì hiệu suất thu được là tốt nhất, thuộc khoảng cho phép theo quy định của AOAC với nồng độ thêm chuẩn từ 5ppb tương ứng với hiệu suất quy định từ 80~110 %. Kết quả khảo sát được cho thấy với thể tích hỗn hợp HNO₃: H₂O₂ là 5 ml: 2ml của nền mẫu cho hiệu suất là tối ưu nhất dao động từ 92,8~101%. Như vậy với việc sử dụng 5 ml HNO₃ và 2ml H₂O₂ là hiệu quả nhất cho phương pháp phân tích.

3.3.2.4. Khảo sát thời gian phân tích mẫu

Tiến hành phân tích trên dung dịch chuẩn mix các kim loại (Fe; Cu; Zn; Mn; As; Cd; Pb) có nồng độ 10 ppb. Với tốc độ bơm nhu động được dữ cố định. Khảo sát thời gian bơm mẫu ở thời gian 60 giây; 80 giây; 100 giây; 120 giây; 140 giây; 160 giây. Kết quả thu được như hình dưới đây

Hình 3.8: Thời gian bơm mẫu phân tích



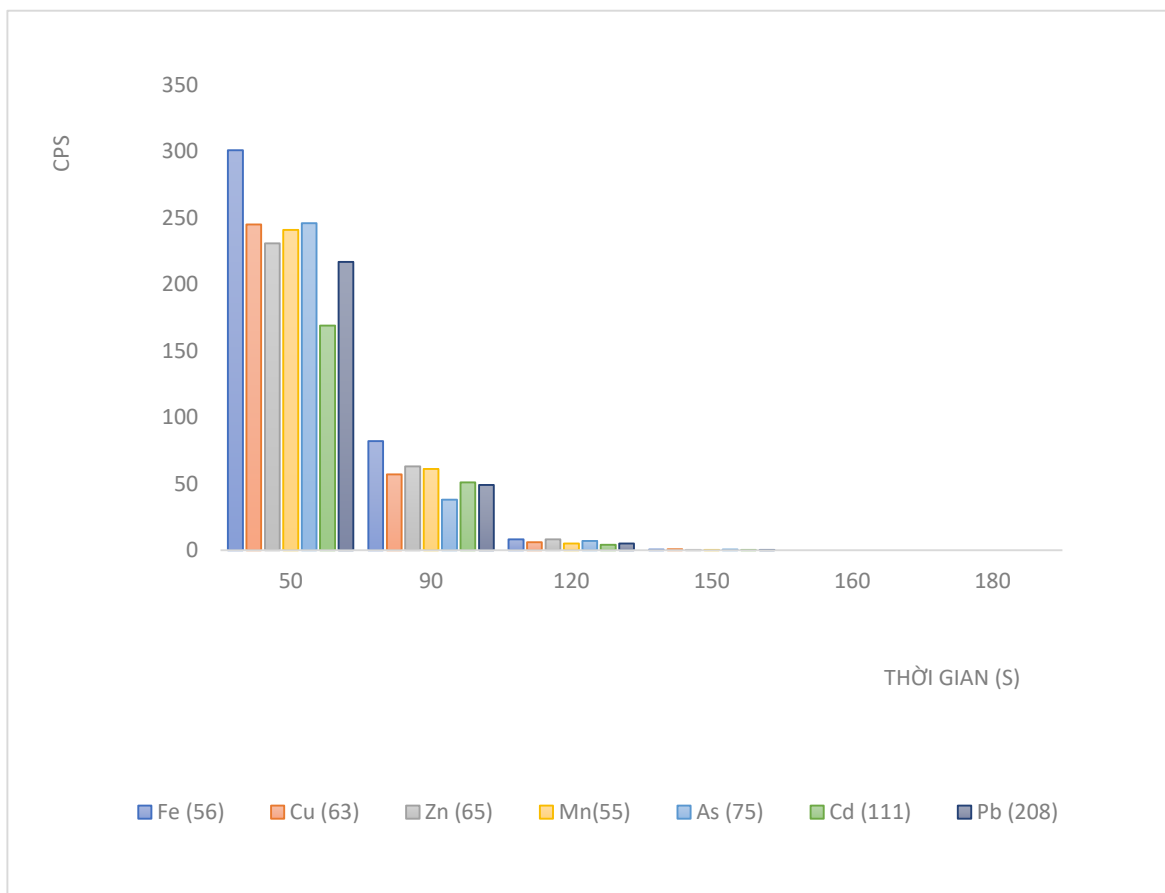
Kết quả từ hình 3.8 ở trên cho ta thấy, khi thời gian bơm mẫu là 60 đến 100 giây thì hiệu phân tích của các nguyên tố thu được chưa ổn định. Hiệu suất các nguyên tố dao động trong khoảng [59 - 92 %].

Thời gian khi phân tích là 120 - 160 giây thì hiệu thu được ổn định, hiệu suất thỏa mãn điều kiện yêu cầu theo AOAC nằm trong khoảng [91 – 103 %

J. Vì vậy để tiết kiệm thời gian phân tích mẫu và đạt kết quả tối ưu ta lựa chọn thời gian để phân tích mẫu là 120 giây để tiến hành phân tích các nguyên tố trên nền mẫu đồ tương.

3.3.2.5. Khảo sát thời gian rửa giải mẫu

Tiến hành rửa giải mẫu phân tích bằng dung dịch axit HNO_3 1% được pha loãng bằng nước cất siêu sạch có độ dẫn $18,2 \text{ m}\Omega$. Với tốc độ bơm nhu động được dữ cố định. Khảo sát thời gian rửa mẫu ở thời gian 50 giây; 90 giây; 120 giây; 150 giây; 160 giây; 180 giây. Kết quả thu được như hình dưới đây:



Kết quả từ hình 3.9 ở trên cho ta thấy, khi thời gian rửa giải mẫu từ 50 đến 90 giây vẫn thu được tín hiệu của các nguyên tố [51-306 Cps] ở mức cao chứng tỏ nồng độ chất vẫn còn trong đường dây dẫn mẫu, chưa được rửa giải hết. Thời gian rửa mẫu từ 120 giây đến 180 giây, tín hiệu của dung dịch rửa giải HNO_3 1% giảm xuống rất thấp, thời gian tối ưu nhất là 160 giây không thấy tín hiệu CPS của các nguyên tố cần phân tích. Vì vậy để tiết kiệm thời gian rửa giải mẫu trên ống dẫn mẫu, cũng sẽ tiết kiệm được dung môi, hóa

chất. Kết quả tối ưu ta lựa chọn thời gian để rửa giải là 160 giây để tiến hành rửa dải mẫu sau khi phân tích một mẫu.

3.3.2.6. Quy trình tối ưu phân tích mẫu đũa tương

Mẫu đũa tương sau khi đã đồng hóa. Cân khoảng 0,3 g vào ống teflon. Ống được thêm 5 ml axit HNO₃ và 2 ml H₂O₂ ngâm trong 2 giờ. Ban đầu tăng nhiệt độ lên 90°C trong 5 phút và giữ ở 5 phút. Nhiệt độ sau đó được tăng lên 170°C trong 5 phút và giữ trong 5 phút. Cuối cùng, nhiệt độ được tăng lên 200°C trong 5 phút và giữ trong 15 phút.

Bảng 3.3: Điều kiện phá mẫu đũa tương bằng lò vi sóng

Giai đoạn	Nhiệt độ (°C)	Thời gian gia nhiệt (phút)	Thời gian giữ nhiệt (phút)	Công suất (W)
1	90	5	5	1000
2	170	5	5	1200
3	200	5	15	1200

Bảng 3.4: Quy trình phân tích mẫu đũa tương

Quy trình	
Bước 1	<p>Chuẩn bị mẫu:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Sấy khô 500g mẫu tại nhiệt độ 55°C trong thời gian 48h sau đó hút ẩm trong 30 phút - Xay mẫu thành dạng bột, tiếp tục sấy nhẹ mẫu bột đũa tương tại nhiệt độ 40 °C trong thời gian 12 tiếng.
Bước 2	<p>Phá mẫu:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cân chính xác 0.30 gam mẫu bột ngô và cho vào ống Teflon, thêm 4 mL HNO₃ đặc (65-68%) và 1 mL H₂O₂ (30%) - Chuyển ống Teflon vào lò vi sóng MARS6 (CEM, Hoa Kỳ) ở công suất 1000-1800 W, nhiệt độ 190 °C trong 20 phút

Sau khi để nguội đến nhiệt độ phòng, mở ống Teflon chứa mẫu. Sau đó mẫu được lọc qua màng lọc 0,45µm định mức 50 mL với nước siêu sạch. Chuyển mẫu vào lọ đựng mẫu và tiến hành phân tích trên thiết bị ICPMS.

3.3.2.7. Kết quả thẩm định phương pháp trên nền mẫu đồ tương

Tương tự hai phương pháp trước, mẫu đồ tương cũng được phân tích lặp lại và tái lặp 10 lần và mẫu được thêm chuẩn 4 mg/kg đối với KLN là Mn; Fe, Cu, Zn và thêm chuẩn 0,1 mg/kg đối với As, Cd, Pb. Kết quả thẩm định phương pháp được đưa ra trong bảng 3.5.

Bảng 3.5: Kết quả thẩm định phương pháp trên nền mẫu đồ tương

TT	Tên chất	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lặp RSD (%)	MDL (mg/kg)	MQL (mg/kg)	Độ đúng (%)
1	As	3,35	3,62	0,025	0,083	88 – 103
2	Cd	1,50	1,50	0,014	0,047	98 – 103
3	Pb	2,40	3,10	0,012	0,041	88 – 104
4	Fe	4,85	5,48	1,82	6,065	85 – 106
5	Cu	2,45	2,73	0,26	0,867	88 – 103
6	Zn	3,84	3,42	0,45	1,500	87 – 106
7	Mn	2,31	4,51	0,72	2,401	93 – 94

Giới hạn phát hiện của phương pháp xác định KLN trong đồ tương MDL nằm trong khoảng từ (0,012 – 1,82 mg/kg) ; giới hạn định lượng (MQL) nằm trong khoảng (0,041 – 6,065 mg/kg). Độ lặp lại trong các lần phân tích tương đối cao và ổn định. Giá trị độ lệch chuẩn tương đối RSD nằm trong khoảng từ (1,50 – 4,85 %) <15%, đảm bảo với tiêu chuẩn AOAC. RSD tái lặp của phương pháp trong khoảng (1,5 – 5,48%) <15%. Chứng tỏ phương pháp có độ ổn định cao áp dụng được thời gian dài trong phân tích mẫu.

3.3.3. Kết quả thẩm định phương pháp trên thiết bị ICP-MS

Giá trị giới hạn phát hiện (IDL) và giới hạn định lượng (IQL) của thiết bị đối với các chất phân tích là một thông số rất quan trọng đối với phương pháp phân tích. Việc định lượng chỉ chính xác khi nồng độ chất phân tích nằm trong khoảng tuyến tính, tức là từ giá trị IDL đến giới hạn tuyến tính. Tiến hành xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của thiết bị dựa trên độ lệch chuẩn của 10 lần đo lặp lại điểm chuẩn có nồng độ 5 ppb các KLN. Kết quả IDL; IQL được tính theo công thức: $IDL = 2,812 * SD$; $IQL = 10 * SD$

Bảng 3.6: Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của thiết bị

STT	Tên chất	IDL (ppb)	IQL (ppb)
1	As	0,004	0,014
2	Cd	0,003	0,011
3	Pb	0,004	0,014
4	Fe	0,415	1,476
5	Cu	0,225	0,800
6	Zn	0,685	2,436
7	Mn	0,125	0,445

Từ bảng 3.6 ta thấy giới hạn định lượng của các KLN đều thấp và có giá trị trong khoảng [0,013-2ppb] đều nhỏ hơn 1ppb và 2ppb của đường chuẩn các kim loại. Điều này cho thấy độ nhạy của thiết bị ICP-MS là rất cao cho phép phân tích lượng vết của các chất. Trong các phép định lượng tiếp theo, chúng tôi chọn khoảng nồng độ từ LOQ của các chất phân tích đến 200ppb đối với Mn, Fe, Cu, Zn và 20 ppb đối với As, Cd, Pb làm khoảng tuyến tính.

3.4. KẾT QUẢ PHÂN TÍCH MẪU THỰC

3.4.1. Kết quả phân tích mẫu đồ tương tại huyện Mỹ Đức

Tại khu vực huyện Mỹ Đức, số lượng mẫu thu thập được là 15 mẫu đồ tương tại 5 xã là Mỹ thành; Lê Thanh; Tuy Lai; An Phú; Hợp Tiến. Ở mỗi xã tiến hành lấy 3 mẫu cho 3 loại giống DT.12; DT.84; và DT.99. Mẫu được lấy theo TCVN, tại ruộng trong khoảng thời gian từ tháng 4 đến tháng 6. Kết quả phân tích hàm lượng KLN được trình bày bảng dưới đây.

Bảng 3.7: Kết quả phân tích các mẫu đậu tương tại huyện Mỹ Đức

Ký hiệu mẫu		Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb
DT.1 2	TP.01	8,437	21,532	1,517	22,253	0,071	0,018	0,043
	TP.02	5,856	14,766	1,644	24,422	0,099	0,017	0,062
	TP.03	9,290	24,758	2,264	20,589	0,107	0,033	0,072
	TP.04	10,399	15,812	1,326	27,715	0,100	0,021	0,044
	TP.05	8,496	27,016	2,289	22,387	0,059	0,021	0,088
DT.8 4	TP.26	8,930	20,603	3,419	21,221	0,077	0,016	0,053
	TP.27	6,704	23,816	2,332	20,940	0,101	<0,01 4	0,069
	TP.28	9,666	38,873	1,871	27,583	0,108	0,027	0,078
	TP.29	10,605	26,199	1,080	23,897	0,102	0,017	0,053
	TP.30	8,940	33,450	1,929	19,421	0,066	<0,01 4	0,091
DT.9 9	TP.51	10,108	22,886	3,077	23,794	0,072	0,020	0,043
	TP.52	8,372	26,648	1,797	23,425	0,100	0,018	0,063
	TP.53	10,990	25,597	2,170	19,506	0,108	0,033	0,073

Ký hiệu mẫu		Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb
	TP.54	12,015	27,600	1,224	26,805	0,102	<0,01 4	0,044
	TP.55	10,004	25,982	2,205	21,445	0,060	<0,01 4	0,089
QCVN 8-2:2011/BYT		-	-	-	-	1	0,2	0,2

Từ bảng kết quả 10 ở trên cho ta thấy hàm lượng nhóm kim loại nặng As, Cd, Pb ở các giống đỗ tương DT.12; DT.84; DT.99 đều có hàm lượng rất thấp. Nồng độ các chất As, Cd, Pb trong khoảng [0,017 – 0,108 mg/kg] đều nhỏ hơn nhiều so với giá trị QCVN 8-2:2011/BYT quy định. Hàm lượng kim loại Cd, có giá trị nhỏ hơn giới hạn phát hiện trong mẫu TP.27; TP.30; TP.54; TP.55. Đối với các nguyên tố vi lượng Mn; Fe; Cu; Zn có vai trò quan trọng ở quá trình trao đổi chất trong cơ thể, hàm lượng của chúng có trong đỗ tương được tích lũy khi cây trồng ở giai đoạn trưởng thành. Giá trị các chất Mn; Fe; Cu; Zn dao động trong khoảng từ [1,224 – 27,75mg/kg], đặc biệt với Fe và Zn ta thấy kết quả ở giống đỗ tương DT.84; DT.99 cao hơn so với giống đỗ tương DT.12 xuất xứ từ trung quốc. Trong mẫu TP.28; TP.30 hàm lượng Fe cao gấp 2 lần so với TP.04; TP.02. Qua đó thấy được hàm lượng As; Cd; Pb tích lũy trong đỗ tương là không đáng kể, giá trị hàm lượng các nguyên tố không tăng ở giai đoạn cây trưởng thành. Còn đối với các kim loại Mn; Fe; Cu; Zn hàm lượng các nguyên tố đều có xu hướng tăng dần. Điều đó cho thấy qua các giai đoạn phát triển của cây, nhu cầu cung cấp các nguyên tố như Fe, Cu, Zn là cần thiết. Hàm lượng của Cu dao động từ [1,24-3,08 mg/kg]; Zn có nồng độ dao động trong khoảng [19,5 - 27,58 mg/kg]; hàm lượng của Fe [14,7 - 38,87 mg/kg]. Hàm lượng các KLN trong đỗ tương đều trong phạm vi an toàn.

3.4.2. Kết quả phân tích mẫu đỗ tương tại huyện Phú Xuyên và Ba Vì

Tại khu vực huyện Phú Xuyên, số lượng mẫu thu thập được là 9 mẫu đỗ tương tại 3 xã là Nam triều; Nam phong; Quang Trung. Khu vực Ba Vì số lượng mẫu lấy là 9 mẫu đỗ tương tại 3 xã là Đông Quang; Tây Đằng; Đồng

Thái. Mỗi xã tiến hành lấy 3 mẫu cho 3 loại giống DT.12; DT.84; và DT.99.
 Kết quả phân tích hàm lượng KLN được trình bày bảng dưới đây:

Bảng 3.8: Kết quả phân tích các mẫu đậu tương tại huyện Phú Xuyên

(Đơn Vị: mg/kg)

Ký hiệu mẫu		Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb
DT.12	TP.10	12,488	16,778	1,628	24,492	0,105	0,035	0,056
	TP.11	16,371	27,448	1,977	22,680	0,041	<0,014	0,071
	TP.12	12,376	23,271	3,784	25,551	0,145	0,037	0,130
DT.84	TP.35	19,532	15,970	3,877	24,016	0,053	<0,014	0,062
	TP.36	21,637	26,525	4,487	30,770	<0,025	<0,014	0,048
	TP.37	17,313	47,835	5,762	40,121	0,103	0,038	0,021
DT.99	TP.60	20,317	37,326	2,698	24,998	<0,025	0,036	0,088
	TP.61	29,828	48,229	5,521	39,766	0,058	<0,014	0,074
	TP.62	22,335	21,330	3,173	23,248	0,104	0,034	0,018
QCVN 8-2:2011/BYT		-	-	-	-	1	0,2	0,2

Bảng 3.9: Kết quả phân tích các mẫu đậu tương tại huyện Ba Vì

(Đơn Vị: mg/kg)

Ký hiệu mẫu		Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb
DT.12	TP.23	11,433	28,517	2,942	25,747	<0,025	0,005	0,052

	TP.24	17,967	30,736	5,526	33,409	0,149	0,040	0,130
	TP.25	13,733	23,536	5,942	27,97	0,084	0,032	0,073
DT.84	TP.48	21,153	27,433	3,737 3	22,919	0,0369	<0,014	0,065
	TP.49	16,134	28,457	3,400	30,969	0,1213	0,0364	0,141
	TP.50	22,331	31,897	4,029	26,098	0,0959	0,0295	0,086
DT.99	TP.73	24,130	27,144	3,008	32,614	<0,025	<0,014	0,051
	TP.74	28,369	35,176	4,562	36,976	0,035	0,040	0,092
	TP.75	22,392	31,394	3,312	25,916	0,081	0,032	0,072
QCVN 8-2:2011/BYT		-	-	-	-	1	0,2	0,2

Từ bảng 3.8; 3.9 kết quả phân tích mẫu đồ tương tại các xã nhận thấy hàm lượng kim loại Cd ở mẫu TP.11; TP.35; TP.36; TP.61; TP.48 và TP.73 đều có giá trị nhỏ hơn giới hạn phát hiện của phương pháp (<0,014 mg/kg). Giá trị kim loại As ở mẫu TP.23; TP.73 có giá trị nhỏ hơn giới hạn phát hiện (<0,025 mg/kg). Hàm lượng các KLN khác cũng thấp hơn giá trị quy định theo QCVN 8-2:2011/BYT. Khu vực huyện Phú Xuyên và Ba Vì đều có hệ thống sông ngòi, đất phù sa, thuận lợi cho việc tưới tiêu cho cây trồng. Giúp cho cây trồng có sự sinh trưởng và phát triển tốt hơn ở các khu vực khác. Kết quả cho thấy hàm lượng các nguyên tố Mn; Fe; Cu; Zn ở mẫu TP.37; TP.61; TP.74 dao động trong khoảng Mn [16,13 – 28,37 mg/kg]; Fe [27,14 – 35,17 mg/kg]; Cu [3,01 – 4,56 mg/kg]; Zn [22,9 – 36,98 mg/kg] có giá trị tương đối cao hơn so với các khu vực khác. Hàm lượng các KLN trong đồ tương đều trong phạm vi an toàn.

3.4.3. Kết quả mẫu đồ tương tại huyện Đan Phượng; Ứng Hòa và Phúc Thọ

Tại khu vực huyện Đan Phượng, số lượng mẫu thu thập được là 15 mẫu đồ tương tại 5 xã: Phương Đình; Trán Phùng; Thọ An; Hồng Hà; Thượng Mỗ.

Khu vực Ứng Hòa số lượng mẫu lấy là 12 mẫu đồ tương tại 4 xã là Phương Tú; Liên Bạt; Tảo Dương Văn; Đồng Tân. Khu vực Phúc Thọ số lượng mẫu lấy là 15 mẫu tại 5 xã: Xuân Phú; Võng Xuyên; Vân Nam; Phúc Hòa; Cầm Đình. Mỗi xã tiến hành lấy 3 mẫu cho 3 loại giống DT.12; DT.84; và DT.99. Kết quả phân tích hàm lượng KLN được trình bày bảng dưới đây.

Bảng 3.10: Kết quả phân tích các mẫu đậu tương tại huyện Đan Phượng

(Đơn Vị: mg/kg)

Ký hiệu mẫu		Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb
DT.12	TP.18	15,517	27,307	4,031	29,775	0,133	0,016	0,100
	TP.19	11,883	25,088	3,684	25,815	0,072	0,037	0,044
	TP.20	9,365	30,587	3,633	27,348	0,096	0,034	0,061
	TP.21	11,581	26,329	3,732	21,121	0,054	0,012	0,025
	TP.22	11,504	18,383	2,340	24,721	0,083	0,031	0,036
DT.84	TP.43	13,955	28,042	2,461	30,371	0,077	0,014	0,078
	TP.44	10,478	23,229	2,079	23,914	0,086	0,033	0,025
	TP.45	8,169	28,518	3,048	25,458	0,107	0,031	0,042
	TP.46	10,398	24,683	3,202	19,732	0,067	0,011	0,039
	TP.47	10,425	17,235	1,918	23,286	0,093	0,028	0,048
DT.99	TP.68	12,328	24,424	2,074	25,026	0,050	0,013	0,052
	TP.69	11,366	24,667	2,120	23,625	0,069	0,036	0,107
	TP.70	8,919	30,091	2,272	25,245	0,092	0,034	0,126
	TP.71	11,147	24,321	2,515	19,339	0,052	0,012	0,024

	TP.72	10,414	16,663	1,945	23,042	0,080	0,031	0,036
QCVN 8-2:2011/BYT		-	-	-	-	1	0,2	0,2

Bảng 3.11: Kết quả phân tích các mẫu đậu tương tại huyện Ứng Hòa

(Đơn Vị: mg/kg)

Ký hiệu mẫu		Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb
DT.12	TP.06	11,123	21,767	2,730	23,995	0,123	0,018	0,108
	TP.07	9,064	21,509	2,488	22,194	0,088	0,038	0,061
	TP.08	6,356	26,417	2,499	23,356	0,109	0,035	0,076
	TP.09	8,213	22,006	2,665	17,135	0,067	0,009	0,040
DT.84	TP.31	11,225	18,953	2,323	20,899	0,067	0,015	0,109
	TP.32	9,451	18,530	2,085	19,122	0,032	0,032	0,068
	TP.33	7,077	22,933	2,112	20,267	0,053	0,030	0,081
	TP.34	8,644	19,395	2,299	15,089	0,022	0,007	0,048
DT.99	TP.56	12,626	20,689	1,846	24,528	0,061	0,018	0,109
	TP.57	10,660	20,337	1,526	22,744	0,020	0,039	0,061
	TP.58	7,832	25,376	1,586	23,894	0,080	0,036	0,112
	TP.59	9,537	22,603	2,282	24,511	0,041	0,009	0,071
QCVN 8-2:2011/BYT		-	-	-	-	1	0,2	0,2

Bảng 3.12: Kết quả phân tích các mẫu đậu tương tại huyện Phúc Thọ

(Đơn Vị: mg/kg)

Ký hiệu mẫu		Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb
DT.12	TP.13	10,319	21,846	2,247	22,481	0,081	0,034	0,056
	TP.14	8,346	28,452	2,446	25,383	0,109	0,035	0,076
	TP.15	10,656	27,263	3,146	21,398	0,122	0,051	0,088
	TP.16	14,778	23,974	2,525	33,706	0,088	0,044	0,026
	TP.17	12,122	31,705	3,410	26,810	0,043	0,002	0,073
DT.84	TP.38	10,203	23,011	2,300	23,682	0,036	0,035	0,043
	TP.39	8,111	30,037	2,512	26,789	0,065	0,035	0,064
	TP.40	10,550	28,876	3,260	22,647	0,075	0,053	0,076
	TP.41	14,941	25,507	2,607	35,897	0,035	0,046	0,009
	TP.42	10,773	32,185	1,900	27,560	0,039	0,001	0,054
DT.99	TP.63	9,097	20,077	1,932	20,513	0,046	0,031	0,052
	TP.64	7,286	25,993	2,103	23,083	0,071	0,031	0,039
	TP.65	9,301	24,794	2,713	19,384	0,047	0,046	0,048
	TP.66	12,868	21,688	2,129	30,184	0,047	0,040	0,042
	TP.67	9,615	28,039	1,597	22,685	0,019	0,002	0,032
QCVN 8-2:2011/BYT		-	-	-	-	1	0,2	0,2

Từ bảng kết quả bảng 3.10; 3.11; 3.12 ở trên cho ta thấy hàm lượng As; Cd; Pb nhỏ hơn nhiều lần so với QCVN 8-2:2011/BYT quy định .Hàm lượng

kim loại Pb trong mẫu TP.69; TP70 có giá trị cao hơn so với các khu vực xã khác [0,107 -0,116 mg/kg]. Còn đối với các kim loại Mn, Fe, Cu, Zn hàm lượng các nguyên tố đều có nồng độ ở các xã khá tương đồng với nhau không có sự chênh lệch nhiều. Tại Đan Phượng giá trị Fe [16,6 -30,58 mg/kg]; Cu [1,94 – 4,03 mg/kg]; Zn [19,73 – 29,78 mg/kg]. Khu vực Phúc Thọ Fe [20,07-30,04 mg/kg]; Cu [1,58 – 3,4 mg/kg]; Zn [19,38 -33,7 mg/kg]. Qua khảo sát kết quả giá trị thu được của các nguyên tố tại các xã khác nhau ta thấy không có sự tích lũy của các kim loại trong mẫu đậu tương. Hàm lượng các KLN trong đỗ tương đều trong phạm vi an toàn.

KẾT LUẬN

- Kết quả phân tích được tại huyện Mỹ Đức cho thấy hàm lượng As; Cd; Pb tích lũy trong đỗ tương là không đáng kể, giá trị hàm lượng các nguyên tố không tăng ở giai đoạn cây trưởng thành. Còn đối với các kim loại Mn; Fe; Cu; Zn hàm lượng các nguyên tố đều có xu hướng tăng dần. Điều đó cho thấy qua các giai đoạn phát triển của cây, nhu cầu cung cấp các nguyên tố như Fe, Cu, Zn là cần thiết. Hàm lượng của Cu dao động từ [1,24-3,08 mg/kg]; Zn có nồng độ dao động trong khoảng [19,5 - 27,58 mg/kg]; hàm lượng của Fe [14,7 - 38,87 mg/kg]. Hàm lượng các KLN trong đỗ tương đều trong phạm vi an toàn.

- Khu vực huyện Phú Xuyên và Ba Vì đều có hệ thống sông ngòi, đất phù sa, thuận lợi cho việc tưới tiêu cho cây trồng. Giúp cho cây trồng có sự sinh trưởng và phát triển tốt hơn ở các khu vực khác. Kết quả cho thấy hàm lượng các nguyên tố Mn; Fe; Cu; Zn ở mẫu TP.37; TP.61; TP.74 dao động trong khoảng Mn [16,13 – 28,37 mg/kg]; Fe [27,14 – 35,17 mg/kg]; Cu [3,01 – 4,56 mg/kg]; Zn [22,9 – 36,98 mg/kg] có giá trị tương đối cao hơn so với các khu vực khác. Hàm lượng các KLN trong đỗ tương đều trong phạm vi an toàn.

- Tại Đan Phượng giá trị Fe [16,6 -30,58 mg/kg]; Cu [1,94 – 4,03 mg/kg]; Zn [19,73 – 29,78 mg/kg]. Khu vực Phúc Thọ Fe [20,07-30,04 mg/kg]; Cu [1,58 – 3,4 mg/kg]; Zn [19,38 -33,7 mg/kg]. Kết quả giá trị thu được của các nguyên tố tại các xã khác nhau ta thấy không có sự tích lũy của các kim loại trong mẫu đậu tương. Hàm lượng các KLN trong đỗ tương đều trong phạm vi an toàn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Kim loại nặng. Wikipedia
- [2]. Atli Arnarson. (2022). Soybeans 101: Nutrition Facts and Health Effects. Healthline Media a Red Ventures Company
- [3]. Sucheta Sharma, Manjot Kaur, Reeti Goyal và BS Gill. (2014). Physical characteristics and nutritional composition of some new soybean (*Glycine max* (L.) Merrill) genotypes. National Center for Biotechnology Information.
- [4]. Olsen V, Morland J. (2004). Arsenic poisoning. Tidsskr Nor Laegeforen.
- [5]. Carlin DJ, Naujokas MF, Bradham KD, Cowden J, Heacock M, Henry HF, Lee JS, Thomas DJ, Thompson C, Tokar EJ, Waalkes MP, Birnbaum LS, Suk WA. (2016). Arsenic and Environmental Health: State of the Science and Future Research Opportunities. Environ Health Perspect.
- [6]. Ab Latif Wani, Anjum Ara, Jawed Ahmad Usmani. (2015). Lead toxicity: a review. National Library of Medicine.
- [7]. Mayo Clinic Staff. (2016). Lead poisoning. Mayo Clinic
- [8]. Thiên Châu .(2021). Thừa sắt gây nhiều bệnh nguy hiểm. Sức Khỏe Và Đời Sống.
- [9]. BS. CKII. Huỳnh Tấn Vũ. (2018). Tác hại khi thừa sắt. Sức Khỏe Và Đời Sống.
- [10]. (2006). Tác hại khi thực phẩm có nhiều kim loại nặng. Nhân Dân.
- [11]. Alana Biggers. (2020). Copper toxicity: Symptoms and treatment. Medical News Today.
- [12]. Aschner M, Erikson K. Manganese. (2017). Mangan. Adv Nutr.
- [13]. Rahil-Khazen R, Bolann BJ, Myking A, Ulvik RJ. (2002). Multi-element analysis of trace element levels in human autopsy tissues by using inductively coupled atomic emission spectrometry technique (ICP-AES). Trace Elem Med Biol.
- [14]. Stefanie L. O'Neal, Wei Zheng. (2015). Manganese Toxicity Upon Overexposure: a Decade in Review. HHS Author Manuscripts.
- [15]. CL Keen, S. Zidenberg-Cherr. (2013). Toxicity of Manganese. Encyclopedia of Human Nutrition.
- [16]. Ulrika M. Agnew; Todd L. Slesinger. (2022). Zinc Toxicity. National Library of Medicine.

- [17]. Terrin G, Berni Canani R, Di Chiara M, Pietravalle A, Aleandri V, Conte F, De Curtis M. (2015). Zinc in Early Life: A Key Element in the Fetus and Preterm Neonate. *Nutrients*.
- [18]. Jerlyn Jones. (2022). 7 Signs and Symptoms of Zinc Overdose. *Healthline*
- [19]. Mary Badcock. (2012). Metals in health & nutrition. Royal Society of Chemistry.
- [20]. Bethany Thayer. (2021). Metals In Your Diet: How To Prevent Overloading On Essential Minerals. *Henry Ford Health*
- [21]. Maria Ligia, C. V. Godofredo, R. T. Anderson. (2014). Heavy metal toxicity in rice and soybean plants cultivated in contaminated soil. *Soil Science and Plant Nutrition*
- [22]. Yadav SK. (2010). Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants'. *South African Journal of Botany*.
- [23]. Lê Huy Bá. (2006). Độc học môi trường. NXB ĐH Quốc gia TP. HCM
- [24]. Raíssa Schwalbert, O. S. Lincon, A. S. Raí . (2021). Soil tillage affects soybean growth and promotes heavy metal accumulation in seeds. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.
- [25] J.O. Nriagu. (1990). Global metal pollution. Poisoning the biosphere?
- [26] B.J. Alloway, A.P. Jackson. (1991). The behaviour of heavy metals in sewage sludge-amended soils, *Sci. Total Environ*.
- [27] A. Kabata-Pendias, Agricultural problems related to excessive trace metal content in soils, in: W. Salomons, U. Forstner, P. Mader (Eds.). (1995). *Heavy Metals: Problems and Solutions*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- [28] J.H. Rodriguez, A. Klumpp, A. Fangmeier, M.L. Pignata. (2011). Effects of elevated CO₂ concentrations and fly ash amended soils on trace element accumulation and translocation among roots, stems and seeds of *Glycine max* (L.) Merr, *J. Hazard. Mater*.
- [29] M.G.M. Alam, E.T. Snow, A. Tanaka. (2003). Arsenic and heavy metal contamination of vegetables grown in Samta village, Bangladesh, *Sci. Total Environ*.

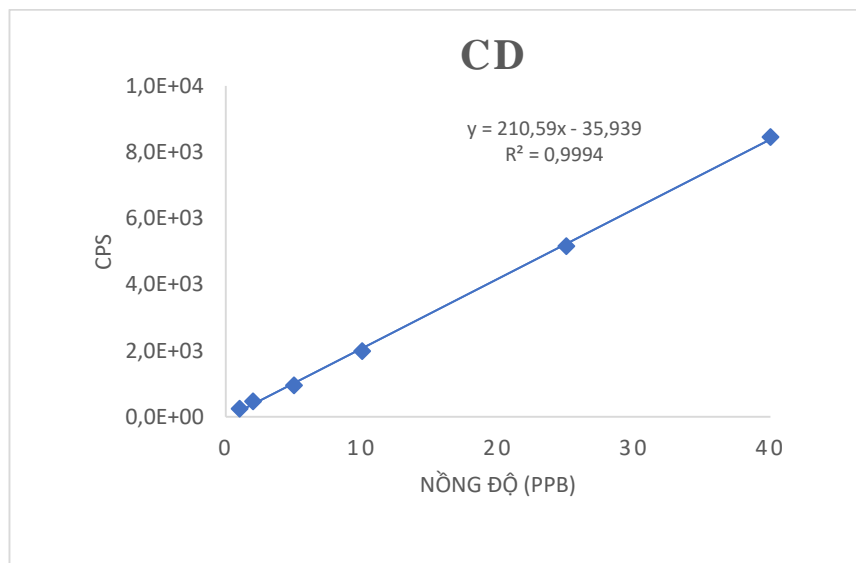
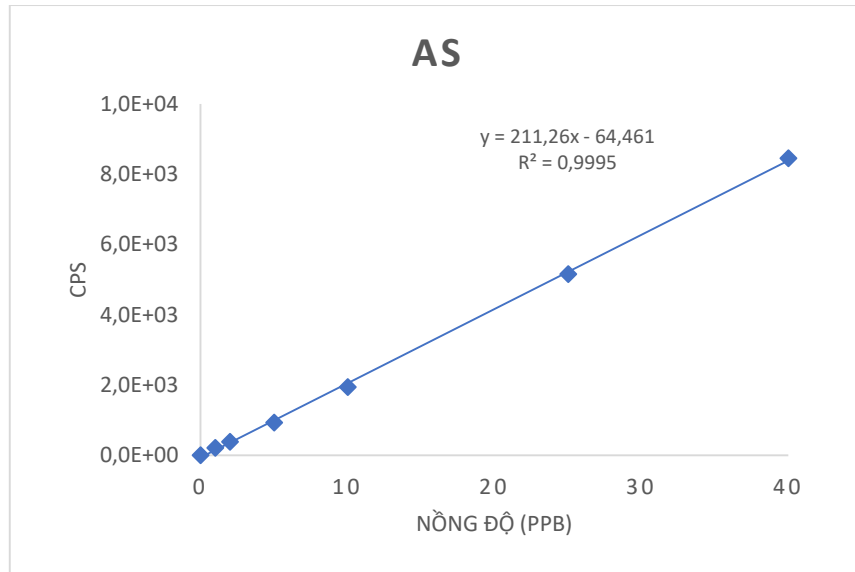
- [30] R.S. Lavado, C.A. Porcelli, R. Alvarez. (2001). Nutrient and heavy metal concentration and distribution in corn, soybean and wheat as affected by different tillage systems in the Argentine Pampas, *Soil. Till. Res.*
- [31] R.S. Lavado. (2006). Concentration of potentially toxic elements in field crops grown near and far from cities of the Pampas (Argentina), *J. Environ. Manage.*
- [32] L.M. Giorda, La soja en Argentina, in: L.M. Giorda, H.E.J. Baigorri (Eds.). (1997). *El cultivo de la soja en Argentina*. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Centro Regional Córdoba, Coordinación subprograma Soja, Argentina.
- [33] E.M.A. Smaling, R. Roscoe, J.P. Lesschen, A.F. Bouwman, E. Comunello. (2008). From forest to waste: assessment of the Brazilian soybean chain, using nitrogen as a marker, *Agr. Ecosyst. Environ.*
- [34] M.A. Keyzer, M.D. Merbis, I.F.P.W. Pavel, C.F.A. Van Wesenbeeck. (2005). Diet shifts towards meat and the effects on cereal use: can we feed the animals in 2030? *Ecol. Econom.*
- [35] J.H. Rodriguez, S.B. Weller, E.D. Wannaz, A. Klumpp, M.L. Pignata. (2011). Air quality biomonitoring in agricultural areas nearby to urban and industrial emission sources in Córdoba province, Argentina, employing the bioindicator *Tillandsia capillaris*, *Ecol. Indic.*
- [36] F. P. Carvalho. (2017). “Pesticides, environment, and food safety,” *Food and Energy Security*.
- [37] E. R. Kabir, M. S. Rahman, and I. Rahman. (2015). “A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health,” *Environmental Toxicology and Pharmacology*.
- [38] K. S. Sidhu. (2003). “Health benefits and potential risks related to consumption of fish or fish oil,” *Regulatory Toxicology and Pharmacology*.
- [39] K. Ki-Huyn, K. R. Prabhat, S. L. Sang, Z. Ming, and F. T. Yiu. (2019). “Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms, and management,” *Environment International*.
- [40] J. Muncke, A.-M. Andersson, T. Backhaus et al. (2020). “Impacts of food contact chemicals on human health: a consensus statement,” *Environmental Health*.
- [41] B. Numan, D. Canan, and D. Halit. (2016). “Effect of heavy metals on bean plant,” *International Journal of Applied Environmental Sciences*.

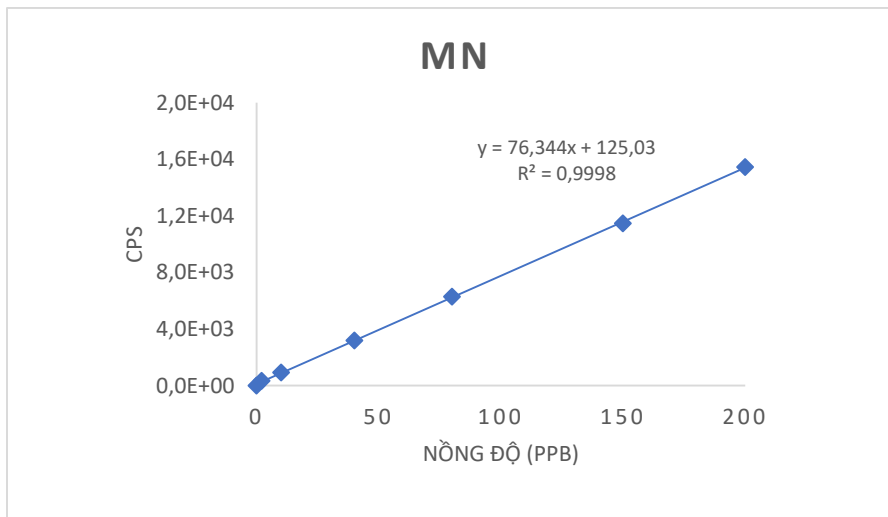
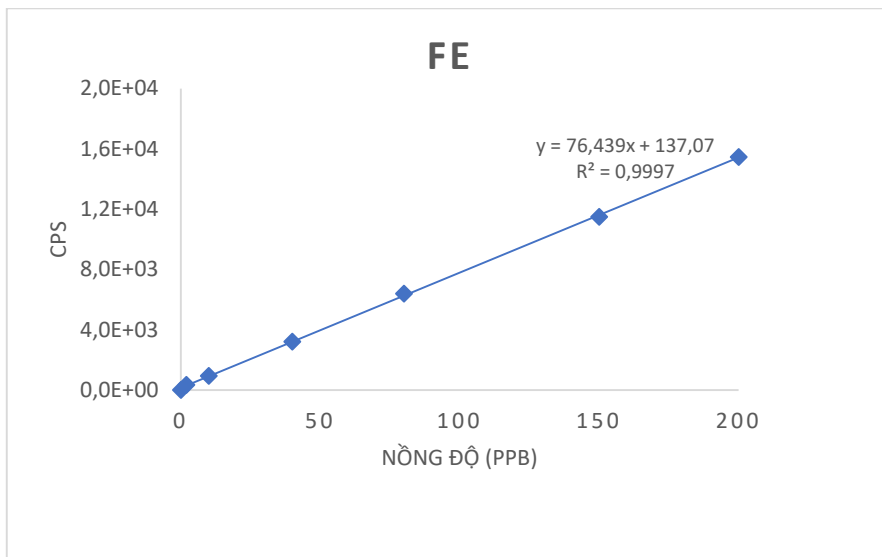
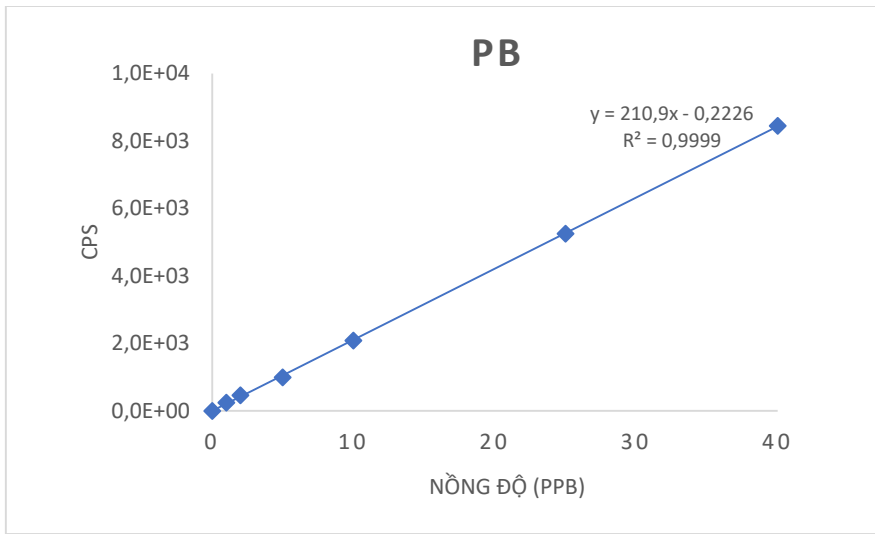
- [42] J. Singh and B.-K. Lee. (2016). Influence of nano-TiO₂ particles on the bioaccumulation of Cd in soybean plants (*Glycine max*): a possible mechanism for the removal of Cd from the contaminated soil. *Journal of Environmental Management*.
- [43] G. L. Braude, A. M. Nash, W. J. Wolf, R. L. Carr, and R. L. Chaney. (1980). "Cadmium and Lead content of soybean products," *Journal of Food Science*.
- [44] P. Koseckov \check{a} , O. Zv \acute{e} řina, T. Pruřsa, P. Coufal'ík, and E. Hrezov'a. (2020). "Estimation of cadmium load from soybeans and \check{v} soy-based foods for vegetarians," *Environmental Monitoring and Assessment*.
- [45] G. Drazic and N. Mihailovic. (2005). "Modification of cadmium toxicity in soybean seedlings by salicylic acid," *Plant Science*.
- [46] S. Anbu and P. Saranraj. (2016). "Microbially fermented soybean meal as natural fertilizer: a review," *International Journal of Research and Development*.
- [47] M. J. Villanueva, W. H. Yokoyama, Y. J. Hong, G. E. Barttley, and P. Ruperez. (2011). "Effect of high-fat diets supplemented with \acute{o} okara soybean by-product on lipid profiles of plasma, liver and faeces in Syrian Hamsters," *Food Chemistry*.
- [48] D. Malenci \check{c} , J. Cveji \acute{c} , and J. Miladinovi \acute{c} . (2012). "Polyphenol \acute{c} content and antioxidant properties of colored soybean seeds from central Europe," *Journal of Medicinal Food*.
- [49] T. Varzakas, G. Zakyntinos, and F. Verpoort. (2016). "Plant food residues as a source of nutraceuticals and functional foods," *Foods*.
- [50] G. Irina, I. Andreea, I. Roxana, M. Adrian, R. Aurora, and C. Monica. (2013). "Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis," *Food Chemistry*.
- [51] G. Irina, A. M. Iordache, R. Ionete, and A. Ranca. (2013). "Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis," *Food Chemistry*.
- [52] M. Suhaj and M. Korenovska. (2005). "Application of elemental analysis for identification of wine origin," *Acta Alimentaria*.
- [53] P. P. Coetzee, F. E. Steffens, R. J. Eiselen, O. P. Augustyn, L. Balcaen, and F. Vanhaecke. (2005). "Multi-element analysis of South African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.

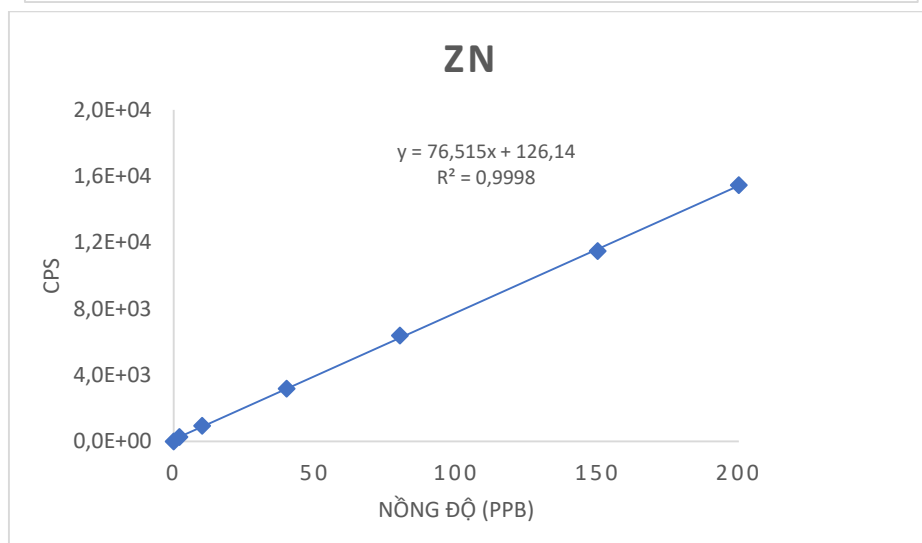
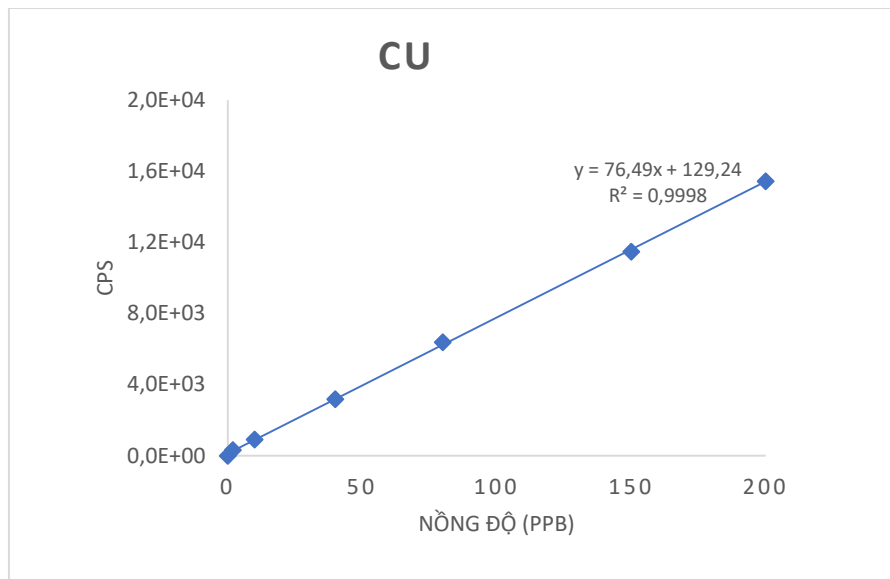
- [54]. Junaid A. (2021). Atomic Emission Spectroscopy (AES). Psiberg.
- [55]. What is AAS/Atomic Absorption Spectroscopy. Atomic Absorbtion Spectroscopy.
- [56]. What is Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). SciMed
- [57]. Scott C Wilschefski, Matthew R Baxter. (2019). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. National Library of Medicine.
- [58]. Ewa Bulska, Barbara Wagner. (2016). Quantitative aspects of inductively coupled plasma mass spectrometry. The Royal Society.
- [59]. Lê Thị Hồng Trân (2008), Đánh giá rủi ro sức khỏe và đánh giá rủi ro sinh thái, NXB Khoa học và kỹ thuật – Tp. Hồ Chí Minh.
- [60]. Lâm Minh Triết, Diệp Ngọc Sương (2000), Các phương pháp phân tích kim loại trong nước và nước thải, Nxb Khoa học và kỹ thuật.
- [61]. Lương Thị Hồng Vân, Nguyễn Mai Huệ (2002), nghiên cứu tồn lưu Asen, Chì trong thành phần nguồn gốc vùng vành đai khu công nghiệp luyện kim màu Thái Nguyên, đề tài khoa học cấp Bộ, Thái Nguyên (2002)
- [62]. Canada Council of Minister of the Enviroment (CCME, 1997), Recommendations canadadiennes pour laf qualite des sols, Mars.
- [63]. EU. 2001. Commision Regulation (ED) (No 466/2001), Setting maximum leels for certain contaminants in food stuffs.
- [64]. Ihsan Hamawand, Talal Yusaf , Sardasht Rafat, Recycling of Waste Engine Oils Using a New Washing Agent, Energies 2013, 6, 1023-1049, ISSN 1996-1073)
- [65]. Goku M.Z.L, Akar M, Cevik F, Findik O. (2003), Bioacumulation of some heavy metal (Cd, Fe, Zn, Cu) in two Bivalvia Species, Faculty of Fisheries, Cukurova University, Adana, Turkey, 89 – 93.
- [66]. Helle Marcussen (2008), Element contents and food safety of water spinach (*Ipomoea aquatica* Forssk.) cultivated with wastewater in Hanoi.

PHỤ LỤC BỔ SUNG

1. Phương trình đường chuẩn







2. Bảng số liệu kết quả đo lặp lại, tái lập và hiệu suất thu hồi của nền mẫu đối tượng

	Mn			Fe		
	Lặp lại	Tái lập	Thêm chuẩn (4,0 mg/kg)	Lặp lại	Tái lập	Thêm chuẩn (4,0 mg/kg)
1	9,275	8,986	13,039	22,535	23,785	26,394
2	8,988	9,784	12,551	22,873	24,189	27,432
3	8,864	8,850	12,628	22,895	22,497	27,854
4	9,063	9,363	12,826	22,898	22,389	26,957
5	8,750	8,363	12,573	23,894	21,988	27,753
6	8,494	9,109	11,957	23,479	23,468	27,338
7	9,084	8,357	12,847	22,210	22,389	25,769
8	8,789	9,205	12,812	22,385	22,039	26,244
9	9,378	8,876	13,142	22,345	23,492	26,004
10	8,748	8,564	12,784	23,490	23,467	27,349
TB	8,943	8,946	12,716	22,900	22,970	26,910
SD	0,267	0,450	0,327	0,563	0,792	0,752
%RSD	2,989	5,025		2,459	3,448	
MDL	0,754			1,588		
MQL	2,673			5,631		
Hiệu suất			93 – 98			85 – 98
Độ KĐBĐ	0,085	0,142		0,178	0,250	

	Cu			Zn		
	Lặp lại	Tái lập	Thêm chuẩn (4,0 mg/kg)	Lặp lại	Tái lập	Thêm chuẩn (4,0 mg/kg)
1	1,203	1,321	5,062	23,632	21,673	27,491
2	1,172	1,212	5,201	23,378	22,783	26,938
3	1,203	1,198	5,062	23,192	24,982	26,652
4	1,198	1,242	4,857	24,364	23,164	28,123
5	1,242	1,251	5,101	23,127	22,347	27,186
6	1,189	1,242	5,215	23,341	23,193	27,300
7	1,263	1,195	4,822	23,151	22,232	27,010
8	1,253	1,204	5,112	23,162	23,792	27,021
9	1,198	1,211	4,757	23,223	24,092	27,249
10	1,232	1,196	5,091	23,712	23,194	27,571
TB	1,215	1,227	5,028	23,428	23,145	27,254
SD	0,030	0,039	0,159	0,386	0,970	0,408
%RSD	2,477	3,179		1,650	4,190	
MDL	0,085			1,090		
MQL	0,301			3,865		
Hiệu suất			90 – 103			87 – 101
Độ KĐBĐ	0,010	0,012		0,122	0,307	

	As			Cd			Pb		
	Lặp lại	Tái lập	Thêm chuẩn (0,1 mg/kg)	Lặp lại	Tái lập	Thêm chuẩn (0,1 mg/kg)	Lặp lại	Tái lập	Thêm chuẩn (0,1 mg/kg)
1	0,103	0,101	0,201	0,032	0,031	0,130	0,052	0,053	0,144
2	0,098	0,102	0,193	0,031	0,033	0,119	0,053	0,054	0,141
3	0,101	0,098	0,195	0,033	0,035	0,127	0,051	0,051	0,145
4	0,102	0,099	0,194	0,032	0,032	0,119	0,055	0,052	0,147
5	0,099	0,102	0,201	0,033	0,031	0,116	0,051	0,055	0,149
6	0,102	0,104	0,205	0,034	0,033	0,120	0,053	0,057	0,151
7	0,103	0,103	0,201	0,033	0,034	0,135	0,052	0,053	0,155
8	0,099	0,096	0,197	0,032	0,031	0,130	0,053	0,054	0,151
9	0,098	0,098	0,197	0,035	0,034	0,138	0,052	0,053	0,156
10	0,105	0,099	0,194	0,032	0,032	0,130	0,054	0,055	0,152
TB	0,101	0,100	0,198	0,033	0,033	0,126	0,053	0,054	0,149
SD	0,002	0,003	0,004	0,001	0,001	0,008	0,001	0,002	0,005
%RSD	2,419	2,568		3,546	4,386		2,405	3,171	
MDL	0,007			0,003			0,004		
MLQ	0,024			0,012			0,013		
Hiệu suất			89 – 104			98 – 106			88 – 102
Độ KĐBĐ	0,001	0,001		0,0004	0,0005		0,0004	0,001	

3. Bảng số liệu kết quả thô.

Kết quả mẫu ĐT12

Mẫu	55 Mn	56 Fe	63 Cu	66 Zn	75 As	111 Cd	208 Pb
TP1	48,765	124,454	8,767	128,620	0,411	0,106	0,247
TP2	34,327	162,762	9,635	143,160	0,578	0,101	0,364
TP3	53,214	153,268	12,967	117,932	0,612	0,187	0,411
TP4	63,265	114,454	8,067	168,620	0,611	0,126	0,267
TP5	54,327	172,762	14,635	143,160	0,378	0,131	0,564
TP6	73,214	143,268	17,967	157,932	0,812	0,117	0,711
TP7	55,127	130,816	15,129	134,982	0,534	0,229	0,370
TP8	40,690	169,124	15,997	149,523	0,701	0,224	0,487
TP9	59,576	159,630	19,329	124,295	0,489	0,064	0,288
TP10	66,627	117,816	11,429	171,982	0,734	0,249	0,390
TP11	51,965	170,399	12,272	140,798	0,255	0,008	0,441
TP12	79,576	149,630	24,329	164,295	0,936	0,240	0,835
TP13	67,753	143,442	14,755	147,608	0,531	0,226	0,367
TP14	53,315	181,750	15,623	162,148	0,698	0,221	0,484
TP15	64,202	164,256	18,955	128,920	0,732	0,307	0,531
TP16	82,253	133,442	14,055	187,608	0,491	0,246	0,147
TP17	73,315	191,750	20,623	162,148	0,258	0,011	0,444
TP18	92,202	162,256	23,955	176,920	0,793	0,097	0,592
TP19	68,115	143,804	21,117	147,970	0,414	0,209	0,250
TP20	56,678	185,112	21,985	165,511	0,581	0,205	0,367
TP21	78,564	178,618	25,317	143,283	0,370	0,083	0,169
TP22	85,615	136,804	17,417	183,970	0,614	0,229	0,270
TP23	70,953	189,387	18,261	159,786	0,135	0,028	0,321
TP24	98,564	168,618	30,317	183,283	0,816	0,220	0,715
TP25	85,335	146,254	36,924	173,844	0,523	0,201	0,456

Kết quả mẫu ĐT84

Mẫu	55 Mn	56 Fe	63 Cu	66 Zn	75 As	111 Cd	208 Pb
TP.26	60,1248	138,7086	23,0220	142,8748	0,5182	0,1058	0,3542
TP.27	45,6870	162,2971	15,8899	142,6956	0,6851	0,0939	0,4714
TP.28	64,5737	152,8032	12,5023	117,4676	0,7198	0,1794	0,5188
TP.29	74,6245	113,9889	7,6024	168,1552	0,7182	0,1188	0,3742
TP.30	65,6870	172,2971	14,1702	142,6956	0,4851	0,1239	0,6714
TP.31	84,5737	142,8032	17,5023	157,4676	0,5051	0,1094	0,8188
TP.32	66,4871	130,3513	14,6648	134,5175	0,2266	0,2219	0,4773
TP.33	52,0494	168,6595	15,5326	149,0580	0,3934	0,2170	0,5945
TP.34	70,9361	159,1656	18,8646	123,8300	0,1820	0,0563	0,3958
TP.35	83,9869	127,3513	14,9648	191,5175	0,4266	0,2419	0,4973
TP.36	83,3247	189,9348	17,8079	220,3333	0,2473	0,0008	0,3406
TP.37	105,2164	169,1656	22,8646	243,8300	0,6281	0,2325	0,7342
TP.38	63,3933	142,9771	14,2905	147,1433	0,2233	0,2186	0,2663
TP.39	48,9555	181,2853	15,1584	161,6838	0,3902	0,2137	0,3835
TP.40	59,8422	163,7914	18,4904	128,4558	0,4249	0,2992	0,4309
TP.41	77,8930	132,9771	13,5905	187,1433	0,1837	0,2386	0,0467
TP.42	68,9555	206,0049	12,1584	176,4034	0,2505	0,0041	0,3438
TP.43	87,8422	176,5110	15,4904	191,1754	0,4852	0,0896	0,4913
TP.44	63,7556	141,3394	12,6529	145,5057	0,5215	0,2021	0,1498
TP.45	52,3179	182,6476	19,5207	163,0461	0,6884	0,1972	0,2669
TP.46	74,2046	176,1537	22,8528	140,8181	0,4769	0,0761	0,2759
TP.47	81,2554	134,3394	14,9529	181,5057	0,7215	0,2221	0,3775
TP.48	66,5931	179,9229	24,5157	150,3214	0,2422	0,0206	0,4285
TP.49	94,2046	166,1537	19,8528	180,8181	0,7083	0,2127	0,8221
TP.50	80,9748	143,7891	26,4591	171,3789	0,6299	0,1940	0,5635

Kết quả mẫu ĐT12

Mẫu	55 Mn	56 Fe	63 Cu	66 Zn	75 As	111 Cd	208 Pb
TP.51	57,4990	130,1876	17,5010	135,3538	0,4090	0,1150	0,2449
TP.52	48,3128	153,7761	10,3688	135,1746	0,5758	0,1032	0,3621
TP.53	61,9479	144,2822	12,2328	109,9466	0,6105	0,1886	0,4096
TP.54	71,9987	105,4679	7,3330	160,6341	0,6090	0,1280	0,2649
TP.55	63,0612	163,7761	13,9008	135,1746	0,3758	0,1332	0,5621
TP.56	81,9479	134,2822	11,9812	159,1982	0,3958	0,1186	0,7096
TP.57	63,8613	121,8303	9,1437	136,2481	0,1173	0,2311	0,3680
TP.58	49,4236	160,1384	10,0116	150,7886	0,5027	0,2263	0,7038
TP.59	68,3103	161,8962	16,3436	175,5606	0,2912	0,0656	0,5050
TP.60	85,3611	120,0819	18,6953	173,2481	0,5359	0,2511	0,6066
TP.61	90,6988	172,6653	21,5384	182,0639	0,3565	0,0101	0,4498
TP.62	87,8422	151,8962	22,5952	165,5606	0,7374	0,2417	0,8435
TP.63	66,0191	145,7077	14,0211	148,8739	0,3326	0,2279	0,3756
TP.64	51,5813	184,0158	14,8889	163,4143	0,4994	0,2230	0,2742
TP.65	62,4680	166,5220	18,2210	130,1863	0,3156	0,3085	0,3216
TP.66	80,5188	135,7077	13,3211	188,8739	0,2930	0,2479	0,2626
TP.67	71,5813	208,7355	11,8889	168,8824	0,1413	0,0134	0,2346
TP.68	90,4680	179,2416	15,2210	183,6544	0,3660	0,0988	0,3820
TP.69	66,3814	144,0700	12,3835	137,9846	0,4022	0,2113	0,0405
TP.70	54,9437	185,3782	13,9997	155,5251	0,5691	0,2064	0,1577
TP.71	76,8304	167,6327	17,3317	133,2971	0,3576	0,0854	0,1667
TP.72	78,6295	125,8184	14,6835	173,9846	0,6022	0,2313	0,2682
TP.73	63,9673	171,4018	18,9946	142,8004	0,1229	0,0299	0,3192
TP.74	91,5788	157,6327	14,3317	173,2971	0,5891	0,2219	0,5129
TP.75	78,3490	135,2681	20,9381	163,8579	0,5107	0,2033	0,4542

