BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Phùng Thị Tính

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG KIM LOẠI NẶNG TÍCH LŨY TRONG MỘT SỐ GIỐNG NGÔ LAI Ở HÀ NỘI BẰNG THIẾT BỊ ICP/MS

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2022

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Phùng Thị Tính

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG KIM LOẠI NẶNG TÍCH LŨY TRONG MỘT SỐ GIỐNG NGÔ LAI Ở HÀ NỘI BẰNG THIẾT BỊ ICP/MS

Chuyên ngành : Hóa phân tích
Mã số: 8440118

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

HƯỚNG DẪN KHOA HỌC **HỌC VIÊN**

PGS.TS. Nguyễn Quang Trung **TS. Trương Ngọc Minh** **Phùng Thị Tính**

Hà Nội - 2022

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS.TS Nguyễn Quang Trung 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

Phùng Thị Tính

Lời cảm ơn

Với lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc nhất, em xin gửi lời cảm ơn tới PGS.TS Nguyễn Quang Trung và TS. Trương Ngọc Minh – người thầy hướng dẫn khoa học đã cho em những lời khuyên bảo, động viên, giúp đỡ 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 Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ và 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 tháng năm 2022

Học viên

Phùng Thị Tính

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Tên tiếng Anh	Tên tiếng việt
AAS	Atomic Absorption Spectrometric	Quang phổ hấp thụ nguyên tử
ICP	Inductively coupled plasma	Plasma cao tần cảm ứng
MS	Mass spectroscopy	Phổ khối lượng
OES	Optical emission spectrometry	Quang phổ phát xạ nguyên tử
AES	Atomic emission spectroscopy	Quang phổ phát xạ nguyên tử
LOD	Limit of detection	Giới hạn phát hiện
LOQ	Limit of quantitation	Giới hạn định lượng
SD	Standard deviation	Độ lệch chuẩn
RSD	Relative Standard Deviation	Độ lệch chuẩn tương đối

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. So sánh năm loại kỹ thuật phân tích kim loại nặng 18

Bảng 2.1. Thông tin và vị trí lấy mẫu 20

Bảng 3.1. Các số khối chuẩn hóa của 18 kim loại nặng 28

Bảng 3.2. Điều kiện của thiết bị ICP/MS 31

Bảng 3.3. Phương trình đường chuẩn của 18 kim loại nặng 32

Bảng 3.4. Kết quả tính toán giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng 34

Bảng 3.5. Kết quả đánh giá độ lặp lại trên nền mẫu ngô 35

Bảng 3.6. Kết quả đánh giá độ tái lặp trên nền mẫu ngô 36

Bảng 3.7. Kết quả phân tích các mẫu ngô CP888 tại Hà Nội. Đơn vị: mg/Kg 38

Bảng 3.8. Kết quả phân tích các mẫu ngô CP999 tại Hà Nội. Đơn vị: mg/Kg 39

Bảng 3.9. Kết quả phân tích các mẫu ngô LVN10 tại Hà Nội. Đơn vị: mg/Kg 39

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Một số giống ngô phổ biến. [5] 3

Hình 1.2. Các bộ phận của cây ngô điển hình.[6] 4

Hình 1.3. Sự khác nhau trong cấu tạo hạt của các giống ngô. [7] 5

Hình 1.4. Tình hình sản xuất ngô ở Việt Nam giai đoạn 2006-2020 6

Hình 1.5. Tình hình nhập khẩu ngô ở Việt Nam giai đoạn 2011-2022. 7

Hình 1.6. Ngọn đuốc và ICP. [34] 16

Hình 2.1. Thiết bị ICP-MS 7900 24

Hình 3.1. Ảnh hưởng của RF tới cường độ tín hiệu đo 29

Hình 3.2. Ảnh hưởng của độ sâu mẫu tới cường độ tín hiệu đo 30

Hình 3.3. Ảnh hưởng của lưu lượng khí mang tới cường độ tín hiệu đo 31

Hình 3.4. Biểu đồ PCA các kim loại nặng trong ngô theo vùng trồng mẫu. .. 42

Hình 3.5. Biểu đồ PCA các kim loại nặng trong ngô theo giống. 42

Hình 3.6. Biểu đồ phân tán tải PCA các kim loại nặng trong ngô theo giống 43

Hình 3.7. Biểu đồ phạm vi di chuyển của (a) ^{55}Mn, (b) ^{66}Zn, (c) ^{75}As, (d) ^{121}Sb, (e) ^{52}Cr, và (k) ^{60}Ni. Trục tung minh họa hàm lượng (µg / g mẫu khô) của từng nguyên tố trong mẫu. Trục hoành hiển thị tên của các khu vực. 45

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT i

DANH MỤC CÁC BẢNG ii

DANH MỤC CÁC HÌNH iii

MỤC LỤC iv

MỞ ĐẦU 1

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU 3

1.1. TỔNG QUAN VỀ NGÔ 3

1.1.1. Đặc điểm sinh thái và phân bố tự nhiên 3

1.1.2. Đặc điểm thực vật 3

1.1.3. Phân loại 5

1.1.4. Tình hình sản xuất ngô ở Việt Nam 6

1.1.5. Thành phần hóa học 7

1.2. ẢNH HƯỞNG CỦA KIM LOẠI NẶNG TỚI SỨC KHỎE CON NGƯỜI 10

1.2.1. Nguồn kim loại nặng 10

1.2.2. Ảnh hưởng của một số kim loại nặng đến sức khỏe con người 11

1.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG KIM LOẠI TRONG THỰC PHẨM 12

1.3.1. Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) 13

1.3.2. Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử (Atomic emission spectrometry- AES) 14

1.3.3. Phương pháp plasma cao tần cảm ứng (ICP) 15

1.3.4. So sánh các phương pháp phân tích kim loại 16

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM 20

2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU 20

2.1.1. Đối tượng 20
2.1.2. Phương pháp tiến hành thu thập mẫu 22
2.1.3. Phương pháp bảo quản và vận chuyển mẫu 22
2.2. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ 22
2.2.1. Hóa chất, chất chuẩn 22
2.2.2. Thiết bị và dụng cụ 23
2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU 24
2.3.1. Phương pháp phá mẫu bằng vi sóng 24
2.3.2. Phương pháp phân tích kim loại nặng 24
2.3.3. Xây dựng đường chuẩn cho các nguyên tố kim loại 25
2.3.4. Thẩm định phương pháp phân tích (LOD, LOQ, độ đúng, độ thu hồi) 25
2.3.4.1. Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ): 25
2.3.5. Xác định hàm lượng một số kim loại trong các mẫu ngô 26
2.3.6. Các phương pháp xử lý số liệu và thống kê 27
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 28
3.1. KẾT QUẢ XÂY DỰNG ĐIỀU KIỆN PHÂN TÍCH KIM LOẠI TRÊN HỆ THỐNG ICP-MS 28
3.1.1. Xác định các điều kiện tối ưu trên thiết bị ICP/MS 28
3.1.2. Kết quả xây dựng và thẩm định phương pháp định lượng 32
3.2. KẾT QUẢ PHÂN TÍCH MẪU NGÔ LAI 37
3.2.1. Hàm lượng các kim loại nặng trong một số giống ngô lai 37
3.2.2. Đánh giá hàm lượng kim loại nặng bằng phương pháp phân tích thống kê đa biến 41
KẾT LUẬN 46
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO 47
PHỤ LỤC 50

MỞ ĐẦU

Tại Việt Nam, ngô là cây lương thực chính đứng thứ hai sau lúa, với sản lượng năm 2021 đạt 4,43 triệu tấn trên diện tích trồng 902 300 ha [1]. Tuy nhiên, lượng ngô trong nước sản xuất được vẫn còn đang rất thấp so với nhu cầu thực tế. Những năm gần đây, lượng ngô nhập khẩu liên tục tăng cao, đạt gần gấp 3 lần lượng ngô sản xuất trong nước vào giai đoạn 2021-2022 [1]. Hầu hết các giống ngô nhập khẩu thường là ngô lai (ngô biến đổi gen). Trong nước, ngô lai cũng là giống ngô được trồng phổ biến tại 8 vùng sinh thái nông nghiệp trên cả nước (gồm Đồng bằng sông Hồng, Đông Bắc Bộ, Tây Bắc Bộ, Bắc Trung Bộ, Nam Trung Bộ, Tây Nguyên, Đông Nam Bộ và Đồng bằng sông Cửu Long) do năng suất cao, khả năng thích nghi cao và chi phí thấp. Xu hướng này cũng diễn ra ở Hà Nội – nơi có sản lượng ngô lớn nhất khu vực Đồng bằng sông Hồng [1]. Ngô lai được trồng nhiều ở các vùng ngoại thành như Ba Vì, Đan Phượng,... nơi có diện tích đất nông nghiệp lớn.

Những năm gần đây, sự phát triển nhanh chóng của quá trình công nghiệp hóa đã khiến cho tình trạng ô nhiễm đất, nước và không khí gia tăng. Đặc biệt, các hoạt động sản xuất của ngành luyện kim nói chung, phát thải công nghiệp và sinh hoạt đã gia tăng hàm lượng kim loại nặng gây ô nhiễm nguồn nước và đất. Các kim loại nặng dư thừa trong môi trường tự nhiên cũng sẽ xâm nhập vào lưới thức ăn theo đường hô hấp, đường ăn uống hoặc tiếp xúc qua da, sau đó tích tụ lại trong cơ thể, đe dọa đáng kể đến sức khỏe cộng đồng. Các biểu hiện chính là sinh ung thư, dị dạng và đột biến [2]. Mối nguy chính của các kim loại nặng đại diện như sau: Hg trực tiếp ngấm vào gan sau khi ăn, gây tổn thương đáng kể cho não, thần kinh và thị lực; Cd có thể dẫn đến cao huyết áp, các bệnh tim mạch, mạch máu não, tổn thương xương, gan, thận,… Lead có thể phá hủy hệ thần kinh của thai nhi và gây chậm phát triển trí tuệ bẩm sinh; Arsenic có thể gây ra các bệnh toàn thân, chủ yếu là tổn thương da. Để góp phần ngăn ngừa và kiểm soát ô nhiễm kim loại nặng, cần phân tích sự tích lũy kim loại nặng trong các đối tượng khác nhau. Một trong những đối tượng được quan tâm nhất hiện nay là lương thực, thực phẩm. Trong đó, ngô được biết đến là thực vật có khả năng tích tụ các kim loại nặng cao [3]. Giới hạn hàm lượng kim loại nặng trong ngô (thuộc ngũ cốc) đã được quy định rõ trong QCVN 8-2:2011/BYT là 0,1 mg/kg với Cd; 0,2 mg/kg với Pb; 250 mg/kg với Sn… cho thấy tầm quan trọng của nghiên cứu phân tích hàm lượng kim loại nặng trong

ngô.

Ở Việt Nam, chưa có nhiều đề tài tìm hiểu và đánh giá hàm lượng kim loại nặng trong ngô, đặc biệt tại khu vực Hà Nội. Do đó, học viên lựa chọn đề tài "***Nghiên cứu xác định hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong một số giống ngô lai ở Hà Nội bằng thiết bị ICP/MS***"

- ***Mục đích nghiên cứu***

Ứng dụng thiết bị ICP-MS để xác định dư lượng các kim loại nặng trong các mẫu ngô (LVN10, CP999 và CP888) thu thập ở một số khu vực trồng ngô ngoại thành của thành phố Hà Nội.

- ***Nội dung nghiên cứu***

Đối tượng nghiên cứu:

- Các giống ngô lai : LVN10, CP888 và CP999 .

- 18 kim loại nặng gồm : antimony, arsenic, bismuth, cadmium, cerium, chromium, cobalt, copper, iron, lead, manganese , mercury, nikel, silver, thallium, uranium, vanadium và zinc trong ngô.

- Phương pháp thống kê đa biến phân tích thành phần chính PCA

Phạm vi nghiên cứu

- Ngô lai được trồng trên một số khu vực thuộc thành phố Hà Nội.

- ***Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài***

Cơ sở khoa học

Xác định hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong ngô lai kết hợp phương pháp phân tích thống kê cho phép đưa ra các yếu tố kim loại đặc trưng cho ngô, làm cơ sở đánh giá chất lượng ngô.

Ý nghĩa thực tiễn

Phản ánh sự tích lũy kim loại nặng trong ngô ở các khu vực ngoại thành (Ba Vì, Đan Phượng, Phúc Thọ, Mỹ Đức, Ứng Hòa) trên địa bàn Hà Nội.

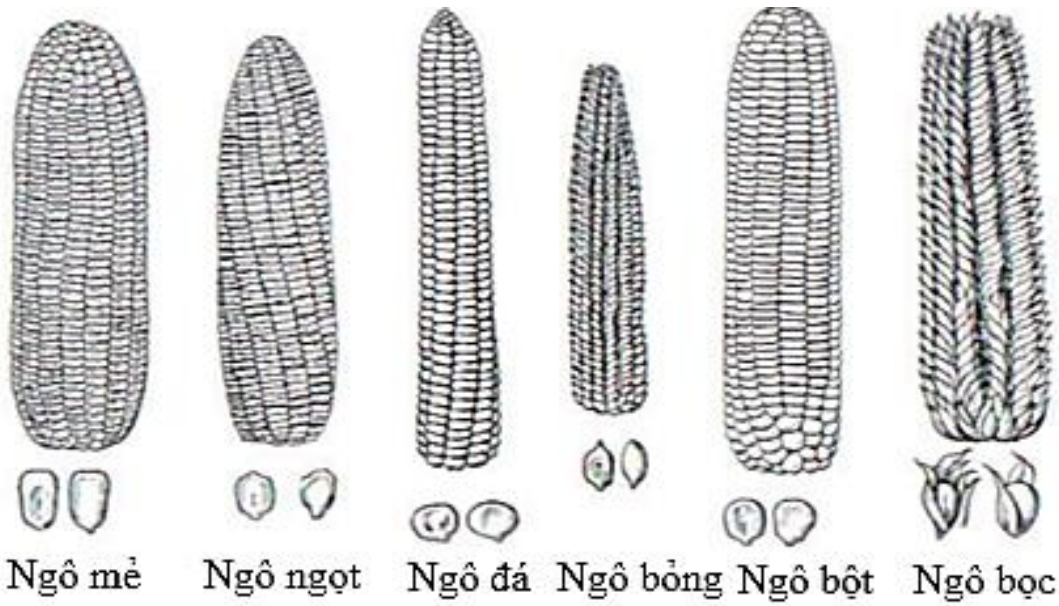
Là cơ sở để nghiên cứu, đánh giá chất lượng, đảm bảo an toàn thực phẩm và bảo vệ môi trường tại khu vực thành phố Hà Nội.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. TỔNG QUAN VỀ NGÔ

1.1.1.Đặc điểm sinh thái và phân bố tự nhiên

Ngô (*Zea mays* L.) hay còn gọi là ngô đồng, là cây thuộc họ cỏ (*Poaceae*). Sự phân bố rộng rãi của ngô, một dấu hiệu cho thấy khả năng thích ứng cao của loài này, khiến ngô trở thành một trong những cây trồng phổ biến nhất trên thế giới. Ngô được cho là có xuất xứ từ Trung Mỹ, hoặc có thể là ở Nam Mỹ. Từ khi được thuần hóa cách đây khoảng 7000–10.000 năm, ngô đã trở thành một trong những loại cây được thuần hóa nhiều trong số các loại cây nông nghiệp. Trong quá trình thuần hóa diễn ra hàng thế kỉ, đã sản sinh ra một loạt các giống ngô lai tạo chọn lọc hoặc thuần hóa địa phương.[4] Các giống ngô phổ biến hiện nay có thể nhìn thấy qua Hình 1.1 [5].

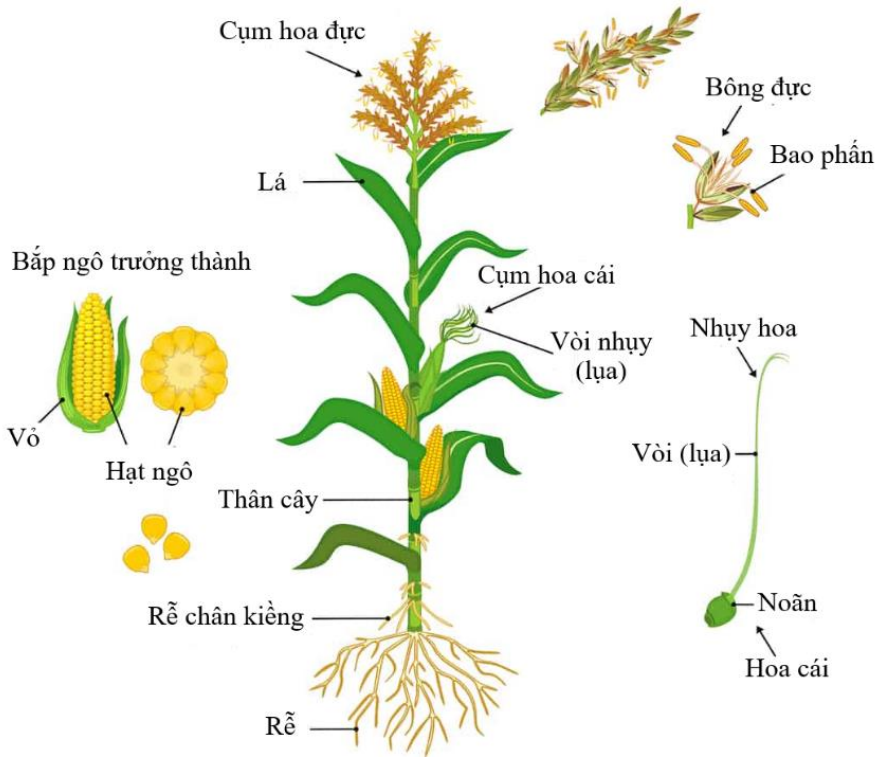


Hình 1.1. Một số giống ngô phổ biến. [5]

1.1.2. Đặc điểm thực vật

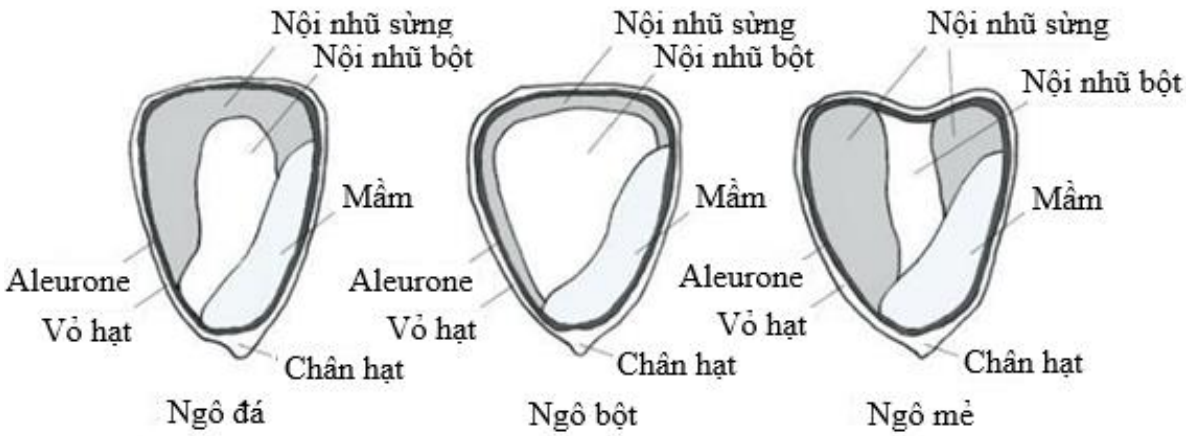
Ngô là một trong những loại cây trồng thích nghi rộng rãi nhất trên thế giới do có khả năng sinh tồn ở nhiều môi trường có địa hình và khí hậu khác nhau.. Nó được trồng từ 58° vĩ độ Bắc ở Canada và Nga, khắp các vùng nhiệt đới, đến 40° vĩ độ Nam ở New Zealand và Nam Mỹ; từ dưới mực nước biển ở đồng bằng Caspi cho đến những khu vực cao tới 4000 m ở Bolivia và Peru. Ngô có mặt ở tất cả các nước Châu Phi, từ bờ biển qua xavan, đến các vùng bán sơn địa của Tây Phi và từ mực nước biển đến các độ cao trung bình và cao của Đông và Trung Phi.[4]

Cây ngô điển hình là một loại cỏ hàng năm một lá mầm, cao 1–4 m, có hệ thống rễ theo mùa mang một thân thẳng đứng được tạo thành từ các mắt và lóng (Hình 1.2) [6]. Lá ngô dài, có gân lá song song, các mấu thuôn nhọn dần về phía ngọn cây. Mỗi lá bao gồm một bẹ bao quanh cuống, một phiến mở rộng nối với bẹ bằng khớp phiến. Cây ngô trưởng thành có thể có tới khoảng 30 lá [4].



Hình 1.2. Các bộ phận của cây ngô điển hình.[6]

Ngô là cây đơn tính cùng gốc (có nhị và nhụy ở các hoa riêng biệt trên cùng một cây) và đồng tính (thụ phấn chéo). Nhị hoa sinh ở ngọn cây và nhụy hoa là râu ngô, sinh ra trên chồi mọc ở nách lá. Sự thụ phấn được diễn ra bằng cách chuyển phấn hoa còn sống từ các nhị hoa ở cụm hoa đực đến các sợi tơ – râu ngô, cơ quan tiếp nhận của hoa nhụy. Gió là tác nhân chính gây ra sự thụ phấn không kiểm soát hay thụ phấn nhờ tự nhiên của cây ngô. Sau khi được thụ phấn, hạt phấn nảy mầm ngay sau khi bám trên râu ngô. Ống phấn mất từ 12 đến 24 giờ để tiếp cận và thụ tinh cho noãn. Sau khi hoàn thành quá trình thụ tinh, râu ngô tách ra khỏi noãn và khô đi. Noãn phát triển thành các hạt ngô bám chặt vào bắp. Các hạt ngô này gồm ba phần: lớp vỏ, nội nhũ và phôi hoặc mầm (Hình 1.3) [7].



Hình 1.3. Sự khác nhau trong cấu tạo hạt của các giống ngô. [7]

1.1.3.Phân loại

1.1.3.1. Phân loại ngô theo cấu trúc hạt

Các giống ngô có thể được phân nhóm dựa trên cấu trúc của hạt, gồm ngô đá, ngô răng ngựa, ngô nếp, ngô ngọt (và siêu ngọt), ngô bột, ngô nổ, ngô sáp và ngô bọc. Cấu trúc hạt được xác định bởi sự phân bố của nội nhũ bột và sừng (Hình 1.3). Nội nhũ bao gồm các hạt tinh bột trong chất nền protein. Nội nhũ sừng có cấu trúc protein tương đối cứng. Các hạt tinh bột của nội nhũ bột được bao quanh bởi một chất nền protein mỏng hơn, có thể vỡ ra khi làm khô, tạo ra các túi khí [8].

1.1.3.2.Phân loại ngô theo phép lai

Các giống ngô cũng có thể được phân nhóm dựa trên độ chín như sớm, trung vụ, muộn và rất muộn. Các nhà chọn tạo giống ngô cũng phân loại các giống ngô dựa trên thành phần di truyền của chúng là thụ phấn tự do (chủng loại, vật liệu tổng hợp, giống tổng hợp, giống thử nghiệm) và giống lai (lai đơn, lai ba, lai kép, và lai chéo).

Lai đơn: Phép lai đơn là phép lai được hình thành bằng cách lai hai kiểu gen, thường là các dòng cận huyết.

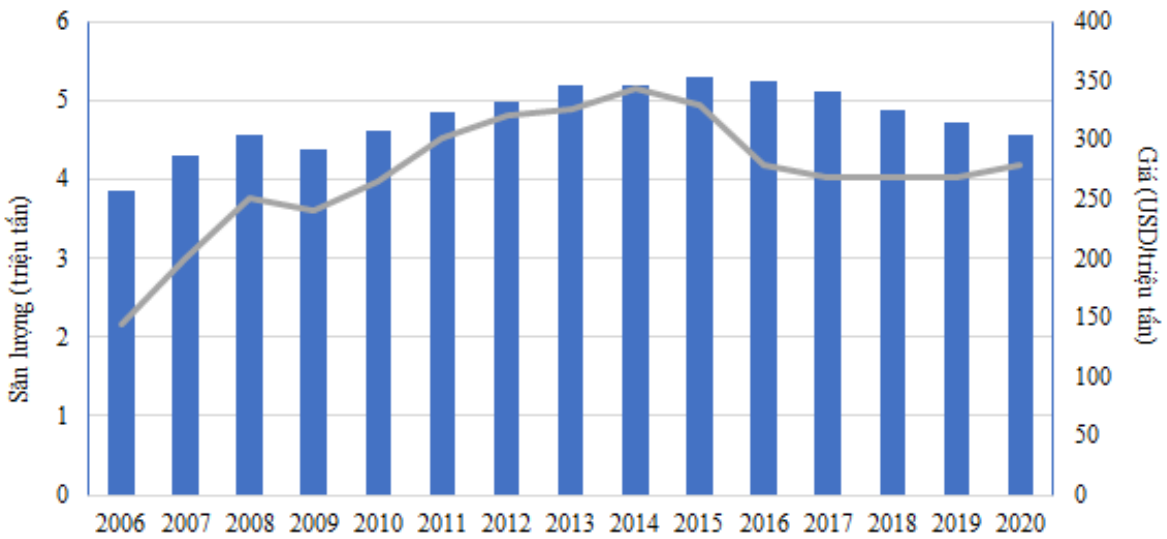
Lai ba: là phép lai được hình thành từ ba dòng lai cận huyết; lai đơn hình thành từ hai dòng cận huyết được lai với một dòng cận huyết khác (một thứ ba).

Lai chéo kép: Đây là phép lai được tạo ra từ việc lai hai lai đơn tính với nhau, mỗi con lai được tạo ra từ hai dòng lai cận huyết.

Lai chéo: Đây là phép lai được tạo ra bằng cách lai giữa một dòng cận huyết và một giống thụ phấn tự do

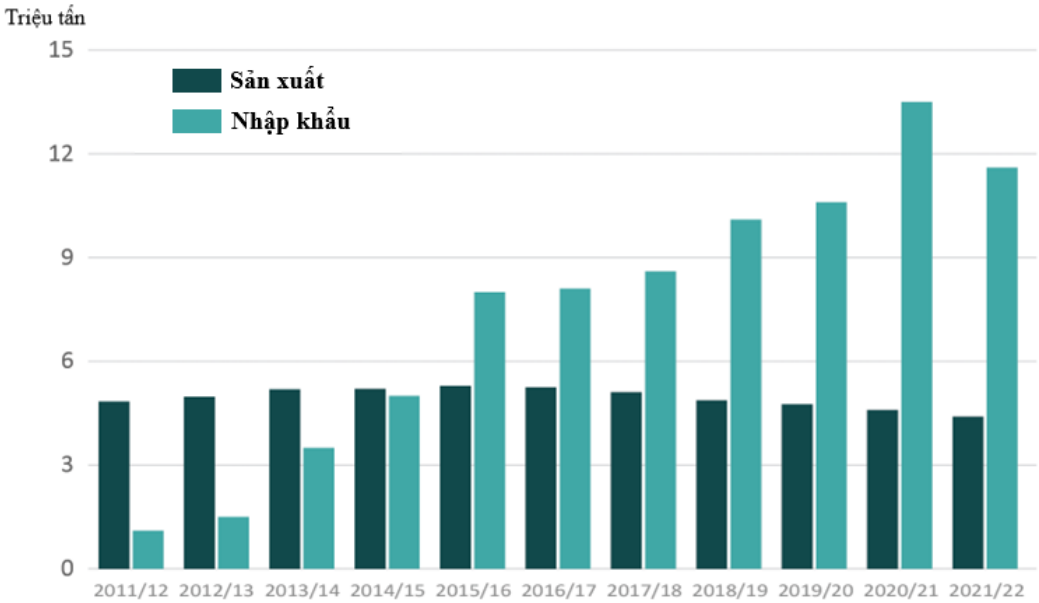
1.1.4.Tình hình sản xuất ngô ở Việt Nam

Tại Việt Nam, ngô là cây lương thực chính đứng thứ hai sau lúa. Ngô hiện được trồng tại 8 vùng sinh thái nông nghiệp trên cả nước, gồm Đồng bằng sông Hồng, Đông Bắc Bộ, Tây Bắc Bộ, Bắc Trung Bộ, Nam Trung Bộ, Tây Nguyên, Đông Nam Bộ và Đồng bằng sông Cửu Long. Sản lượng và giá trị của ngô trong giai đoạn từ 2006 đến 2020 được trình bày trong Hình 1.4. Có thể thấy, sản lượng ngô của nước ta dao động từ 3,85-5,29 triệu tấn với giá trị tăng từ 144 USD tăng lên 278 USD/ triệu tấn vào năm 2020. Sản lượng năm 2021 chỉ đạt 4,43 triệu tấn trên diện tích trồng 902 300 ha (theo Tổng cục thống kê). Đặc biệt, trong giai đoạn từ 2015 trở lại đây, xu hướng giảm diễn ra ở cả sản lượng và giá thành. Chỉ với 4-5 tấn ngô mỗi năm đã không đủ đáp ứng nhu cầu sản xuất trong nước. Điều này có thể thấy rõ trong Hình 1.5 khi sản lượng ngô nhập khẩu liên tục tăng cao, đến năm 2021-2022 đã đạt gần 12 triệu tấn, gấp khoảng 3 lần so với sản lượng sản xuất trong nước. Sản lượng ngô đình trệ và bắt đầu giảm do các nhà sản xuất trong nước ngày càng kém khả năng cạnh tranh với ngô nhập khẩu về cả giá thành và chất lượng, điều này khiến họ không thể mở rộng diện tích trồng ngô. Nguồn cung ở Argentina và Brazil trở nên dồi dào hơn và thường được giao dịch với giá thấp hơn ngô Mỹ. Hai quốc gia này đã cung cấp phần lớn lượng ngô nhập khẩu của Việt Nam từ năm 2013/14 đến nay. Dự báo nhập khẩu ngô của Việt Nam giảm trong năm nay là mức giảm đầu tiên trong năm kể từ năm 2011/12 và chủ yếu là do nguồn cung có thể xuất khẩu giảm từ một khu rừng trồng trọt bị sương giá ở Brazil.



Hình 1.4. Tình hình sản xuất ngô ở Việt Nam giai đoạn 2006-2020.

Nguồn: tridge.com



Hình 1.5. Tình hình nhập khẩu ngô ở Việt Nam giai đoạn 2011-2022.
Nguồn: https://trendeconomy.com/

Theo số liệu sơ bộ năm 2021 của Tổng cục thống kê, sản lượng ngô tại khu vực Đồng bằng sông Hồng vẫn tiếp tục giảm từ 438,7 nghìn tấn năm 2015 xuống còn 314,3 nghìn tấn ngô năm 2021. Dù giảm theo khu vực, Hà Nội đứng đầu là nơi có sản lượng ngô đứng đầu với 69,5 nghìn tấn; cao hơn vị trí thứ hai là Thái Bình với 59,0 nghìn tấn. Có thể thấy Hà Nội là nơi sản xuất ngô quan trọng của khu vực. Hiện nay, 3 loại ngô chính được trồng ở Hà Nội bao gồm ngô nếp, ngô ngọt (ngô đường) và ngô tẻ. Trong số đó, ngô tẻ không chỉ phổ biến ở Hà Nội, mà còn là giống ngô được trồng chính tại nhiều địa phương do khả năng thích nghi cao, ít cần chăm sóc, năng suất cao. Bên cạnh giống ngô gốc, nhiều thế hệ ngô lai đã được phát triển và phổ biến đến từ các viện nghiên cứu và các công ty tư nhân với ưu thế về năng suất và khả năng chống chịu sâu bệnh. Trong số các giống ngô tẻ lai được nhà nước khuyến khích, LVN10, CP888 và CP999 là ba giống được trồng phổ biến ở nhiều nơi bao gồm cả Hà Nội. Trong nghiên cứu này, ba giống ngô LVN10, CP888 và CP999 được lựa chọn làm đối tượng nghiên cứu.

1.1.5. Thành phần hóa học

1.1.5.1. Thành phần hóa học cơ bản

Thành phần hóa học cơ bản của ngô có thể tham khảo trong Bảng thành phần dinh dưỡng do Bộ y tế công bố [9]. Ngô chứa nhiều glucid, đa dạng kim loại, nhiều vitamin (đặc biệt là vitamin B5,6), acid amin và acid béo.

1.1.5.2.Thành phần hoạt chất trong ngô

Thành phần hoạt chất được định nghĩa là các hợp chất thực vật không dinh dưỡng có hoạt tính sinh học trong trái cây, rau, ngũ cốc và các loại thực phẩm thực vật khác có liên quan đến việc giảm nguy cơ mắc các bệnh mãn tính nghiêm trọng [10]. Nhiều nghiên cứu dịch tễ học đã được thực hiện để chỉ ra mối tương quan nghịch giữa việc tiêu thụ thành phần hoạt chất và sự phát triển của các bệnh mãn tính bao gồm bệnh tim mạch và ung thư. Trong số các nghiên cứu này, sự chú ý nhất tập trung vào việc khám phá cả giá trị chức năng *in vitro* và *in vivo* của các thành phần hoạt chất và chất chống oxy hóa có nguồn gốc từ rau, trái cây và các nguyên liệu thực vật khác. Tuy nhiên, các chất thành phần hoạt chất và chất chống oxy hóa trong ngũ cốc nguyên hạt ít được chú ý hơn, và đôi khi bị các nhà khoa học đánh giá thấp. Hầu hết các nghiên cứu gần đây đã gợi ý rằng các chất thành phần hoạt chất trong ngũ cốc thể hiện một cách bình đẳng, hoặc thậm chí hơn, đóng góp có lợi đáng kể trong việc giảm nguy cơ mắc nhiều bệnh nhờ các hoạt động chống oxy hóa mạnh mẽ của chúng [11-13]

Ngoài việc đóng vai trò là nguồn quan trọng của cả vi chất và dinh dưỡng đa lượng cơ bản, ngô còn là một nguồn thiết yếu của các thành phần hoạt chất khác nhau, chẳng hạn như carotenoid [14], các hợp chất phenolic [15-17], và phytosterol [18,19]. Tất cả các thành phần hoạt chất này góp phần vào các tác dụng có lợi khác nhau của ngô.

1.1.5.3.Thành phần kim loại

Ngô chứa nhiều nguyên tố kim loại bao gồm đa lượng và vi lượng. Các nguyên tố đa lượng (Ca, Mg, K, Na) được con người yêu cầu với số lượng cao để cơ thể hoạt động bình thường. Ca là một nguyên tố trong các mô xương. K và Na đóng một vai trò trong việc duy trì áp suất thẩm thấu và trong việc truyền các xung thần kinh, và Mg là đồng yếu tố trong hơn 300 phản ứng enzym. Các nguyên tố vi lượng (Fe, Cu, Co, Zn, Mn, Mo) cũng cần thiết cho hoạt động bình thường của sinh vật nhưng được yêu cầu với số lượng nhỏ hơn. Các nguyên tố vi lượng này tham gia vào nhiều quá trình sinh học: Fe tham gia vận chuyển oxy, Co là nguyên tố tạo thành một phần của cobalamin hoặc vitamin B12, và Mo, Mn, Zn, hoặc Cu là các thành phần trong nhiều enzym [20].

Mặc khác, việc sử dụng lâu dài phân bón vô cơ, bón bùn thải, ô nhiễm từ bụi xây dựng và giao thông, chất thải công nghiệp và hệ thống tưới nước kém

ở các vùng đất nông nghiệp đã dẫn đến đất nông nghiệp ở nhiều nơi trên thế giới bị ô nhiễm từ nhẹ đến trung bình do nhiễm độc kim loại nặng, chẳng hạn như cadmium (Cd), copper (Cu), zinc (Zn), nikel (Ni), cobalt (Co), chromium (Cr), lead (Pb) và arsenic (As) [21-23]. Trong môi trường ô nhiễm, phản ứng chính của thực vật là tạo ra các loài oxy phản ứng khi tiếp xúc với kim loại nặng có nồng độ cao. Các kim loại khác nhau hoặc tạo ra các loại oxy phản ứng trực tiếp thông qua phản ứng Haber-Weiss hoặc sản xuất quá nhiều các loại oxy phản ứng và sự xuất hiện của stress oxy hóa có thể là hậu quả gián tiếp của độc tính kim loại nặng [24,25]. Các cơ chế gián tiếp bao gồm tương tác của chúng với hệ thống chống ôxy hóa, làm gián đoạn chuỗi vận chuyển điện tử hoặc làm rối loạn sự trao đổi chất của các nguyên tố thiết yếu. Một trong những tác động có hại nhất gây ra khi tiếp xúc với kim loại nặng trong thực vật là quá trình peroxy hóa lipid, có thể trực tiếp gây ra sự suy giảm màng sinh học. Malondialdehyde, một trong những sản phẩm phân hủy của các acid béo không bão hòa đa của màng, được coi là một chất chỉ thị đáng tin cậy về stress oxy hóa [26]. Các nguyên tố độc hại như vậy được coi là chất gây ô nhiễm đất do chúng xuất hiện phổ biến và tác động độc cấp tính và mãn tính của chúng đối với cây trồng.

Một nghiên cứu chỉ ra rằng ngô là loài thực vật dễ tích tụ chất ô nhiễm [**Error! Bookmark not defined.**], do đó môi trường ô nhiễm ảnh hưởng rất l ớn tới hàm lượng kim loại nặng trong ngô. Đã có rất nhiều nghiên cứu về phân tích kim loại nặng trong mẫu ngô trên thế giới nhưng trong nước còn hạn chế.

Năm 2019, Omolara và cộng sự đã tiến hành tổng hợp và đánh giá các nghiên cứu liên quan đến sự tích lũy kim loại nặng trong ngô (*Zea mays*) với 5 kim loại chính gồm Cd, Cr, Pb, Cu, và Zn. Kết quả cho thấy hàm lượng các kim loại dao động từ 0.05 – 2300, 7.1 - 240, 4.1 - 4273.8, 2.25 - 260 và 8.47 - 5500 mg kg^{-1} tương ứng với Cd, Cr, Pb, Cu, và Zn. Trong số các địa điểm được xem xét, nồng độ Cd và Cr cao nhất tại địa điểm khai thác tin (Sn). Đất tại bãi thải pin có nồng độ Pb cao nhất, trong khi đất tại bãi luyện Zn có nồng độ Zn cao nhất. Nồng độ Cu trong đất cao nhất được tìm thấy ở một khu vực mà việc tưới tiêu bằng nước thải đã được thực hiện trong một thời gian dài. Điều này cho thấy sự tích lũy sinh học kim loại nặng trong *Zea mays* tăng theo nồng độ kim loại trong đất, chịu ảnh hưởng bởi hoạt động công nghiệp xung quanh.[27]

Trước đó, Zhang và cộng sự đã sử dụng ICP-MS phân tích đồng thời 19 nguyên tố (Li, I, Co, Ni, Mo, Cs, B, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Ti, Cd, Sn, Tl, Pb và Cr. Độ thu hồi của các nguyên tố hầu hết trong khoảng 90 – 110 %. Mẫu hạt ngô Beijing đã phân tích chứa vết hầu hết các nguyên tố nhưng ít nguyên tố độc và được đánh giá là an toàn, không bị ô nhiễm.[28]

Trong khi đó, thí nghiệm khác tiến hành tại Quý Châu bởi Xu và đồng nghiệp sử dụng ICP-MS phân tích mercury (Hg), cadmium (Cd), arsenic (As), lead (Pb), chromium (Cr) và copper (Cu) trong 1036 mẫu ngô và gạo được thu thập từ 9 địa điểm khác nhau. Kết quả cho thấy nồng độ trung bình của Hg, Cd, As, Pb, Cr và Cu trong ngô và gạo là 0,01, 0,07, 0,06, 0,27, 0,56 và 1,86 mg / kg, thấp hơn nồng độ tối đa cho phép tương ứng (MAC) của 0,02; 0,20; 0,70; 0,20; 0,50 và 10,00 mg / kg trừ Pb và Cr.[29]

Tại Việt Nam, Nguyễn Thị Oanh và đồng nghiệp đã tiến hành phân tích Fe, Zn, Mg và Ca tự do trong bột ngô tím ở Yên Bái bằng máy phân tích quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Hàm lượng thu được tương ứng là 0,02; 0,018; 0,622 và 0,38 mg/g [30].

Mặc dù đã có những quy chuẩn giới hạn hàm lượng kim loại nặng trong ngô, rất ít nghiên cứu tiến hành phân tích kim loại nặng trong ngô được công bố rộng rãi, theo như tác giả đã tìm hiểu. Vì vậy, nghiên cứu phân tích kim loại nặng trong ngô nói chung và ngô được trồng tại Hà Nội nói riêng, là một nghiên cứu cần thiết.

1.2.ẢNH HƯỞNG CỦA KIM LOẠI NẶNG TỚI SỨC KHỎE CON NGƯỜI

1.2.1. Nguồn kim loại nặng

Kim loại nặng là thành phần tự nhiên của vỏ trái đất và là chất gây ô nhiễm môi trường khó phân hủy; chúng đi vào cơ thể qua thức ăn, không khí, nước và tích lũy sinh học trong một khoảng thời gian. Chúng có thể được thải ra môi trường bởi cả hoạt động của tự nhiên và của con người. Các nguồn ô nhiễm kim loại nặng do con người gây ra bao gồm các hoạt động nông nghiệp, chẳng hạn như sử dụng thuốc trừ sâu và diệt cỏ, nước tưới bị ô nhiễm, chất thải đô thị được sử dụng để bón phân, và thậm chí cả phân khoáng có chứa dấu vết của kim loại nặng. Các nguồn kim loại nặng khác do con người tạo ra bao gồm xử lý chất thải trực tiếp trên đất nông nghiệp, hoạt động khai thác, sử dụng lead làm chất chống cháy trong xăng dầu, khí thải giao thông, hút thuốc lá, luyện

kim và nấu chảy, xả nước thải và vật liệu xây dựng, chẳng hạn như sơn . Bầu khí quyển có thể chứa các kim loại nặng thông qua sự phân hủy các vật liệu thải ứng dụng, dần dần giải phóng các kim loại nặng trong đó. [31]

Sự hấp thụ và tích lũy kim loại nặng trong các mô thực vật phụ thuộc vào nhiệt độ, độ ẩm, chất hữu cơ, độ pH và sự sẵn có của chất dinh dưỡng. Sự tích lũy kim loại nặng cũng phụ thuộc vào các loài thực vật, trong khi hiệu quả của thực vật trong việc hấp thụ kim loại được xác định bởi sự hấp thụ của thực vật hoặc các yếu tố chuyển từ đất sang cây của kim loại. Ví dụ, nồng độ lead cao trong đất có thể làm giảm năng suất đất, trong khi nồng độ lead rất thấp có thể ức chế một số quá trình quan trọng của thực vật, chẳng hạn như quang hợp, nguyên phân và hấp thụ nước, dẫn đến các triệu chứng nhiễm độc, như lá xanh đậm, héo lá già, tán lá còi cọc, và rễ ngắn màu nâu. Các kim loại nặng có khả năng độc hại, dẫn đến úa lá, cây phát triển yếu và năng suất thấp, và chúng thậm chí có thể đi kèm với việc giảm hấp thu chất dinh dưỡng, rối loạn chuyển hóa thực vật và giảm khả năng cố định nitơ phân tử ở cây họ đậu.[31]

1.2.2.Ảnh hưởng của một số kim loại nặng đến sức khỏe con người

Arsenic

Ngoài việc xuất hiện tự nhiên trong môi trường, arsenic có thể được giải phóng với số lượng lớn hơn thông qua hoạt động núi lửa, xói mòn đá, cháy rừng và hoạt động của con người. Arsenic không mùi, không vị. Arsenic vô cơ là một chất gây ung thư được biết đến và có thể gây ung thư da, phổi, gan và bàng quang. Nuốt phải hàm lượng rất cao có thể dẫn đến tử vong. Tiếp xúc ở mức độ thấp trong thời gian dài có thể gây sạm da và xuất hiện các “nốt sần” hoặc “mụn cóc” nhỏ trên lòng bàn tay, lòng bàn chân và thân mình. Giới hạn quy định: Cơ quan Bảo vệ Môi trường (EPA) - 0,01 phần triệu (ppm) trong nước uống. Cơ quan quản lý an toàn và sức khỏe nghề nghiệp (OSHA) - 10µg/ m^3 không khí tại nơi làm việc cho ca 8 giờ và 40 giờ làm việc tuần.[32]

Cadmium

Cadmium là một kim loại rất độc. Tất cả các loại đất và đá, bao gồm cả than đá và phân khoáng, đều có chứa một số cadmium. Nó được sử dụng nhiều trong mạ điện. Ảnh hưởng đến sức khỏe: cadmium và các hợp chất cadmium được biết đến là chất gây ung thư ở người. Những người hút thuốc tiếp xúc với mức cadmium cao hơn đáng kể so với những người không hút thuốc. Ăn ở mức độ quá cao sẽ kích thích dạ dày nghiêm trọng, dẫn đến nôn mửa và tiêu chảy.

Tiếp xúc lâu dài với nồng độ thấp hơn dẫn đến tích tụ trong thận và có thể mắc bệnh thận, tổn thương phổi và xương dễ gãy Giới hạn quy định : EPA - 5 phần tỷ (ppb) hoặc 0,005 phần triệu (ppm) cadmium khi uống nước . Cơ quan Quản lý Thực phẩm và Dược phẩm (FDA) - nồng độ trong nước uống đóng chai không được vượt quá 0,005ppm (5 ppb). OSHA - trung bình 5 microgam trên mét khối không khí tại nơi làm việc cho một ngày làm việc 8 giờ, tuần làm việc 40 giờ.

Lead

Do các hoạt động của con người, chẳng hạn như đốt nhiên liệu hóa thạch, khai thác mỏ và sản xuất , lead và các hợp chất của lead có thể được tìm thấy ở mọi nơi trong môi trường của chúng ta. Ảnh hưởng đến sức khỏe: EPA đã xác định rằng lead là một chất có thể gây ung thư ở người. Lead có thể ảnh hưởng đến mọi cơ quan và hệ thống trong cơ thể. Tiếp xúc với hàm lượng lead cao có thể gây tổn thương nghiêm trọng đến não và thận và cuối cùng gây tử vong. Ở phụ nữ có thai, nếu tiếp xúc với lead ở mức độ cao có thể gây sẩy thai. Giới hạn quy định: EPA - 15 phần tỷ (ppb) trong nước uống; 0,15 microgam trên mét khối trong không khí.

Mercury

Mercury kết hợp với các nguyên tố khác để tạo thành các hợp chất mercury vô cơ và hữu cơ. Ảnh hưởng đến sức khỏe: EPA đã xác định rằng mercury clorua và metyl mercury là những chất có thể gây ung thư ở người. Hệ thần kinh rất nhạy cảm với tất cả các dạng mercury, tiếp xúc với nồng độ cao có thể gây tổn thương vĩnh viễn não, thận và thai nhi đang phát triển. Ảnh hưởng đến hoạt động của não có thể dẫn đến khó chịu, nhút nhát, run, thay đổi thị lực hoặc thính giác và các vấn đề về trí nhớ. Giới hạn quy định: EPA - 2 phần tỷ phần (ppb) trong nước uống. FDA - 1 phần metyl mercury trong một triệu phần (ppm) thủy sản. OSHA - 0,1 miligam mercury hữu cơ trên mét khối không khí tại nơi làm việc và 0,05 miligam trên mét khối hơi mercury kim loại trong ca làm việc 8 giờ và 40 giờ trong tuần làm việc.

1.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG KIM LOẠI TRONG THỰC PHẨM

Kim loại nặng không chỉ gây ra mối đe dọa cao đối với các hệ sinh thái sinh học và tự nhiên mà còn ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Việc phát hiện

hiệu quả và chính xác các kim loại nặng ẩn trong thực phẩm là cần thiết để đánh giá và ngăn ngừa ô nhiễm kim loại nặng, đồng thời là một chất đánh dấu mạnh mẽ để theo dõi tác động của các hoạt động của con người. Trong những thập kỷ gần đây, các công nghệ phát hiện kim loại nặng cũng cho thấy xu hướng phát hiện nhanh chóng tự động, thông minh, toàn diện và chính xác, trong đó các phương pháp phát hiện được sử dụng rộng rãi nhất bao gồm Plasma cao tần cảm ứng ghép nối khối phổ/ phổ phát xạ nguyên tử (ICP-MS / AES), phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), phổ huỳnh quang nguyên tử (AFS), quang phổ phát xạ Laser (LIBS), v.v. Nguyên lý hoạt động cơ bản của các phương pháp phân tích trên sẽ được trình bày trong mục này.

1.3.1.Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)

Hấp thụ nguyên tử (AA) liên quan đến sự tác động của ánh sáng có bước sóng cụ thể lên các nguyên tử ở thể khí [**Error! Bookmark not defined.**]. Điều n ày làm cho một điện tử hóa trị trong nguyên tử được nâng lên từ mức năng lượng thấp hơn lên mức năng lượng cao hơn (gọi là sự chuyển đổi điện tử). Khi năng lượng của photon trùng với sự chênh lệch năng lượng giữa mức năng lượng thấp hơn và cao hơn của nguyên tử, thì hiện tượng hấp thụ sẽ xảy ra. Cường độ của sự chuyển đổi này liên quan đến nồng độ ban đầu của các nguyên tử ở trạng thái cơ bản.

Một hệ thống AA cơ bản bao gồm sáu phần cơ bản: nguồn sáng, bộ phun, hệ thống bơm mẫu, thiết bị chọn bước sóng, hệ thống phát hiện và hệ thống đọc. Tất cả các thành phần được kết hợp trong một thiết bị để bàn hoàn chỉnh và được kết nối với máy tính để điều khiển, chuẩn bị mẫu, xử lý dữ liệu và in ra. Có rất nhiều thiết bị đo lường thương mại có sẵn, từ một AAS ngọn lửa nhỏ gọn nhỏ cho đến hệ thống AAS đa kim loại ngọn lửa / lò nung với tính năng lấy mẫu tự động và trạm dữ liệu.

Cách nguyên tử hóa duy nhất được sử dụng rộng rãi và được chấp nhận trong AAS là ngọn lửa và lò than chì.

Trong AAS ngọn lửa, mẫu thường được đưa vào ngọn lửa dưới dạng sương hoặc sol khí mịn. Ngọn lửa bao gồm chất oxy hóa và nhiên liệu. Ngọn lửa được sử dụng rộng rãi nhất trong AAS là không khí - acethylene (không khí là chất oxi hóa và acethylene là nhiên liệu) và nitrous oxide – acethylene (nitrous oxide là chất oxi hóa và acethylene là nhiên liệu). Những ngọn lửa này

được gọi là ngọn lửa đốt cháy. Các ngọn lửa khác, được gọi là ngọn lửa khuếch tán, đã được đề xuất nhưng không được sử dụng rộng rãi. Mục tiêu chính của ngọn lửa là phân ly các phân tử thành nguyên tử. Không khí - acethylene (2500 K) thực hiện điều này dễ dàng và hiệu quả đối với khoảng 40 đến 50 kim loại trong bảng tuần hoàn. 10 đến 20 kim loại khác trong bảng tuần hoàn cần ngọn lửa nitrous oxide - acethylene nóng hơn (3200 K). Một ngọn lửa dài và mỏng là cần thiết trong AAS để có độ nhạy tối đa.

Tế bào nguyên tử lò graphit hoặc thiết bị phun điện nhiệt (ETA) cho AAS đã được phát triển thương mại vào cuối những năm 1960. Ưu điểm chính của nó so với máy phun lửa là cải thiện độ nhạy, điển hình là 10 đến 100 lần; khả năng sử dụng lấy mẫu vi điện tử (2 - 200 µL) và chất rắn siêu nhỏ (vài miligam); và tiền xử lý mẫu tại chỗ. Tuy nhiên, các ETA dễ bị nhiễu, đặc biệt là từ các halogenua kiềm và kiềm thổ, và yêu cầu một hệ thống phức tạp hơn (đắt hơn).

1.3.2.Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử (Atomic emission spectrometry- AES)

Phép đo phổ phát xạ nguyên tử (AES) liên quan đến sự tác động của một nguồn năng lượng bên ngoài vào các nguyên tử ở trạng thái cơ bản. Bức xạ từ các nguyên tử này là những gì được quan sát thấy trong AES.[33] Cường độ phát xạ nguyên tử phụ thuộc vào nhiệt độ và bước sóng. Do đó, nhiệt độ cao hơn ở bước sóng dài hơn sẽ cho tín hiệu phát xạ nguyên tử cường độ cao nhất. Biểu đồ của cường độ phát xạ so với nồng độ mẫu sẽ là tuyến tính.

Các thành phần chính của máy AES tương tự như của AAS, mặc dù để có hiệu suất tối ưu, các thành phần là khác nhau. Nguồn kích thích và nguồn nguyên tử giống nhau, thường là plasma.

Nhiệt độ cao hơn của plasma sẽ dẫn đến quang phổ phong phú hơn với nhiều vạch hơn. Để tách các vạch này và ngăn chặn hoặc giảm thiểu sự giao thoa quang phổ, cần phải có một bộ đơn sắc có độ phân giải cao.

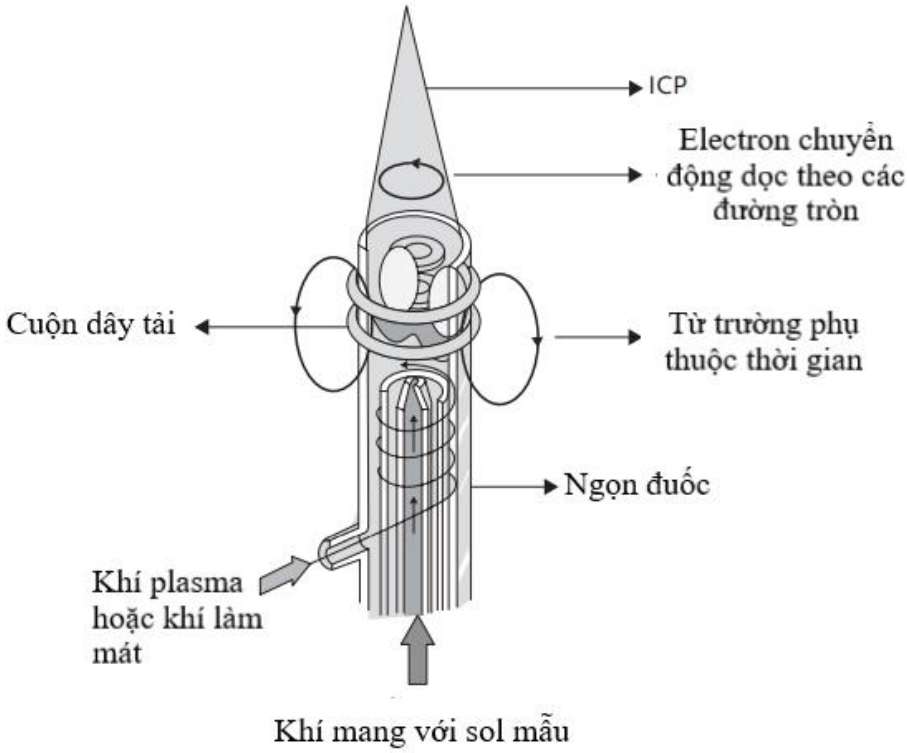
Sự phát triển của plasma cao tần (ICP) như một nguồn kích thích cho phép đo phổ phát xạ nguyên tử phân tích đã là một tiến bộ lớn trong quang phổ nguyên tử. Nhiệt độ cao hơn của nó đã làm cho ICP trở thành sự lựa chọn cho nghiên cứu của nhiều nhà quang phổ nguyên tử.

Sự cải thiện đáng kể và bổ sung lại nguồn plasma AES đã diễn ra trong thập kỷ qua. Các giới hạn phát hiện được cải thiện đã đạt được bằng cách xoay plasma 90 độ và bằng sự phát triển của ICP thu nhỏ. Nỗ lực đáng kể đã được thực hiện trong lĩnh vực bơm mẫu. Phần mềm được cải tiến đã đẩy ICP - AES thành một kỹ thuật được thiết lập tốt và được sử dụng thường xuyên, đặc biệt là đối với AES đa kim loại.

1.3.3.Phương pháp plasma cao tần cảm ứng (ICP)

Plasma cao tần cảm ứng (ICP) là một nguồn ion plasma. Plasma được định nghĩa là một hỗn hợp khí ở nhiệt độ cao, chứa các ion và electron ngoài các hạt trung tính. Sự hiện diện của các hạt tích điện này cho phép truyền năng lượng vào plasma thông qua cảm ứng.[34]

ICP được tạo ra ở phần cuối của mỏ hàn thạch anh, bao gồm ba ống đồng tâm, đầu trên cùng của ống này được bao quanh bởi một cuộn dây tải làm mát bằng nước hoặc khí [34]. Bằng cách gửi dòng điện tần số vô tuyến (~27.12, hoặc ~40.68 MHz) qua cuộn dây này, một từ trường phụ thuộc thời gian, thay đổi theo cùng tần số, sẽ được hình thành. Từ trường thay đổi này tăng tốc các electron có trong plasma và buộc chúng chuyển động theo các đường tròn [34]. Theo dòng chảy xuôi dòng liên tục của Ar (hoặc khí mang khác), các electron chuyển động theo hình xoắn ốc. Do động năng cao mà các electron đạt được khi gia tốc này, khi va chạm với các nguyên tử khí mang có thể dẫn đến sự ion hóa (tác động của electron): $Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$. Kết quả là plasma được duy trì miễn là Ar được cung cấp (thường là ở 15–20 L phút $^{-1}$) và dòng r.f. qua cuộn tải được duy trì. Tuy nhiên, ban đầu, khí Ar là trung tính, vì vậy cần phải có "hạt electron" để bắt đầu quá trình tạo plasma. Việc tạo ra các mầm electron được thực hiện nhờ tia lửa điện cao thế, được tạo ra bởi máy phát điện Tesla.



Hình 1.6. Ngọn đuốc và ICP. [34]

Các sol khí mẫu được đưa vào ICP, sau đó bị chia nhỏ thành các nguyên tử cấu thành, bị ion hóa thông qua tác động của điện tử và sự truyền năng lượng từ nguyên tử Ar bị kích thích, tạo thành ion M^+. Các ion được hướng di chuyển đến detector để tiến hành xác định.

Ngày nay, ICP đã được cải tiến bằng cách ghép nối với các thiết bị khác như MS, OES/AES… đóng vai trò detector có khả năng phân tích đa nguyên tố ở hàm lượng rất thấp.

1.3.4.So sánh các phương pháp phân tích kim loại

Việc lựa chọn phương pháp phát hiện kim loại nặng thích hợp là chìa khóa để tìm ra tình hình ô nhiễm kim loại nặng. Các ưu điểm và nhược điểm của ICP-MS / AES, AAS, AFS và LIBS được tóm tắt, như thể hiện trong Bảng 1.1. Nhìn chung, ICP-AES và ICP-MS là các phương pháp phân tích lý tưởng và là phương tiện phân tích thông thường mà các phòng thí nghiệm nên cài đặt. Cả hai phương pháp đều có giới hạn phát hiện tốt hơn, dải tuyến tính rộng và có thể được sử dụng để xác định đồng thời nhiều phần tử. Tuy nhiên, nhiễu phổ của ICP-MS nhỏ hơn ICP-AES và đồng vị cũng có thể được phân tích. Nếu phòng thí nghiệm chọn ICP-AES thay vì ICP-MS, thì phòng thí nghiệm phải được trang bị AAS. Cấu hình này có thể đáp ứng nhu cầu của các phòng thí

nghiệm chung để phân tích thành phần sơ cấp, thứ cấp và thành phần vết. Tuy nhiên, cần dựa vào các dụng cụ, thiết bị lớn, đắt tiền, chỉ thích hợp cho việc thử nghiệm trong phòng thí nghiệm, vận hành phức tạp, thuốc thử sử dụng dễ gây ô nhiễm môi trường. Sự ra đời của LIBS có thể giúp phát hiện nhanh chóng và giám sát thời gian thực. Tuy nhiên, nó cần được cải thiện hơn nữa trong việc giảm nhiễu, cải thiện độ ổn định, độ chính xác và độ nhạy của phổ, và thích ứng với việc phát hiện trong các điều kiện khác nhau. Theo nồng độ của các nguyên tố cần đo trong dung dịch phân tích, nếu 1 ~ 3 nguyên tố được đo trong mỗi mẫu thì nồng độ nguyên tố nhỏ hơn hoặc thấp hơn mức ppb, và nếu yêu cầu của các nguyên tố cần đo có thể đáp ứng, AAS là một trong những phương pháp phù hợp nhất. Nếu có 5 ~ 20 phần tử trong mỗi mẫu và nồng độ là từ ppm đến ppb, ICP-AES là phương pháp phù hợp nhất. Nếu mỗi mẫu cần đo nhiều hơn 4 phần tử theo ppb và số lượng mẫu khá lớn thì ICP-MS là phù hợp hơn cả. AFS có lợi thế trong việc phát hiện các nguyên tố ứng dụng cụ thể. Tuy nhiên, do hiệu ứng dập tắt huỳnh quang rõ ràng và khả năng chống nhiễu ánh sáng tán xạ yếu, nên phạm vi ứng dụng của nó không đủ rộng. Các phương pháp này có những ưu điểm và nhược điểm riêng, và các phương pháp phòng thí nghiệm truyền thống có thể được kết hợp với các công nghệ để đạt được những ưu điểm bổ sung. Lựa chọn phương pháp phát hiện phù hợp, theo nhu cầu thực tế để có thể thu được kết quả dò tốt nhất. Dựa vào những ưu nhược điểm của các phương pháp phân tích khác nhau, ICP-MS là lựa chọn tốt cho phân tích đa kim loại nặng trên hàng loạt mẫu. Do đó, phương pháp phân tích kim loại nặng trong nghiên cứu này là ICP-MS.

Bảng 1.1. So sánh năm loại kỹ thuật phân tích kim loại nặng

	ICP-MS	ICP-AES	AAS	AFS	LIBS
Giới hạn phát hiện	10^{-15} ~ 10^{-12}	10^{-9}	10^{-12} ~ 10^{-9}	10^{-9}	10^{-12} ~ 10^{-6}
Khoảng tuyến tính	8~9	4~6	2~3	3~5	2~5
Độ lệch chuẩn /%	0.5~3	0.3~2	1~5	1~5	5~10
Độ nhạy phát hiện	Cao	Thấp	Cao	Cao	Thấp
Số nguyên tố có thể phân tích	>80	>70	>30/70	>11	>70
Phân tích đồng vị	Có	Không	Có	Không	Không
Phân tích nguyên tố đồng thời	Đa	Đa	Đơn	Đa	Đa
Thời gian phân tích	Tất cả nguyên tố 2~6 phút/ mẫu	5~30 nguyên tố/ phút/ mẫu	3~4 phút/mẫu	6~10 phút/mẫu	Vài giây/mẫu
Chi phí hoạt động	Cao	Trên trung bình	Trung bình	Trung bình	Thấp
Ưu điểm	Ít nhiễu phổ hơn ICP-AES; Dải tuyến tính rộng; Độ nhạy cao;	Phân tích đồng thời đa nguyên tố; Về tự động hóa, nó là phát triển nhất;	Tính chọn lọc tốt; Khả năng chống nhiễu mạnh mẽ; Hoạt động thuận tiện và nhanh chóng;	Đường phát xạ đơn giản; Độ nhạy cao hơn AAS; Can thiệp ít hơn	Có thể được áp dụng trực tiếp cho bất kỳ giai đoạn mẫu nào; Yêu cầu chuẩn bị mẫu tối thiểu;

	Nó có thể được sử dụng để phân tích đồng thời nhiều nguyên tố và xác định các đồng vị	Độ lệch chuẩn tương đối thấp	Phạm vi phân tích đa dạng		Không phá hủy mẫu; Vận hành nhanh, dễ; Giá thấp
Nhược điểm	Giá cao; Các mẫu thường cần được chuyển hóa trước thành dung dịch; Giới hạn phát hiện trên thực tế có thể kém hơn gấp 50 lần do khả năng chịu mặn kém; Một số nguyên tố nhẹ (ví dụ: S, Ca, Fe, K, Se) có nhiễu nghiêm trọng trong ICP-MS	Thiết bị và chi phí vận hành cao hơn; Các mẫu thường cần được chuyển đổi trước thành dung dịch; Máy phun sương khí nén đa năng có hiệu suất phun sương thấp; Lượng argon tiêu thụ khí làm việc lớn	Phân tích đa nguyên tố cần thay đổi nguồn đèn; Không có khả năng phát hiện các phần tử có đường cộng hưởng nằm trong vùng UV chân không; Phạm vi các đường chuẩn hẹp; Các vấn đề về giao thoa phát sinh do sự phức tạp của một số ma trận mẫu không dễ giải quyết	Hiệu ứng bùng nổ huỳnh quang đáng kể; Khả năng chống giao thoa ánh sáng tán xạ yếu	Phổ không ổn định; Giới hạn phát hiện cao; Không đủ độ chính xác; Hiệu ứng ma trận lớn; Sự tán xạ của tia laze dễ dàng can thiệp vào việc phát hiện các mẫu

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

2.1.ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

2.1.1.Đối tượng

Các mẫu ngô lai (LVN10, CP888 và CP999) được kế thừa từ đề tài "Phát triển phương pháp profiling cho một số đối tượng thực phẩm từ thực vật Việt Nam". thu thập trên địa bàn Hà Nội.

Các mẫu được hái trực tiếp trên cây. Thời điểm lấy mẫu là vào khoảng thời gian gần thu hoạch vào khoảng gần cuối mùa vụ (tháng 5-6). Tại mỗi ruộng, mẫu được lấy ở 5 điểm gồm: 4 điểm ở 4 góc và 1 điểm ở giữa ruộng. Các mẫu sau đó được cho chung vào một túi đựng mẫu bằng nilon có khóa zip lock. Các mẫu được bảo quản ở điều kiện nhiệt độ thường và đưa về phòng thí nghiệm trong cùng ngày lấy mẫu và lưu giữ trong tủ lạnh. Tọa độ lấy mẫu là điểm đo ghi lại vị trí GPS tại điểm giữa của vườn. Các thông tin về mẫu được ghi lại trong biên bản lấy mẫu như trong Bảng 2.1 dưới đây. Mẫu được mã hóa theo công thức mô tả dưới đây:

AA-BB-CC-DD-STT

Trong đó:

AA: là viết tắt của đối tượng nghiên cứu. Ví dụ như: N10: Ngô LVN10

BB: là viết tắt của tỉnh lấy mẫu. Ví dụ như: HN: Hà Nội; TB: Thái Bình

CC: là viết tắt của huyện lấy mẫu. Ví dụ như: MD: Mỹ Đức; PX: Phú Xuyên

DD: là viết tắt của xã lấy mẫu. Ví dụ như: MT: Mỹ Thành; TL: Tuy Lai

STT: là số thứ tự của mẫu lấy trong vị trí của xã. Là các số như: 01; 02; 03…

Trong nghiên cứu này, đối với mẫu ngô, đã tiến hành khảo sát và lấy mẫu tại 15 điểm và lấy được 45 mẫu ngô.

Các mẫu ngô sau khi lấy được tách hạt, sấy khô ở 50°C, sau đó đem đi nghiền mịn, bảo quản trong túi zip ở 4°C trước khi đo.

Bảng 2.1. Thông tin và vị trí lấy mẫu

STT	Tên mẫu	Mã hóa	Thông tin, vị trí lấy mẫu
1	LVN10	N10HNBVDQ	Ba Vì
2	CP888	CP8HNBVDQ	Ba Vì

3	CP999	CP9HNBVDQ	Ba Vì
4	LVN10	N10HNBVTD	Ba Vì
5	CP888	CP8HNBVTD	Ba Vì
6	CP999	CP9HNBVTD	Ba Vì
7	LVN10	N10HNBVDT	Ba Vì
8	CP888	CP8HNBVDT	Ba Vì
9	CP999	CP9HNBVDT	Ba Vì
10	LVN10	N10HNPTVX	Phúc Thọ
11	CP888	CP8HNPTVX	Phúc Thọ
12	CP999	CP9HNPTVX	Phúc Thọ
13	LVN10	N10HNPTVN	Phúc Thọ
14	CP888	CP8HNPTVN	Phúc Thọ
15	CP999	CP9HNPTVN	Phúc Thọ
16	LVN10	N10HNPTPH	Phúc Thọ
17	CP888	CP8HNPTPH	Phúc Thọ
18	CP999	CP9HNPTPH	Phúc Thọ
19	LVN10	N10HNMDMT	Mỹ Đức
20	CP888	CP8HNMDMT	Mỹ Đức
21	CP999	CP9HNMDMT	Mỹ Đức
22	LVN10	N10HNMDLT	Mỹ Đức
23	CP888	CP8HNMDLT	Mỹ Đức
24	CP999	CP9HNMDLT	Mỹ Đức
25	LVN10	N10HNMDTL	Mỹ Đức
26	CP888	CP8HNMDTL	Mỹ Đức
27	CP999	CP9HNMDTL	Mỹ Đức
28	LVN10	N10HNUHPT	Ứng Hòa
29	CP888	CP8HNUHPT	Ứng Hòa
30	CP999	CP9HNUHPT	Ứng Hòa
31	LVN10	N10HNUHLB	Ứng Hòa
32	CP888	CP8HNUHLB	Ứng Hòa
33	CP999	CP9HNUHLB	Ứng Hòa
34	LVN10	N10HNUHDV	Ứng Hòa
35	CP888	CP8HNUHDV	Ứng Hòa

36	CP999	CP9HNUHDV	Ứng Hòa
37	LVN10	N10HNDPTA	Đan Phượng
38	CP888	CP8HNDPTA	Đan Phượng
39	CP999	CP9HNDPTA	Đan Phượng
40	LVN10	N10HNDPHH	Đan Phượng
41	CP888	CP8HNDPHH	Đan Phượng
42	CP999	CP9HNDPHH	Đan Phượng
43	LVN10	N10HNDPTM	Đan Phượng
44	CP888	CP8HNDPTM	Đan Phượng
45	CP999	CP9HNDPTM	Đan Phượng

Các giống ngô được thu thập các tổ hợp mẫu theo tiêu chuẩn TCVN 9016:2011, với một tổ hợp mẫu cho một giống tại mỗi xã. Tổng thu thập 45 tổ hợp mẫu (mỗi giống 15 tổ hợp).

2.1.2.Phương pháp tiến hành thu thập mẫu

Quy trình thu thập mẫu ảnh hưởng lớn và trực tiếp đến chất lượng của quá trình phân tích mẫu sau này. Chính vì vậy, công tác lấy mẫu phải được thực hiện theo quy định và tuân theo quy trình. Dưới đây là những điều cơ bản của quy trình lấy mẫu thực vật để nghiên cứu.

Mỗi mẫu chỉ được lấy tại 1 ruộng (đất trồng trọt có đắp 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.

Về cơ bản, các bước lấy mẫu chỉ bao gồm bẻ ngô và đóng gói, tuy nhiên cần tuân thủ các chú ý quan trọng như lấy ngô vào thời kì thu hoạch, lấy đầy đủ các bộ phận của bắp.

2.1.3. Phương pháp bảo quản và vận chuyển mẫu

Dụng cụ thu thập mẫu (túi zip) được làm sạch tối đa trước khi dùng để đựng mẫu. Điều này làm nâng cao chất lượng kết quả phân tích mẫu. Các mẫu khi đóng gói phải ghi rõ: tình trạng mẫu, ký hiệu mẫu, địa điểm lấy mẫu, thời gian lấy mẫu,…

2.2.HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ

2.2.1.Hóa chất, chất chuẩn

Các hóa chất được sử dụng có độ tinh khiết cao dành cho phân tích. Nước cất đề ion (độ dẫn 18.2 mΩ) được dùng trong suốt nghiên cứu.

- Acid Nitric đặc, HNO_3, (d=1,41), Merck
- Acid Nitric , 1%: Thêm 15,4 mL HNO_3 đặc định mức tới 1000 mL.
- Acid Nitric , 2%: Thêm 30,8 mL HNO_3 đặc định mức tới 1000 mL
- H_2O_2 30%, Merck
- Dung dịch nội chuẩn: 10 ppm (Bi, Ge, In, Sc, Tb, Y và Li trong 5% HNO_3).
- Dung dịch chuẩn đa nguyên tố 100mg/l (CPA chem): Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Cs, Co, Cr, Cu, Fe, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Nb, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, U, Zn trong HNO_3 5%.
- Chuẩn đơn Hg 100 ppm (inorganic).
- Dung dịch tune máy: 10 mg/mL Li, Co, In, TL trong 5% HNO_3.
- Chuẩn đơn: Au nồng độ 1000 ppm, (inorganic).

2.2.2.Thiết bị và dụng cụ

a/ Thiết bị

- Tủ sấy
- Lò vi sóng Mars 6 (CEM, NC, USA)
- Máy ICP-MS (Agilent Technologies, Tokyo, Nhật Bản)
- Khí Argon độ tinh khiết 99,99%
- Khí Heli độ tinh khiết 99,999%
- Cân phân tích 4 số.
- Máy nghiền

b/ Dụng cụ

Các dụng cụ cơ bản trong phòng thí nghiệm bao gồm: pipet đơn kênh; bình định mức, ống teflon, túi zipper polyethylene, pipet thủy tinh, cốc thủy tinh, quả bóp, bình tia nước cất…

Hình 2.1. Thiết bị ICP-MS 7900

2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.3.1.Phương pháp phá mẫu bằng vi sóng

Phương pháp xử lý mẫu được kế thừa từ đề tài "Phát triển phương pháp profiling cho một số đối tượng thực phẩm từ thực vật Việt Nam". Khoảng 0,2 gam mẫu bột ngô được cân cân chính xác đến 0,1 mg vào ống teflon, 4 mL acid HNO_3 đặc và 1 mL H_2O_2 được thêm lần lượt vào ống đựng mẫu. Mẫu được để qua đêm, sau đó tiến hành phân hủy bằng lò vi sóng với chương trình nhiệt 190^0C trong 20 phút. Tiến hành lọc mẫu vào bình định mức 25 mL, sau đó định mức bằng nước đề ion đến vạch.

2.3.2. Phương pháp phân tích kim loại nặng

Dựa vào Bảng 1.1, trong số 5 phương pháp phân tích kim loại nặng phổ biến (ICP-MS, ICP-AES, AAS, AFS và LIBS) thì phương pháp ICP-MS được lựa chọn sử dụng vì là phương pháp phù hợp nhất với nghiên cứu phân tích đa kim loại nặng trong ngô và điều kiện sẵn có tại phòng thí nghiệm nơi triển khai nghiên cứu. Để xây dựng điều kiện phân tích kim loại, lựa chọn thông số tối ưu trên thiết bị ICP-MS được tiến hành bao gồm:

- Lựa chọn số khối chuẩn hóa: lựa chọn số khối của đồng vị phổ biến nhất và ít bị ảnh hưởng bởi trùng khối.
- Khảo sát công suất cao tần: thay đổi công suất cao tần từ 1300-1700W và giữ nguyên các thông số còn lại, lựa chọn công suất có tín hiệu đo cao nhất.
- Khảo sát độ sâu mẫu: thay đổi độ sâu mẫu từ 3-7mm, cố định công suất cao tần đã tối ưu ở thí nghiệm trước và giữ nguyên các thông số còn lại, lựa chọn độ sâu mẫu mà tại đó cường độ tín hiệu đo được là lớn nhất.
- Tối ưu lưu lượng khí mang: thay đổi lưu lượng khí mang từ 0,8 – 1,2 L/phút, cố định các thông số đã tối ưu ở thí nghiệm trước, giữ nguyên các thông số còn lại, lựa chọn lưu lượng khí mang mà tại đó cường độ tín hiệu đo được là lớn nhất.

Từ các giá trị số khối chuẩn hóa, công suất cao tần, độ sâu mẫu và lưu lượng khí mang đã được tối ưu, xây dựng bảng thông số tối ưu làm cơ sở tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

2.3.3.Xây dựng đường chuẩn cho các nguyên tố kim loại

Đường chuẩn của các kim loại nặng bao gồm V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Sb, Pb, Cs, Hg, Tl, Bi và U được xây dựng bằng cách pha loãng dung dịch chuẩn gốc bằng HNO_3 2%.

2.3.4.Thẩm định phương pháp phân tích (LOD, LOQ, độ đúng, độ thu hồi)

2.3.4.1. Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ):

Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp phân tích được tính toán dựa vào độ dốc của đường chuẩn và độ lệch chuẩn của tín hiệu đo:

$$\mathrm{LOD} = \frac{3{,}3 \times \mathrm{SD}}{\mathrm{a}}$$

Trong đó:

SD: Độ lệch chuẩn của tín hiệu

a: Độ dốc của đường chuẩn

Giá trị SD được tính dựa trên độ lệch chuẩn của mẫu trắng: tiến hành phân tích mẫu trắng 10 lần và tính SD tương ứng. Giá trị a được tính từ đường chuẩn đã lập.

Giới hạn định lượng được tính tương tự LOD nhưng theo công thức sau:

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times \text{SD}}{\text{a}}$$

2.3.4.2. Hiệu suất thu hồi và độ chính xác của phương pháp

Độ thu hồi là giá trị dùng để đánh giá độ chính xác của phương pháp phân tích, được tính toán bằng cách so sánh hàm lượng mỗi kim loại có trong các mẫu thêm chuẩn/ chiết xuất và mẫu chiết/ thêm chuẩn.

$$\boldsymbol{R}\ (\%) = \frac{\boldsymbol{S_{TC}}}{\boldsymbol{S_C}} \times \mathbf{100}$$

Trong đó:

S_{TC} và S_C lần lượt là diện tích píc của chất cần phân tích trong mẫu trắng thêm chuẩn/ chiết và trong mẫu chiết/ thêm chuẩn.

Độ chính xác của phương pháp được biểu thị bằng độ lặp lại hay độ lệch chuẩn tương đối (RSD%) của việc xác định hiệu suất thu hồi ở mức nồng độ giới hạn phát hiện. Mỗi nồng độ phân tích ít nhất 6 lần, độ lệch chuẩn SD và độ lệch chuẩn tương đối RSD được tính theo các công thức sau:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\text{RSD}\ (\%) = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100$$

Trong đó:

SD: độ lệch chuẩn

n: số thí nghiệm

x_i: Giá trị tính được của lần thử nghiệm thứ "i"

x: Giá trị trung bình của các lần thử nghiệm

RSD (%): Độ lệch chuẩn tương đối

2.3.5.Xác định hàm lượng một số kim loại trong các mẫu ngô

Hàm lượng kim loại nặng trong các mẫu ngô sẽ được tính theo công thức sau:

$$C_{kim\ loại} = \frac{(C_{máy} - C_{mẫu\ trắng}) \times V}{m \times 1000}$$

Trong đó:

$C_{kim\ loại}$ là nồng độ kim loại nặng trong mẫu (mg/ kg)

$C_{máy}$ là nồng độ kim loại trong mẫu đo được trên máy (µg/L)

$C_{mẫu\ trắng}$ là nồng độ kim loại trong mẫu trắng(µg/L)

V là thể tích định mức (mL)

m là khối lượng mẫu phân tích (g)

2.3.6.Các phương pháp xử lý số liệu và thống kê

Phương pháp thống kê đa biến được sử dụng xử lý số liệu trên phần mềm STATISTICA.

CHƯƠNG 3.KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1.KẾT QUẢ XÂY DỰNG ĐIỀU KIỆN PHÂN TÍCH KIM LOẠI TRÊN HỆ THỐNG ICP-MS

Trước khi tiến hành các thử nghiệm trên mẫu, cần phải tối ưu hóa các điều kiện chuẩn trên thiết bị. Các điều kiện được tối ưu hóa đối với mỗi loại thiết bị rất khác nhau và phụ thuộc vào mỗi loại đối tượng chất nghiên cứu khác nhau. Trong nghiên cứu này, các thiết bị được sử dụng là các thiết bị có sẵn trong phòng thí nghiệm là ICP/MS.

3.1.1.Xác định các điều kiện tối ưu trên thiết bị ICP/MS

Thiết bị ICP/MS sử dụng khối phổ để xác định các nguyên tố, do đó ICP có thể phát hiện được rất nhiều nguyên tố. Trong nghiên cứu này chúng tôi lựa chọn 18 nguyên tố kim loại nặng phổ biến để tiến hành xây dựng các quy trình phân tích gồm: antimony, arsenic, bismuth, cadmium, cerium, chromium, cobalt, copper, iron, lead, manganese , mercury, nikel, silver, thallium, uranium, vanadium và kẽm.

3.1.1.1. Lựa chọn số khối chuẩn hóa

Để xác định chính xác hàm lượng các kim loại cần lựa chọn số khối của nguyên tố kim loại đó sao cho nguyên tố có số khối là đồng vị phổ biến nhất trong tự nhiên và ít bị ảnh hưởng bởi sự trùng khối nhất. Dựa trên yếu tố này, các số khối của kim loại nặng cần phân tích được lựa chọn theo Bảng 3.1.

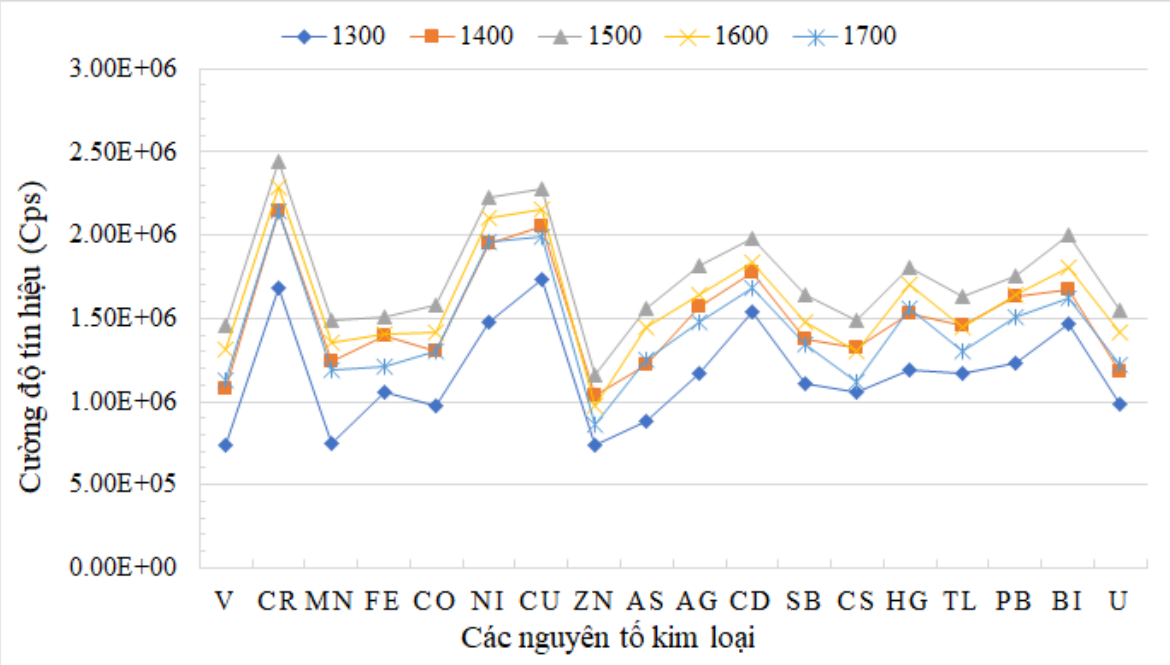
Bảng 3.1. Các số khối chuẩn hóa của 18 kim loại nặng

Kim loại	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**As**
Số khối	51	52	55	57	59	60	63	66	75
Kim loại	**Ag**	**Cd**	**Sb**	**Cs**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**U**
Số khối	107	111	121	133	202	205	208	209	238

3.1.1.2.Khảo sát công suất cao tần (Radio Frequency Power – RFP)

ICP-MS sử dụng plasma để bắn phá các nguyên tử hình thành các ion. Bản thân plasma được hình thành khi các hạt electron từ nguồn phát tia lửa điện, chẳng hạn như cuộn dây Tesla, khiến các nguyên tử argon bị ion hóa bên trong dòng khí của ngọn đuốc. Khi các ion này va chạm với các nguyên tử argon khác, chúng gây ra một dòng ion hóa tạo thành plasma. Năng lượng điện cao tần không đổi được cung cấp bởi máy phát cao tần sau đó duy trì plasma. Nó thực hiện điều này bằng cách gửi tín hiệu cao tần công suất cao qua một

cuộn dây tải quấn quanh đèn ICP. Do đó, công suất cao tần tỉ lệ thuận với nhiệt độ ngọn lửa plasma. Để tối ưu công suất cao tần cho phương pháp phân tích nhằm giữ nhiệt độ plasma không quá cao gây lãng phí năng lượng, đồng thời đảm bảo tín hiệu ghi nhận tốt nhất. Trong khảo sát này các thông số khác được đặt cố định gồm: tốc độ dòng khí mang là 1,0 L/phút; điện thế bộ phận hội tụ ion là 8V; độ sâu kim bơm mẫu là 5mm, giá trị RF được thay đổi từ 1300 – 1700 W, Các kết quả được trình bày trong Hình 3.1.



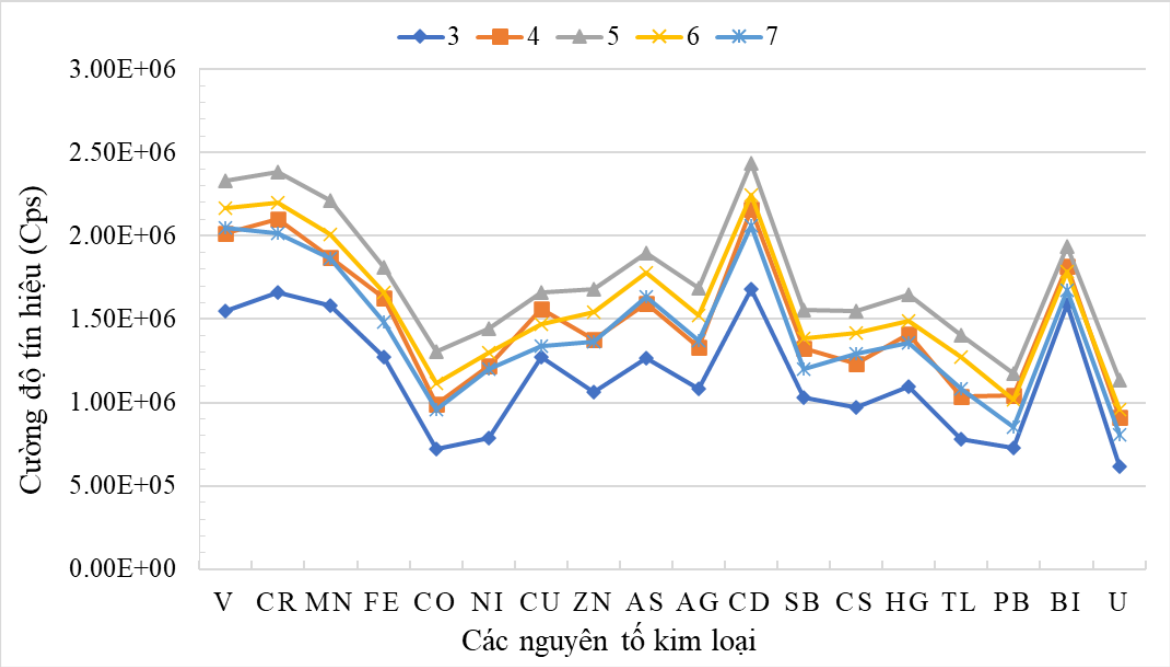
Hình 3.1. Ảnh hưởng của RF tới cường độ tín hiệu đo

Kết quả trong Hình 3.1 cho thấy các kết quả cho thấy khi tăng năng lượng cao tần thì cường độ tín hiệu khối phổ tăng lên và khi đạt đến điểm cực đại thì từ từ giảm xuống. Trong đó công suất RF là 1500W có cường độ tín hiệu của 18 kim loại khảo sát là cao nhất. *Do đó, công suất RF 1500W được chọn làm công suất tối ưu cho phương pháp đo.*

3.1.1.3.Độ sâu mẫu

Độ sâu mẫu (sampling depth) là một trong những thông số quan trọng cần khảo sát do có ảnh hưởng lớn tới cường độ tín hiệu ghi nhận được. Khoảng cách lấy mẫu quá ngắn, ít các hạt được ion hóa hơn do thời gian ion hóa ngắn. Ngược lại, khoảng cách lấy mẫu tăng, sẽ kéo dài thời gian khuếch tán và gây ra sự triệt tiêu tín hiệu. Do đó cần phải khảo sát khoảng cách tối ưu này đối với mỗi loại chất phân tích khác nhau. Để xác định khoảng cách lấy mẫu tối ưu, độ sâu mẫu được thay đổi từ 3 – 7 mm và đánh giá cường độ tín hiệu đo được. Trong khảo sát này cố định các thông số tốc độ dòng khí Argon là 1,0 L/phút;

năng lượng cao tần là 1500 W; điện thế ở bộ phận hội tụ ion là 8 V. Hình 3.2 mô tả các kết quả khảo sát độ sâu kim bơm đối với mỗi nguyên tố khác nhau.

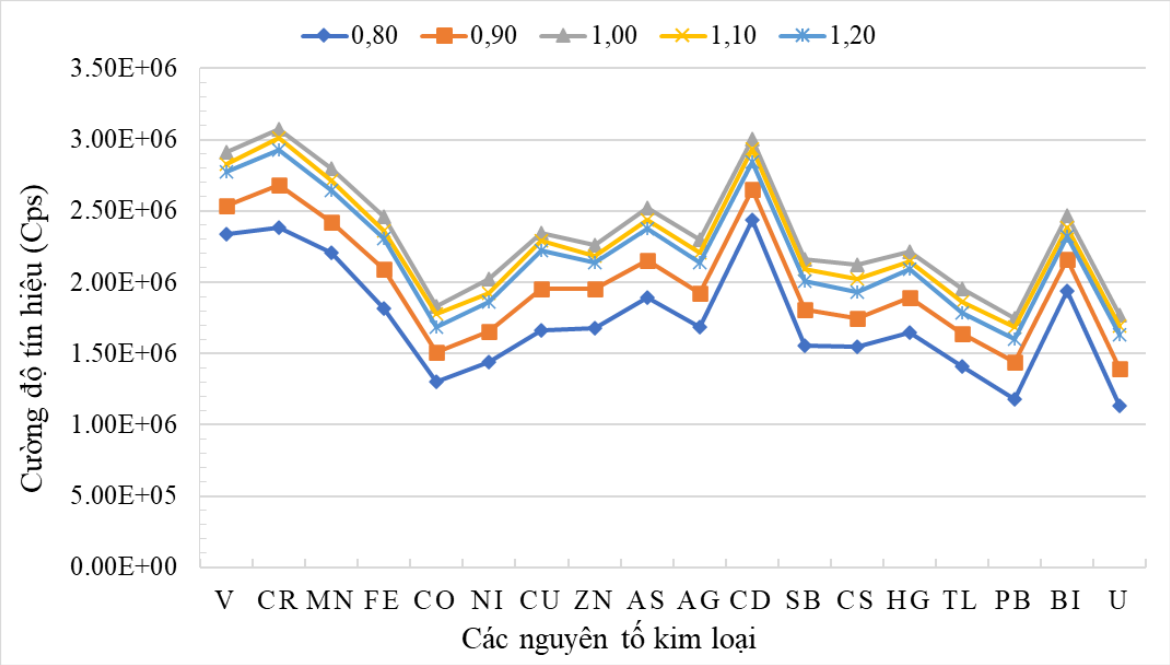


Hình 3.2. Ảnh hưởng của độ sâu mẫu tới cường độ tín hiệu đo

Các kết quả khảo sát cho thấy hầu hết các nguyên tố đều đạt độ nhạy lớn ở khoảng độ sâu mẫu trong khoảng từ 5-6 mm, các thử nghiệm sau lựa chọn độ sâu mẫu ở 5 mm. Khoảng cách tùy thuộc vào từng thiết bị khác nhau và từng chế độ cài đặt trên thiết bị khác nhau. Các kết quả trên cũng cho thấy độ nhạy của từng chất khác nhau lần lượt theo thứ tự là: U<Pb<Co < Tl<Ni<Cs<Sb<Hg<Cu<Zn<Ag<Fe<As<V<Bi<Mn<Cr<Cd.

3.1.1.4. Tối ưu lưu lượng khí mang

Trong phương pháp phân tích kim loại bằng ICP, lưu lạng khí mang là một trong những yếu tố quyết định đến độ nhạy của phép đo. Tốc độ dòng chảy khí chậm, lượng mẫu đưa vào vùng plasma ít làm giảm tín hiệu, ngược lại khi tốc độ dòng chảy khí cao, thời gian lưu trú của mẫu trong vùng plasma ngắn. Điều này dẫn đến tỷ lệ tín hiệu trên một đơn vị nồng độ tăng hoặc giảm, làm ảnh hưởng độ nhạy của phép phân tích. Tuy nhiên không phải khi tốc độ dòng khí mang và cường độ vạch phổ tỉ lệ thuận. Sự tăng hay giảm chỉ nằm trong một khoảng nhất định và còn tuỳ thuộc vào các thông số khác. Do đó, việc khảo sát tốc độ dòng khí mang Argon là rất cần thiết để tối ưu hóa điều kiện ICP/MS. Trong khảo sát này các thông số khác được đặt cố định gồm: năng lượng cao tần 1500 W; điện thế bộ phận hội tụ ion là 8V; độ sâu kim bơm mẫu là 5mm. Các kết quả được trình bày trong hình dưới đây Hình 3.3.



Hình 3.3. Ảnh hưởng của lưu lượng khí mang tới cường độ tín hiệu đo

Kết quả thay đổi lưu lượng khí mang từ 0,8 đến 1,2 L/phút được hiển thị trong Hình 3.3, các kết quả khảo sát cho thấy khi tốc độ dòng khí mang tăng lên thì cường độ tín hiệu đo của các kim loại nghiên cứu cũng tăng nhưng khi tốc độ dòng đạt đến 1,0 L/phút thì cường độ tín hiệu bắt đầu giảm, do đó lựa chọn tốc độ dòng khí mang tối ưu là 1,0 L/phút trong các nghiên cứu tiếp theo. Các kết quả cho thấy độ nhạy của từng chất là: U<Pb<Co<Tl<Ni<Sb<Cs<Zn <Ag<Hg<Cu<Fe<Bi<As<Mn<V<Cr<Cd.

Tổng hợp các thông số của thiết bị ICP/MS được trình bày trong bảng dưới đây.

Bảng 3.2. Điều kiện của thiết bị ICP/MS

Thông số	***Giá trị điều kiện tối ưu***
Công suất cao tần (RF Power)	1500 w
Độ sâu mẫu (Sample Depth)	6 mm
Khí tạo plasma	15 L/ph
Khí mang	1,0 L/ph
Khí phụ trợ	0,9 L/ph

Tốc độ bơm (Uptake)	0,4 rps
Thời gian (Uptake)	60s
Tốc độ bơm (Stable)	0,1 rps
Thời gian (Stable)	30 s
Nước làm nguội	2,4 L/ph
Nhiệt độ nước	20°C.
Dạng phổ	3 điểm (Full Quant(3))
Thời gian đo cho 1 điểm	0,1 s
Số lần đo lặp cho một điểm	3 lần

3.1.2.Kết quả xây dựng và thẩm định phương pháp định lượng

3.1.2.1.Kết quả đường chuẩn

Đường chuẩn của các kim loại được xây dựng với 5-6 điểm có nồng độ trong khoảng 1 – 300 ppb. Các thông số thiết bị là điều kiện tối ưu đã được lựa chọn trong mục 3.1.1. Dựa trên kết quả thu được, các phương trình đường chuẩn được trình bày trong Bảng 3.3 và biểu diễn trong Phụ lục 1. Các giá trị hệ số tương quan R^2 của các phương trình tuyến tính đều nằm trong khoảng $0,99 < R^2 \leq 1$ cho thấy có sự phụ thuộc tuyến tính của cường độ tín hiệu và nồng độ chất chuẩn, thể hiện kết quả của phép đo mẫu là đáng tin cậy.

Bảng 3.3. Phương trình đường chuẩn của 18 kim loại nặng

STT	Tên kim loại	Phương trình đường chuẩn	R^2
1	V	y = 23,437x - 19,511	R^2 = 0,9977
2	Cr	y = 1,021x - 5,057	R^2 = 0,9976
3	Mn	y = 23,030x - 17,091	R^2 = 0,9935
4	Fe	y = 1,000x + 0,0001	R^2 = 0,9963

5	Co	y = 22,953x - 16,659	R^2 = 0,9940
6	Ni	y = 23,221x - 17,863	R^2 = 0,9955
7	Cu	y = 22,693x - 16,280	R^2 = 0,9961
8	Zn	y = 23,415x - 18,046	R^2 = 0,9965
9	As	y = 22,391x - 15,772	R^2 = 0,9980
10	Ag	y = 23,071x - 17,213	R^2 = 0,9959
11	Cd	y = 23,036x - 17,108	R^2 = 0,9945
12	Sb	y = 0,983x + 0,341	R^2 = 0,9981
13	Cs	y = 23,128x - 16,783	R^2 = 0,9955
14	Hg	y = 1,000x - 0,0001	R^2 = 0,9994
15	Tl	y = 23,007x - 16,619	R^2 = 0,9971
16	Pb	y = 1,000x	R^2 = 0,9992
17	Bi	y = 22,926x - 16,577	R^2 = 0,9955
18	U	y = 23,008x - 17,223	R^2 = 0,9956

3.1.2.2.Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

Giá trị giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của các kim loại được xác định dựa vào độ lệch chuẩn SD của kết quả đo lặp lại 10 lần trên điểm chuẩn thấp nhất của kim loại nặng. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.4. Giới hạn phát hiện các kim loại dao động trong khoảng 0.001 – 0.72 mg/kg, tương ứng với giới hạn định lượng từ 0,003 – 2,400 mg/kg. Các giá trị này cho thấy phương pháp ICP-MS có độ nhạy rất cao, cho phép phân tích các kim loại ở dạng vết.

Bảng 3.4. Kết quả tính toán giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

STT	Tên kim loại	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
1	V	0,001	0,003
2	Cr	0,060	0,198
3	Mn	0,040	0,132
4	Fe	0,300	1,000
5	Co	0,002	0,007
6	Ni	0,002	0,007
7	Cu	0,720	2,400
8	Zn	0,009	0,030
9	As	0,002	0,007
10	Ag	0,001	0,003
11	Cd	0,001	0,003
12	Sb	0,001	0,003
13	Cs	0,003	0,010
14	Hg	0,007	0,024
15	Tl	0,001	0,003
16	Pb	0,039	0,130
17	Bi	0,030	0,099
18	U	0,027	0,089

3.1.2.3.Độ lặp lại và độ tái lặp

Để xác định khả năng lặp lại, một mẫu ngô bất kì được sử dụng làm nền mẫu đại diện với nồng độ thêm chuẩn 5 mg/Kg để đảm bảo phân tích được tất cả các kim loại nặng lựa chọn. Kết quả trình bày trong Bảng 3.5. Giá trị RSD% thể hiện khả năng lặp lại của phép đo. Với RSD% < 4,54% cho thấy phương pháp có độ lặp lại cao, phù hợp với tiêu chuẩn AOAC đã quy định.

Bảng 3.5. Kết quả đánh giá độ lặp lại trên nền mẫu ngô

Kết quả phân tích (mg/Kg)									
STT	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**As**
1	4,74	7,99	15,01	38,35	4,67	5,60	8,35	47,72	4,78
2	4,71	7,78	15,79	38,09	4,66	6,09	8,04	48,05	4,81
3	5,13	8,01	15,27	38,07	5,15	5,74	8,12	48,09	5,13
4	4,97	8,20	15,43	38,09	5,11	5,93	8,28	47,95	5,15
5	5,02	8,04	15,34	37,97	4,91	5,82	8,25	48,17	4,90
6	4,93	8,17	15,34	37,95	5,04	5,91	8,30	48,04	5,13
7	4,97	8,01	15,24	37,85	5,05	5,75	8,08	47,97	5,10
8	4,71	8,06	15,01	37,88	5,27	6,02	8,41	48,15	4,65
9	4,90	7,98	15,50	37,95	4,95	5,98	8,31	47,92	5,11
10	4,84	8,07	15,52	38,07	5,16	5,85	8,31	48,06	4,93
TB	**4,89**	**8,03**	**15,35**	**38,03**	**5,00**	**5,87**	**8,24**	**48,01**	**4,97**
SD	**0,14**	**0,11**	**0,24**	**0,14**	**0,20**	**0,15**	**0,12**	**0,13**	**0,18**
RSD%	**2,86**	**1,42**	**1,54**	**0,38**	**4,08**	**2,49**	**1,48**	**0,27**	**3,58**
	Ag	**Cd**	**Sb**	**Cs**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**U**
1	5,13	4,53	5,94	4,54	5,05	4,62	5,05	4,52	5,03
2	5,32	4,57	6,61	4,98	4,66	5,24	5,15	5,00	4,84
3	4,94	4,90	6,40	4,91	4,94	4,94	5,25	4,84	4,97
4	5,13	4,91	6,16	5,02	4,96	4,87	5,38	4,88	4,91

5	5,07	4,97	6,38	5,04	5,00	4,84	5,20	4,81	4,96
6	5,19	5,07	6,27	4,82	4,96	4,82	5,38	4,93	5,02
7	5,17	5,10	6,41	4,85	4,90	4,81	5,20	4,85	4,82
8	4,78	5,23	6,26	4,69	4,90	5,12	5,52	4,89	5,26
9	4,93	5,07	6,35	5,03	4,81	4,83	5,46	4,87	4,94
10	5,10	4,96	6,29	4,85	4,89	5,00	5,31	5,10	4,91
TB	**5,07**	**4,93**	**6,31**	**4,87**	**4,91**	**4,91**	**5,29**	**4,87**	**4,97**
SD	**0,15**	**0,22**	**0,18**	**0,16**	**0,11**	**0,18**	**0,15**	**0,15**	**0,12**
RSD%	**3,05**	**4,54**	**2,79**	**3,32**	**2,20**	**3,57**	**2,78**	**3,08**	**2,47**

Tương tự, độ tái lặp được tiến hành trên mẫu ngô với nồng độ thêm chuẩn 5 mg/Kg với thời gian phân tích khác nhau. Giá trị RSD% thể hiện khả năng tái lặp phép đo được tính toán và hiển thị trong Bảng 3.6. Các giá trị RSD% dao động từ 1,17 đến 8,07%. Mặc dù giá trị này cao hơn độ lặp lại nhưng vẫn nằm trong giới hạn cho phép theo quy định của AOAC.

Bảng 3.6. Kết quả đánh giá độ tái lặp trên nền mẫu ngô

Kết quả phân tích (mg/Kg)									
STT	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**As**
1	4,72	7,77	14,93	37,40	5,42	5,88	7,85	48,23	5,28
2	4,35	7,90	15,00	38,28	4,86	5,91	7,99	46,61	5,30
3	5,04	7,79	15,44	39,23	4,70	6,17	8,01	48,39	5,43
4	5,39	8,37	15,63	40,26	4,94	6,32	7,72	52,44	5,49
5	4,78	7,50	14,93	35,92	5,59	5,76	8,49	47,69	4,73
6	5,34	7,73	15,06	37,78	5,05	6,42	8,44	49,38	4,74
TB	**4,93**	**7,84**	**15,16**	**38,14**	**5,09**	**6,08**	**8,08**	**48,79**	**5,16**
SD	**0,40**	**0,29**	**0,30**	**1,51**	**0,34**	**0,26**	**0,32**	**2,01**	**0,34**
RSD%	**8,07**	**3,69**	**1,96**	**3,95**	**6,71**	**4,35**	**3,90**	**4,11**	**6,61**
	Ag	**Cd**	**Sb**	**Cs**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**U**

1	5,49	4,68	5,83	4,72	4,80	4,53	5,17	5,22	5,17
2	4,96	5,20	6,62	5,24	4,38	5,04	5,08	5,29	4,84
3	5,01	5,33	6,42	5,21	5,08	5,29	5,16	4,88	4,86
4	4,67	4,64	5,90	5,27	5,25	4,64	5,14	5,10	5,43
5	5,46	4,54	6,71	5,42	5,20	4,40	5,07	5,08	4,78
6	4,93	4,56	6,26	4,45	4,69	4,79	5,02	5,20	5,20
TB	**5,09**	**4,83**	**6,29**	**5,05**	**4,90**	**4,78**	**5,11**	**5,13**	**5,05**
SD	**0,32**	**0,35**	**0,37**	**0,38**	**0,34**	**0,33**	**0,06**	**0,14**	**0,26**
RSD%	**6,37**	**7,20**	**5,81**	**7,53**	**6,87**	**7,00**	**1,17**	**2,80**	**5,11**

3.2.KẾT QUẢ PHÂN TÍCH MẪU NGÔ LAI

3.2.1.Hàm lượng các kim loại nặng trong một số giống ngô lai

Các mẫu ngô thuộc giống CP888, CP999 và LVN10 được thu thập trên địa bàn Hà Nội. Kết quả phân tích hàm lượng các kim loại nặng được tính toán và trình bày trong Bảng 3.7-Bảng 3.9.

Bảng 3.7. Kết quả phân tích các mẫu ngô CP888 tại Hà Nội. Đơn vị: mg/Kg

Tên mẫu	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Pb
CP8HNBVDQ	0,0371	3,1625	10,4339	33,0035	0,0957	0,9254	3,2426	43,0960	0,0534	0,1104	0,0180	1,3205	0,1147
CP8HNBVDT	0,0418	2,1916	13,1780	36,4029	0,0797	0,9550	3,9074	28,4864	0,0365	0,0740	0,0226	1,4407	0,1314
CP8HNBVTD	0,0458	3,3713	7,6898	31,9804	0,0797	0,6015	2,8633	56,1110	0,0545	0,1483	0,0159	1,4816	0,1372
CP8HNDPHH	0,0345	2,8589	7,2098	27,7560	0,0977	1,0549	2,7044	31,2015	0,0375	0,0753	0,0120	0,9574	0,1229
CP8HNDPTA	0,0404	3,6717	9,4427	30,7263	0,0681	0,6913	3,8328	50,2930	0,0571	0,0828	0,0236	1,3482	0,1375
CP8HNDPTM	0,0395	2,1916	6,9073	42,9376	0,0721	1,0207	2,8276	56,2403	0,0470	0,1490	0,0215	1,2386	0,1141
CP8HNMDLT	0,0295	3,1341	12,7607	42,8716	0,0787	1,0679	3,9041	35,4249	0,0636	0,0801	0,0199	1,2347	0,1208
CP8HNMDMT	0,0435	3,8298	11,3730	22,9705	0,1155	0,6894	2,4417	55,5938	0,0408	0,0847	0,0193	1,1119	0,1026
CP8HNMDTL	0,0350	3,7761	7,1472	32,3765	0,0868	0,7440	3,8231	55,8093	0,0582	0,1303	0,0215	1,4248	0,1399
CP8HNPTPH	0,0404	3,5326	11,4877	22,4094	0,0811	1,0818	2,2050	43,2684	0,0445	0,1168	0,0131	1,1739	0,1387
CP8HNPTVN	0,0288	4,0417	7,0638	35,5448	0,1052	1,0179	3,1324	37,9245	0,0565	0,1072	0,0151	1,5463	0,1397
CP8HNPTVX	0,0474	4,1524	12,8337	39,1422	0,0733	0,7079	2,5487	41,7600	0,0618	0,1292	0,0150	1,1726	0,1366
CP8HNUHDV	0,0456	2,4099	11,1226	28,3170	0,0665	0,9874	2,7757	30,9429	0,0715	0,1263	0,0202	1,3020	0,1061
CP8HNUHLB	0,0482	2,2928	8,6289	33,0035	0,0921	0,7560	3,8879	49,2587	0,0470	0,0731	0,0242	1,3033	0,1162
CP8HNUHPT	0,0360	3,0898	7,5542	26,9639	0,0848	0,9587	3,0902	36,7609	0,0502	0,1007	0,0227	1,1317	0,1051
TB	**0,0396**	**3,1805**	**9,6556**	**32,4271**	**0,0851**	**0,8840**	**3,1458**	**43,4781**	**0,0520**	**0,1059**	**0,0190**	**1,2792**	**0,1242**

Bảng 3.8. Kết quả phân tích các mẫu ngô CP999 tại Hà Nội. Đơn vị: mg/Kg

Tên mẫu	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Pb
CP9HNBVDQ	0,0391	1,4141	4,5592	26,1213	0,0874	0,4285	2,0300	19,0843	0,0449	0,4458	0,0131	0,0826	0,1596
CP9HNBVDT	0,0259	1,6629	6,0638	21,9680	0,1115	0,3711	2,5741	15,9354	0,0321	0,4343	0,0139	0,0609	0,1448
CP9HNBVTD	0,0523	1,0789	4,1535	32,7039	0,1110	0,4868	1,6890	13,8361	0,0507	0,5814	0,0160	0,1066	0,1559
CP9HNDPHH	0,0494	1,2826	3,9073	23,1957	0,0645	0,4654	1,6139	13,1300	0,0479	0,5466	0,0134	0,0743	0,1446
CP9HNDPTA	0,0472	1,7747	5,3936	23,5614	0,1079	0,5580	2,0585	21,3554	0,0308	0,3330	0,0166	0,0602	0,1260
CP9HNDPTM	0,0307	1,5951	3,5197	27,3751	0,0846	0,4345	1,6423	22,3287	0,0398	0,3879	0,0142	0,0823	0,1211
CP9HNMDLT	0,0274	0,9375	3,7203	34,8719	0,0884	0,2927	1,3601	25,7638	0,0551	0,3027	0,0151	0,0859	0,1519
CP9HNMDMT	0,0511	1,3123	5,7857	22,5688	0,0759	0,4555	2,1356	16,2026	0,0384	0,4262	0,0157	0,0937	0,1580
CP9HNMDTL	0,0500	1,2882	3,7158	23,9793	0,1046	0,3733	2,5315	16,6415	0,0455	0,4860	0,0164	0,0681	0,1319
CP9HNPTPH	0,0389	1,6036	5,1382	17,0311	0,1084	0,3360	1,9468	14,6377	0,0457	0,3397	0,0164	0,0610	0,1349
CP9HNPTVN	0,0372	1,7591	4,3769	32,1814	0,0786	0,5305	1,5510	15,2484	0,0378	0,4971	0,0172	0,1074	0,1257
CP9HNPTVX	0,0369	1,4056	4,6550	22,8300	0,0781	0,3034	2,5579	15,6491	0,0568	0,4788	0,0123	0,1079	0,1204
CP9HNUHDV	0,0346	1,2670	3,4194	32,3382	0,1057	0,5494	1,5327	19,5614	0,0355	0,3072	0,0089	0,1010	0,1220
CP9HNUHLB	0,0279	1,2656	5,3662	29,6215	0,0751	0,3514	2,6594	24,6188	0,0537	0,4182	0,0124	0,0817	0,1345
CP9HNUHPT	0,0497	0,9319	4,0577	25,1026	0,1005	0,3698	1,3297	19,5423	0,0502	0,5604	0,0116	0,0951	0,1370
TB	**0,0399**	**1,3719**	**4,5221**	**26,3633**	**0,0922**	**0,4204**	**1,9475**	**18,2357**	**0,0443**	**0,4364**	**0,0142**	**0,0846**	**0,1379**

Bảng 3.9. Kết quả phân tích các mẫu ngô LVN10 tại Hà Nội. Đơn vị: mg/Kg

Tên mẫu	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Pb
N10HNBVDQ	0,0383	3,8836	5,1756	66,8904	0,1490	2,1634	2,7887	21,0577	0,0298	0,2339	0,0187	0,0155	0,1854

N10HNBVDT	0,0318	5,1652	4,9893	64,2817	0,1240	2,4836	2,2560	14,7404	0,0332	0,3029	0,0123	0,0176	0,1732
N10HNBVTD	0,0271	2,9981	5,3516	67,0911	0,1094	2,8016	3,5025	14,4245	0,0212	0,2161	0,0168	0,0203	0,1913
N10HNDPHH	0,0361	2,6642	4,5856	52,5090	0,0979	2,4857	3,3910	21,7105	0,0394	0,1976	0,0122	0,0124	0,1845
N10HNDPTA	0,0343	3,9729	5,6155	48,7631	0,1162	1,9622	3,0759	15,5827	0,0371	0,2065	0,0124	0,0207	0,1481
N10HNDPTM	0,0353	4,5710	6,4022	73,2450	0,1844	1,9470	2,1222	18,2781	0,0352	0,2142	0,0247	0,0170	0,1419
N10HNMDLT	0,0461	4,3108	4,5856	64,4155	0,1417	2,3408	2,5683	15,5406	0,0302	0,1773	0,0191	0,0194	0,1855
N10HNMDMT	0,0342	4,3458	5,5483	62,1412	0,1606	2,3646	1,8182	26,0063	0,0294	0,1859	0,0186	0,0137	0,1735
N10HNMDTL	0,0371	3,2117	5,6362	73,3119	0,1055	1,6896	2,9839	25,6062	0,0275	0,3064	0,0201	0,0114	0,1424
N10HNPTPH	0,0256	2,9593	4,2544	64,9506	0,1435	2,3018	2,1919	14,8246	0,0203	0,1532	0,0131	0,0139	0,1699
N10HNPTVN	0,0269	3,4176	6,7956	77,5929	0,1539	1,4581	2,7970	17,8148	0,0271	0,2689	0,0245	0,0111	0,1650
N10HNPTVX	0,0423	3,2583	6,4126	74,7835	0,1590	2,8557	2,2700	21,7316	0,0388	0,1705	0,0191	0,0120	0,1512
N10HNUHDV	0,0287	3,1418	5,6777	70,7032	0,1111	1,7134	3,5974	27,2276	0,0372	0,2732	0,0161	0,0149	0,1506
N10HNUHLB	0,0473	5,2196	3,8248	67,7600	0,0998	1,6182	3,1623	18,4466	0,0227	0,1714	0,0208	0,0139	0,1742
N10HNUHPT	0,0430	5,2118	5,6880	76,1882	0,1473	2,7756	3,2571	21,9632	0,0283	0,2935	0,0199	0,0200	0,1459
TB	**0,0356**	**3,8888**	**5,3695**	**66,9752**	**0,1335**	**2,1974**	**2,7855**	**19,6637**	**0,0305**	**0,2248**	**0,0179**	**0,0156**	**0,1655**

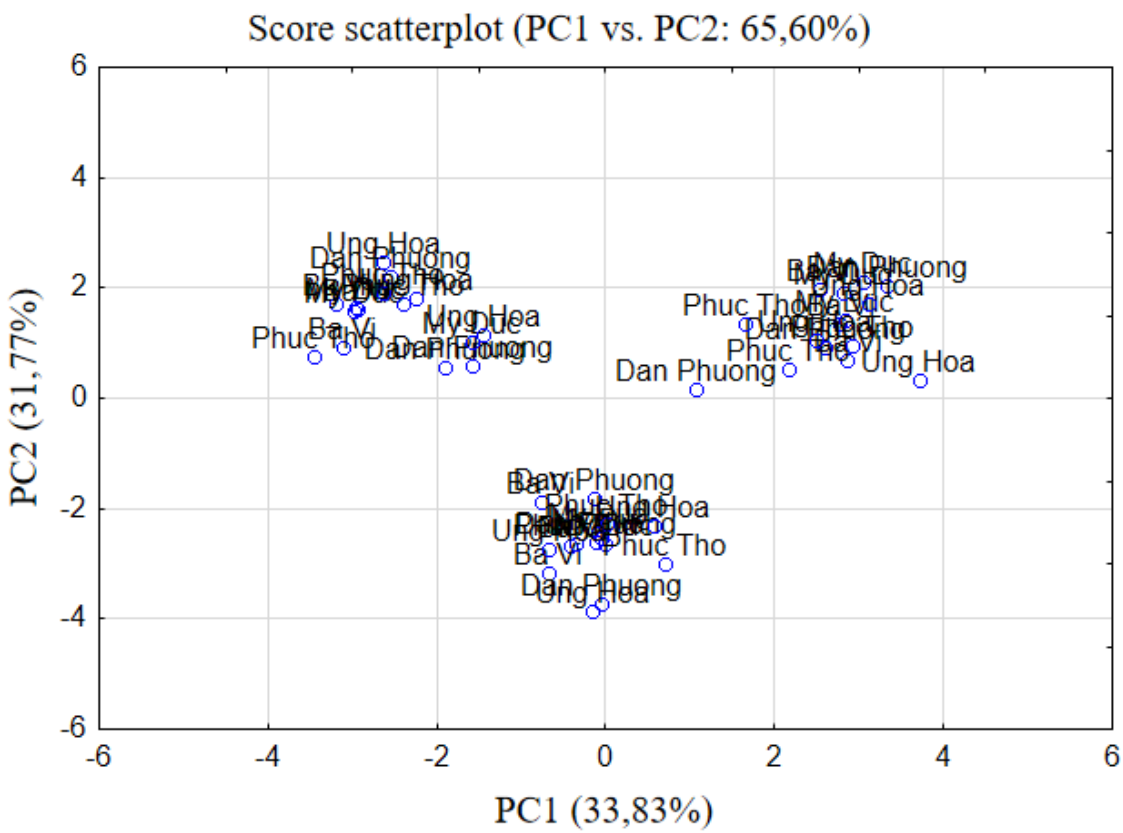
Dựa vào kết quả xác định hàm lượng kim loại nặng trong Bảng 3.7-Bảng 3.9, có thể thấy trong cả 3 giống ngô đều chứa nhiều nguyên tố kim loại nặng. Trong 18 kim loại cần phân tích, 13 kim loại được phát hiện bao gồm: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Sb và Pb, còn 5 kim loại khác gồm Cs, Hg, Tl, Bi và U nằm dưới giới hạn phát hiện của phương pháp nên không được hiển thị trong bảng. Trong các kim loại nặng xác định được, Fe có hàm lượng cao nhất dao động 26,36-66,97 mg/kg; theo sau là Zn với hàm lượng 18,23-43,47 mg/kg. Theo QCVN 8-2:2011/BYT, nồng độ các kim loại nặng trong ngô đều dưới mức hàm lượng cho phép hoặc không được quy định trong QCVN.

3.2.2.Đánh giá hàm lượng kim loại nặng bằng phương pháp phân tích thống kê đa biến

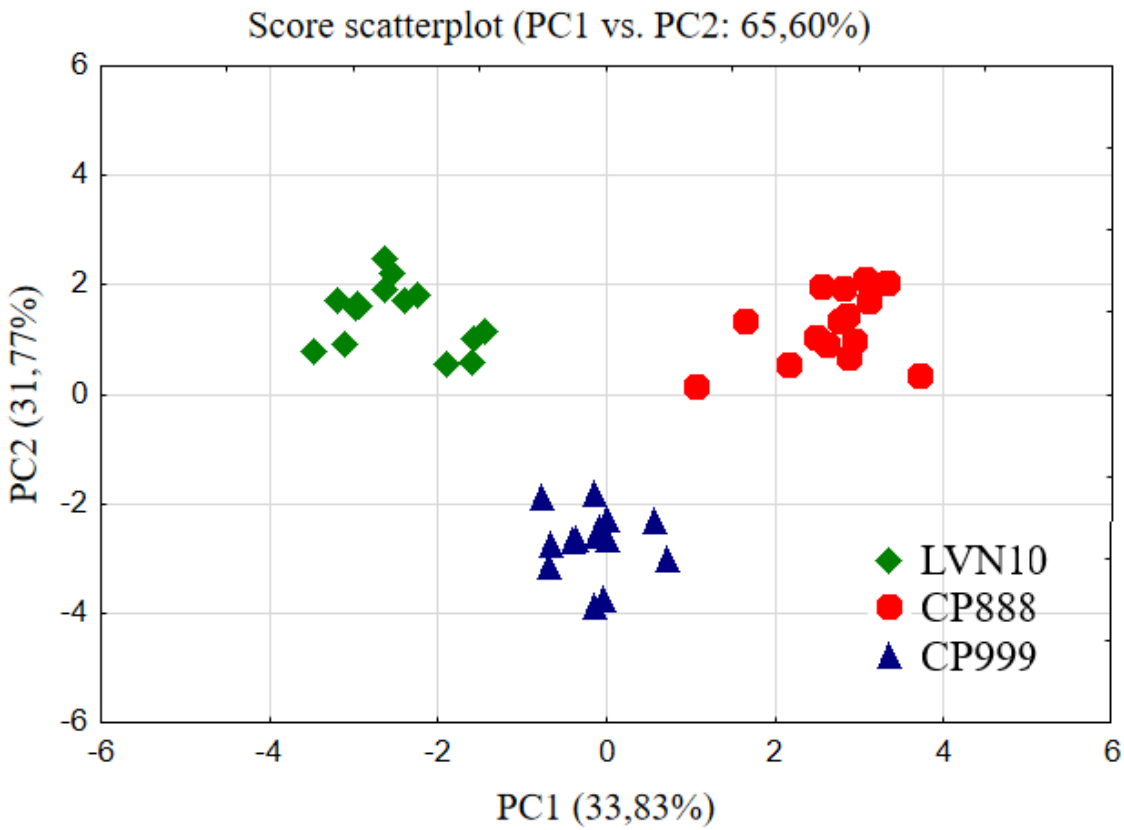
Để đánh giá chính xác hơn đối với kết quả phân tích đa kim loại nặng, phương pháp thống kê đa biến là một công cụ đã được công nhận hữu ích. Trong đó, phân tích thành phần chính (PCA) là một trong những kỹ thuật khai thác dữ liệu được sử dụng rộng rãi trong khoa học với hai yếu tố chính gồm điểm (*score*) và tải (*loading*). Biểu đồ điểm (*score plot*) cung cấp vị trí của mẫu nơi tải chỉ ra các biến nào quan trọng nhất để giải thích xu hướng nhóm mẫu.[35]

Kết quả phân tích hàm lượng kim loại nặng trong 3 giống ngô lai LVN10, CP888 và CP999 được tiến hành xử lý. Thông qua biểu đồ điểm trong Hình 3.4, các mẫu cùng vùng lấy mẫu phân tán và xen lẫn với nhau. Điều này có thể giải thích là do sự tương đồng về mặt địa lý của các vùng lấy mẫu gần nhau, khiến hàm lượng kim loại nặng trong các mẫu theo khu vực không có xu hướng rõ ràng.

Tuy nhiên, biểu đồ điểm của các mẫu theo giống trong Hình 3.5 cho thấy sự tập trung thành 3 cụm điểm với ba màu khác nhau, tương ứng với ba giống mẫu CP888, CP999 và LVN10. Sự tập trung của dữ liệu này chỉ ra rằng tích lũy kim loại nặng ở các mẫu cùng giống là cùng xu hướng.

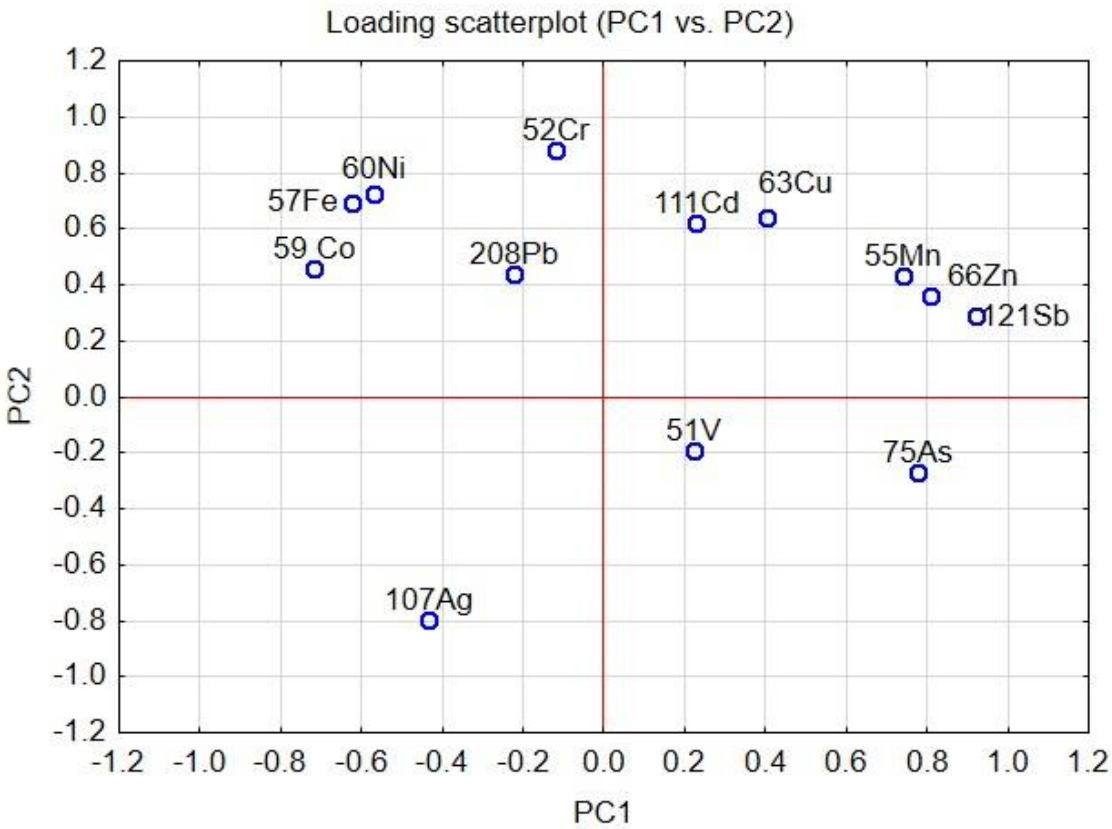


Hình 3.4. Biểu đồ PCA các kim loại nặng trong ngô theo vùng trồng mẫu.



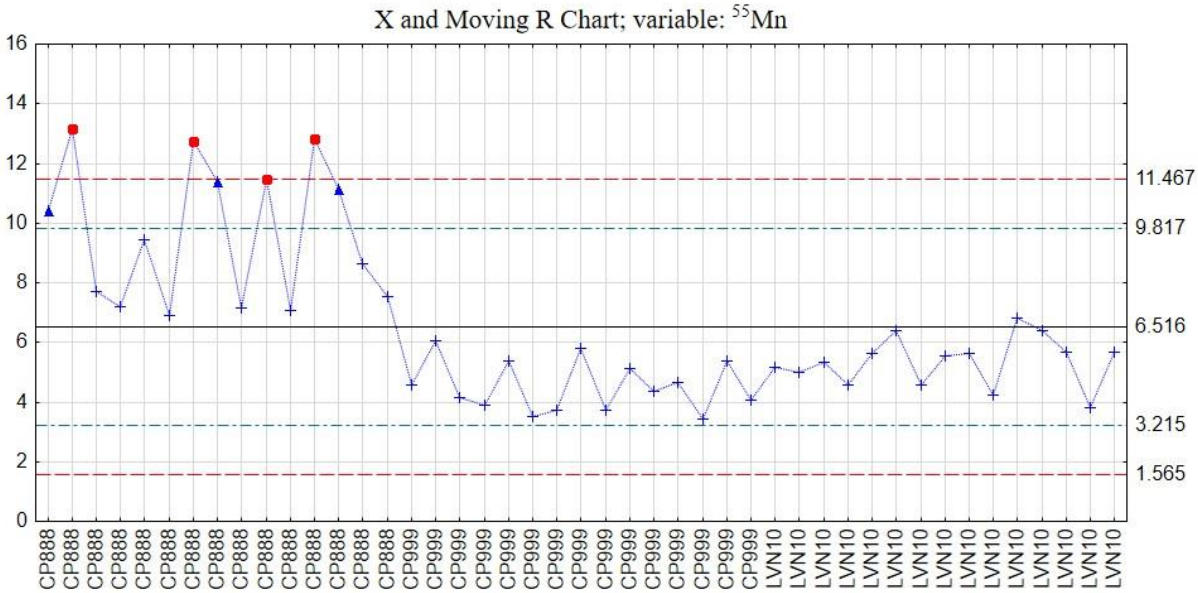
Hình 3.5. Biểu đồ PCA các kim loại nặng trong ngô theo giống.

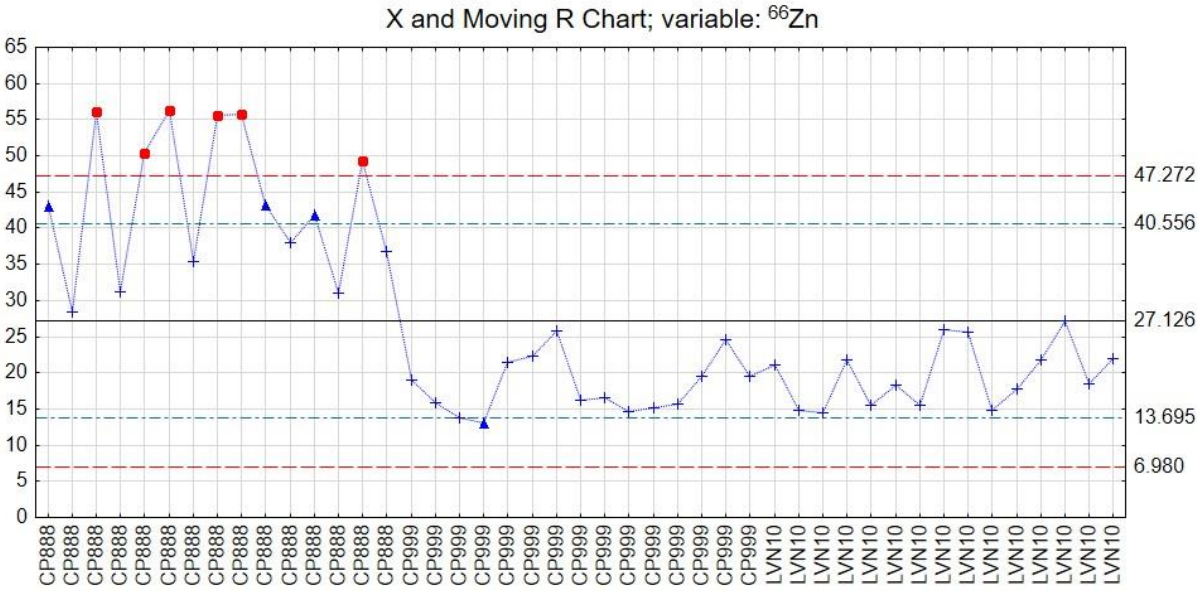
Hình 3.6 và Bảng S2 (Phụ lục) cho thấy sự tích lũy khác nhau của các kim loại nặng trong các giống ngô. Dễ nhận thấy Sb, Zn, As và Mn có ảnh hưởng cao nhất trong PC1, trong khi Ni và Cr đóng góp lớn nhất đến sự phân tách trên PC2.

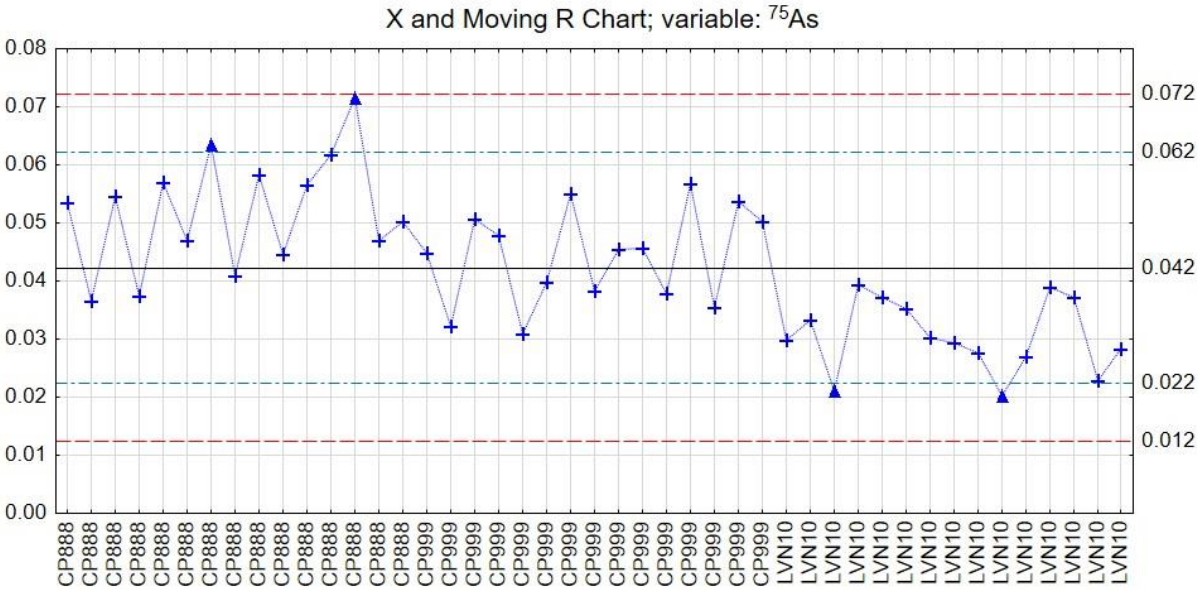


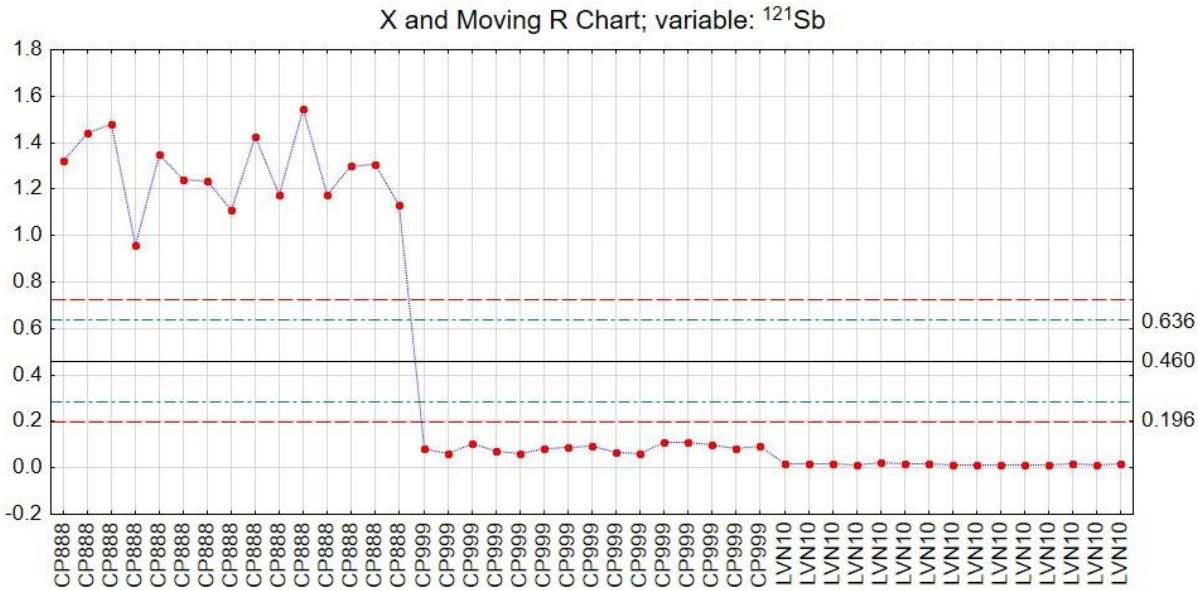
Hình 3.6. Biểu đồ phân tán tải PCA các kim loại nặng trong ngô theo giống

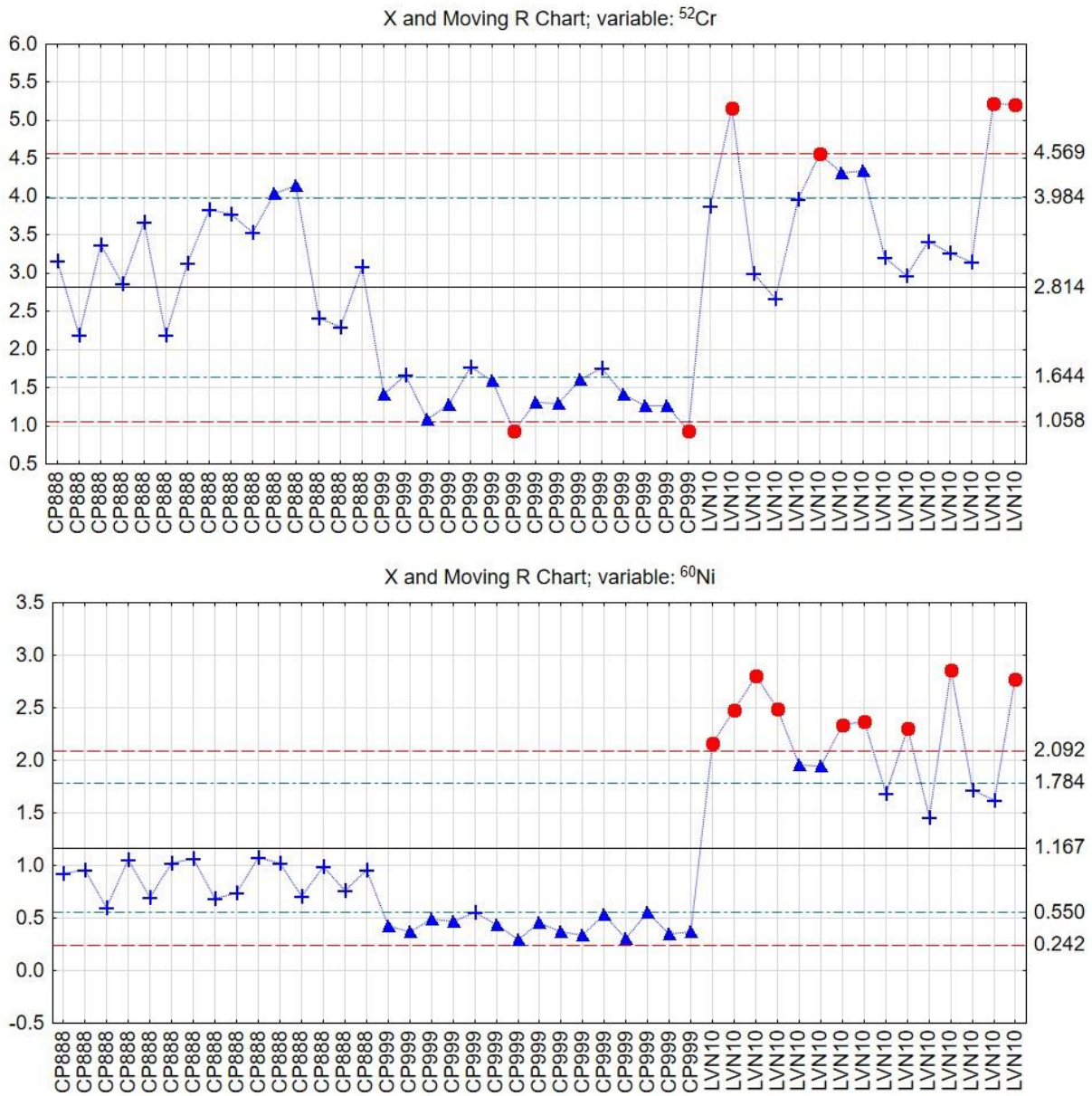
Biểu đồ phạm vi di chuyển minh họa các phương tiện và phạm vi phân bố phổ biến của các biến ở các trường hợp được hiển thị trong Hình 3.7.




X and Moving R Chart; variable: 66Zn
47.272
40.556
27.126
13.695
6.980


X and Moving R Chart; variable: 75As
0.072
0.062
0.042
0.022
0.012


X and Moving R Chart; variable: 121Sb
0.636
0.460
0.196



Hình 3.7. Biểu đồ phạm vi di chuyển của (a) ^{55}Mn, (b) ^{66}Zn, (c) ^{75}As, (d) ^{121}Sb, (e) ^{52}Cr, và (k) ^{60}Ni. Trục tung minh họa hàm lượng (µg / g mẫu khô) của từng nguyên tố trong mẫu. Trục hoành hiển thị tên của các khu vực.

Từ biểu đồ phạm vi di chuyển các biến - ở đây là các kim loại nặng trong Hình 3.7., có thể thấy các mẫu ngô CP888 có hàm lượng Mn, Zn và Sb cao hơn hẳn giống ngô CP999 và LVN10. Trong khi đó, hàm lượng Cr và Ni cao nhất ở giống LVN10. Riêng giống CP999, cả 6 kim loại Mn, Zn, As, Sb, Cr và Ni đều có hàm lượng thấp, đặc biệt ở Cr và Ni là thấp nhất. Như vậy có thể xác định đặc điểm của giống ngô CP888 là có hàm lượng Mn, Zn và Sb cao; giống LVN10 có Cr và Ni cao; ngược lại các kim loại trong CP999 đều thấp.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu xác định hàm lượng kim loại nặng trong một số giống ngô lai ở Hà Nội bằng phương pháp plasma cao tần cảm ứng ghép nối khối phổ ICP-MS đã thu được những kết quả sau:

Khảo sát và tối ưu thành công điều kiện phân tích 18 nguyên tố antimony, arsenic, bismuth, cadmium, cerium, chromium, cobalt, copper, iron, lead, manganese , mercury, nikel, silver, thallium, uranium, vanadium và zinc trên thiết bị plasma cao tần cảm ứng ghép nối khối phổ, bao gồm số khối, công suất cao tần, độ sâu mẫu và lưu lượng khí mang.

Thẩm định giá trị sử dụng của phương pháp phân tích thông qua các giá trị: hệ số tương quan phương trình tuyến tính R^2>0.99; độ lặp lại <4.54%; độ tái lặp RSD% <8.07%; giới hạn phát hiện (0.001 – 0.72 mg/Kg) và giới hạn định lượng (0.003 – 2.400 mg/Kg) thấp.

Áp dụng thành công phương pháp phân tích đã xây dựng để định lượng các kim loại nặng trong 3 giống ngô lai (CP888, CP999 và LVN10), xác định được hàm lượng 13/18 kim loại với nồng độ dao động từ 0,0142 – 66,9752 mg/kg; hàm lượng kim loại thấp nhất là Cd trong CP999 và cao nhất là Fe trong LVN10. 5 kim loại không phát hiện gồm Cs, Hg, Tl, Bi và U.

Tiến hành đánh giá xu hướng hàm lượng kim loại trong các mẫu bằng phương pháp thống kê đa biến PCA, qua đó thấy rằng tích lũy kim loại nặng ở các mẫu theo khu vực không có xu hướng rõ ràng, cùng giống có cùng xu hướng và xác định đặc điểm của giống ngô CP888 là có hàm lượng Mn, Zn và Sb cao; giống LVN10 có Cr và Ni cao; ngược lại các kim loại trong CP999 đều thấp.

Nghiên cứu đã góp phần xác định sự tích lũy kim loại nặng trong ngô lai ở Hà Nội. Tuy nhiên cần nghiên cứu mở rộng hơn tại các khu vực có nguy cơ ô nhiễm cao.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Tổng cục thống kê, https://www.gso.gov.vn/.

[2] Hawrot M, 2005, Nowak A Monitoring of bioremediation of soil polluted with diesel fuel applying bioassays. *Electron J Pol Agric Univ [Internet]*, 8(2): 15.

[3] A Jaishankar M, Tseten T, Anbalagan N, Mathew BB, Beeregowda KN. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip Toxicol*. 2014;7(2):60-72.

[4] Badu-Apraku B., & Fakorede M. A. B., 2017, Morphology and Physiology of Maize. Advances in Genetic Enhancement of Early and Extra-Early Maize for Sub-Saharan Africa. *Springer, Cham.* 33–53.

[5] Corn. The Robinson Library. http://www.therobinsonlibrary.com/agriculture/plant/field/corn.htm

[6] Jaron, Parts Of Corn – The Complete Breakdown, *FOODSGUY*.

[7] Burton R. A., and Fincher G. B., 2014, Evolution and Development of Cell Walls in Cereal Grains. *Frontiers in Plant Science*, 5:456.

[8] Doebley J., 1990, Molecular evidence for gene flow among Zea species. *Bioscience*, 40 (6): 443–448.

[9] Bảng thành phần thực phẩm Việt Nam, 2007, Nhà xuất bản Y học.

[10] Liu R.H., 2004, Potential synergy of phytochemicals in cancer prevention: mechanism of action. *Journal of Nutrition*, 134: 3479–3485.

[11] Shahidi F., 2009, Nutraceuticals and functional foods: whole versus processed foods, *Trends in Food Science and Technology*, 20, 376–387.

[12] Liu R.H., 2007, Whole grain phytochemicals and health, *Journal of Cereal Science*, 46: 207–219.

[13] Madhujith T., và Shahidi F., 2007, Antioxidative and antiproliferative properties of selected barley cultivars and their potential of inhibition of copper induced LDL cholesterol oxidation, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 2018–5024

[14] Kopsell D.A., Armel G.R., Mueller T.C., Sam, C.C., Deyton D.E., Mcelroy J.S., và Kopsell D.E., 2009, Increase in nutritionally important sweet corn kernel carotenoids following mesotrione and atrazine applications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 6362–6368.

[15] Pedreschi R., và Cisneros-Zevallo L., 2007, Pheonolic profiles of Andean purple corn (Zea mays L.), *Food Chemistry*, 100: 956–963.

[16] Nesci A., và Etcheverry M., 2009, Effect of natural maize phytochemicals on *Aspergillus* section *Flavi* sclerotia characteristics under different conditions of growth media and water potential, *Fungal Ecology*, 2: 44–51.

[17] Lopez-Martinez L.X., Oliart-Ros R.M., Valerio-Alfaro G., Lee C.H., Parkin K.L., và Garcia H.S., 2009, Antioxidant activity, phenolic compounds and anthocyanins content of eighteen strains of Mexican maize. *LWT-Food Science and Technology*, 42: 1187–1192.

[18] Jr Ostlund R.E., Racette S.B., Okeke A., và Stenson W.F., 2002, Phytosterols that are naturally present in commercial corn oil significantly reduce cholesterol absorption in humans, *American Journal of Clinical Nutrition*, 75: 1000–1004.

[19] Jiang Y.Z., và Wang T., 2005, Phytosterols in cereal by-products, *Journal of the American Oil Society*, 82: 439–444.

[20] Rubio-Armendáriz, C., Gutiérrez, Á.J., Gomes-Furtado, V. *et al*. Essential Metals and Trace Elements in Cereals and Their Derivatives Commercialized and Consumed in Cape Verde. *Biol Trace Elem Res* (2022).

[21] Bell FG, Bullock SE, Halbich TF, Lindsay P.2019 Environmental impacts associated with an abandoned mine in the Witbank Coalfield, South Africa. *Int J Coal Geol* . 45(2–3):195–216

[22] Kritchevsky S.B., 1999, β–carotene, carotenoids and the prevention of coronary heart disease, *Journal of Nutrition*, 128: 5–8.

[23] Passariello B, Giuliano V, Quaresima S, Barbaro M, Caroli S, Forte G, Garelli G, Iavicoli I. 2019. Evaluation of the environmental contamination at an abandoned mining site. *Microchem J*.73(1–2):245–50

[24] Wojtaszek P. Oxidative burst: an early plant response to pathogen infection. 2019. *Biochem J*.;322(3):681–92

[25] Mithofer A, Schulze B, Boland W. 2019. Biotic and heavy metal stress response in plants: evidence for common signals. *FEBS Lett* ;566(1–3):1–5

[26] Demiral T, Turkan I .2019. Comparative lipid peroxidation, antioxidant defense systems and proline content in roots of two rice cultivars differing in salt tolerance. *Environ Exp Bot*;53(3):247–57.

[27] Aladesanmi OT, Oroboade JG, Osisiogu CP, Osewole AO. 2019. Bioaccumulation Factor of Selected Heavy Metals in Zea mays. *J Health Pollut.* 9(24):191207

[28] Zhang H, Yu-Kui R. 2011. Determination of Trace Elements, Heavy Metals and Rare Earth Elements in Corn Seeds from Beijing by ICP-MS Simultaneously, *Journal of Chemistry*, vol. 8, Article ID 152713, 5 pages.

[29] Xu, X., Luo, P., Li, S. et al.2022. Distributions of Heavy Metals in Rice and Corn and Their Health Risk Assessment in Guizhou Province. *Bull Environ Contam Toxicol.*

[30] Nguyễn Thị Oanh , Nông Thị Thu Huyền, Phùng Thị Lan Hương, Nguyễn Phương Quý. Nghiên cứu một số chỉ tiêu hóa sinh trong hạt ngô tím bản địa Yên Bái, Báo cáo khoa học về nghiên cứu và giảng dạy sinh học ở Việt Nam - Hội nghị khoa học quốc gia lần thứ 4

[31] Onakpa MM, Njan AA, Kalu OC. 2018. A Review of Heavy Metal Contamination of Food Crops in Nigeria. *Ann Glob Health*. 31;84(3):488-494.

[32] Das SK & Grewal A & Banerjee M. 2011. A brief review: Heavy metal and their analysis. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research.* 11. 13-18

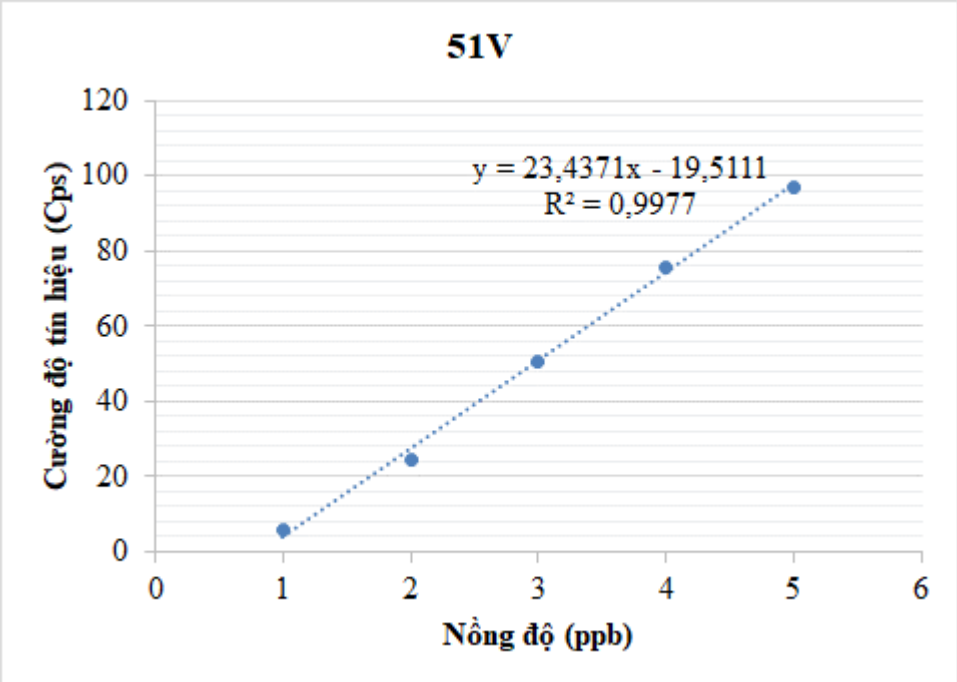
[33] Sneddon, J. 2010. Determination of Heavy Metals in Food by Atomic Spectroscopy. *In Analysis of Endocrine Disrupting Compounds in Food*, L.M.L. Nollet (Ed.).

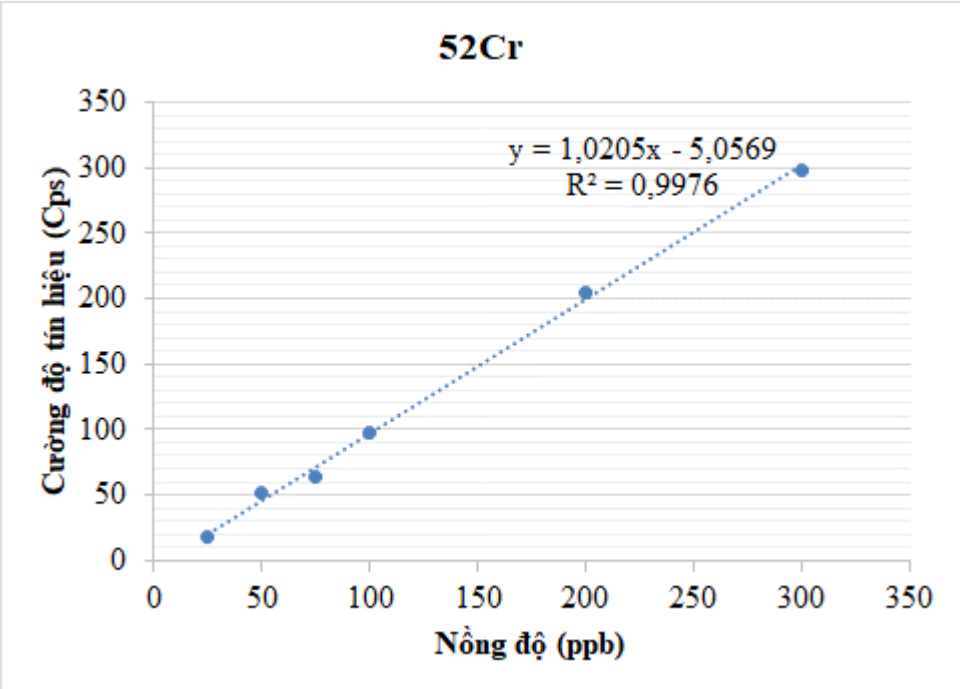
[34] Frank V, Patrick D, 2012, Isotopic Analysis: Fundamentals and Applications Using ICP-MS, *Isotopic Analysis*, pp. 31-75

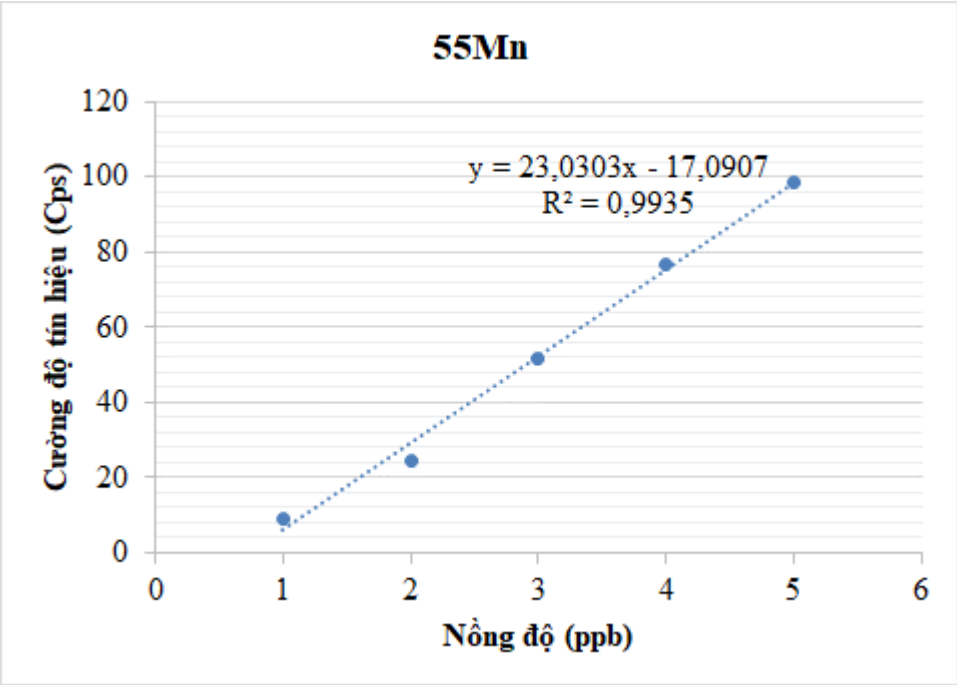
[35] Cozzolino D., Power A. & Chapman, 2019, J. Interpreting and Reporting Principal Component Analysis in Food Science Analysis and Beyond. *Food Anal. Methods* 12, 2469–2473

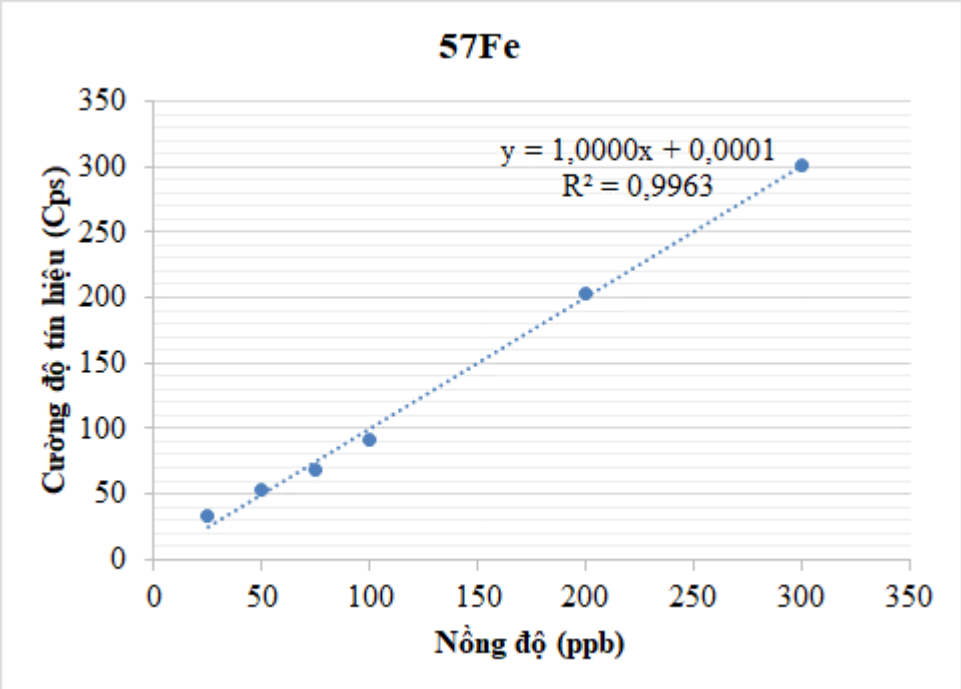
PHỤ LỤC

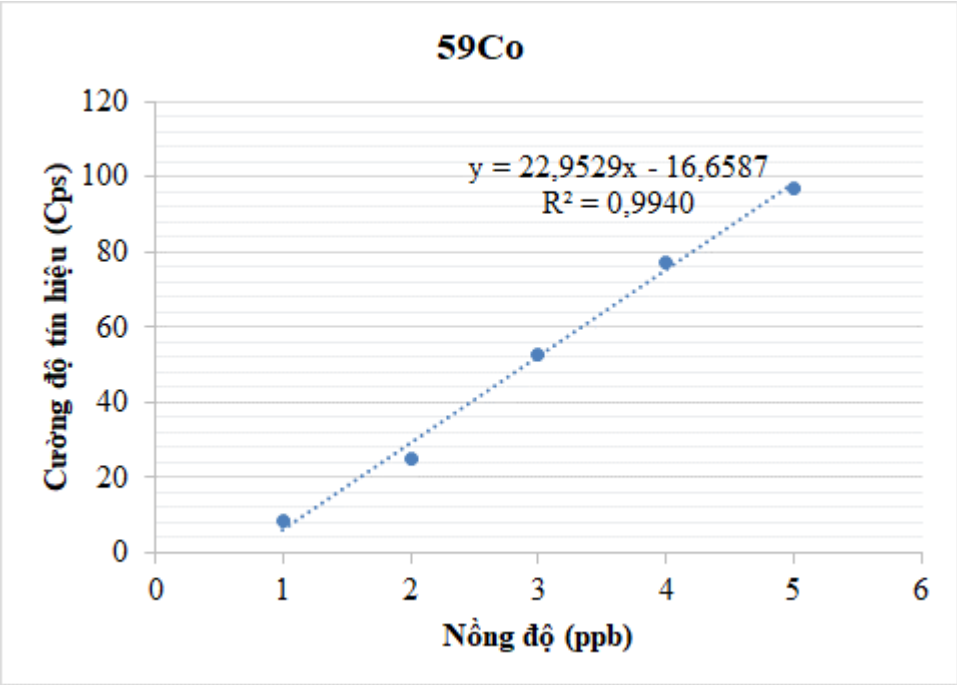
1. Đường chuẩn của các kim loại nặng

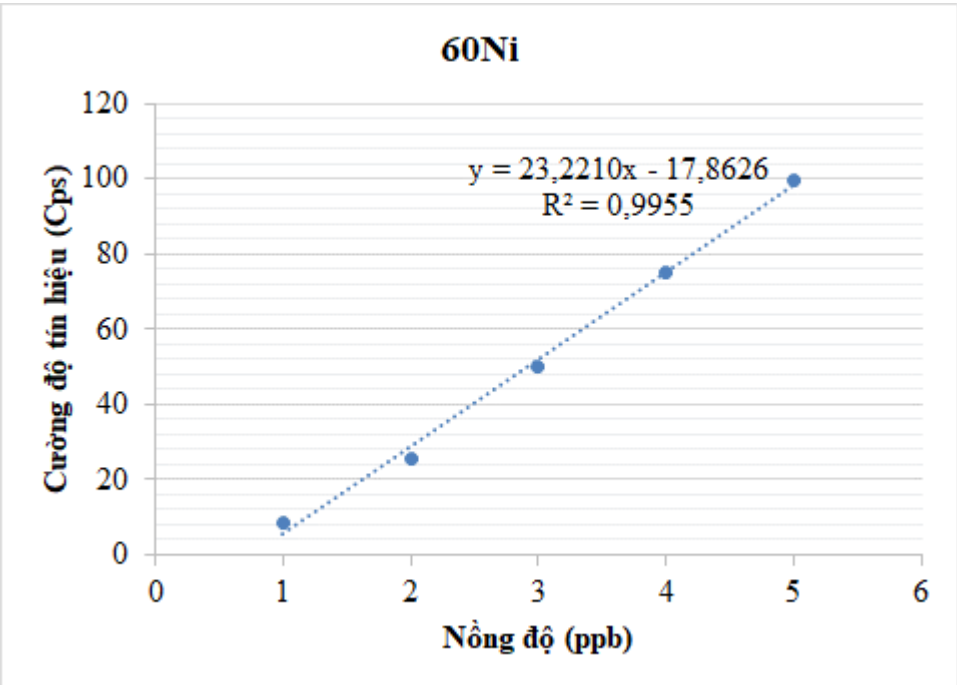


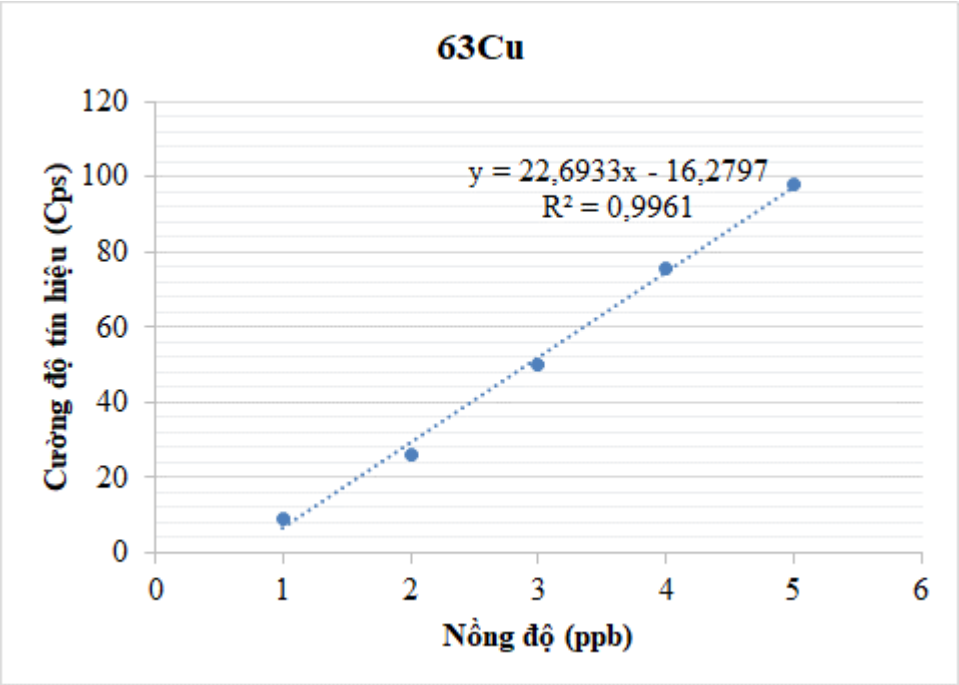


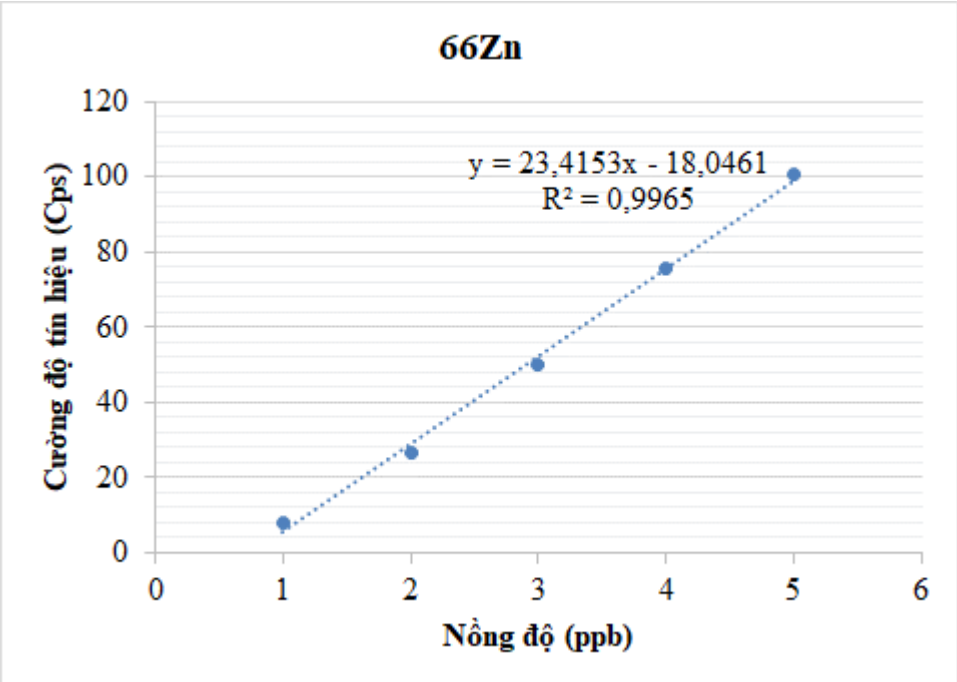

55Mn
y = 23,0303x - 17,0907
R² = 0,9935
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
20
40
60
80
100
120
0
1
2
3
4
5
6

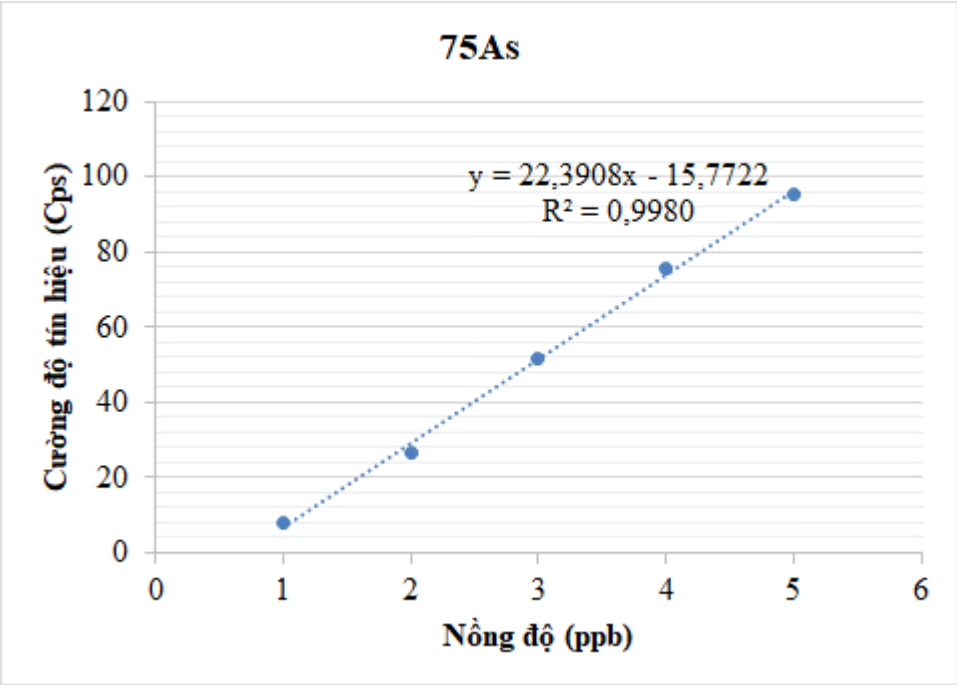

57Fe
y = 1,0000x + 0,0001
R² = 0,9963
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
50
100
150
200
250
300
350
0
50
100
150
200
250
300
350

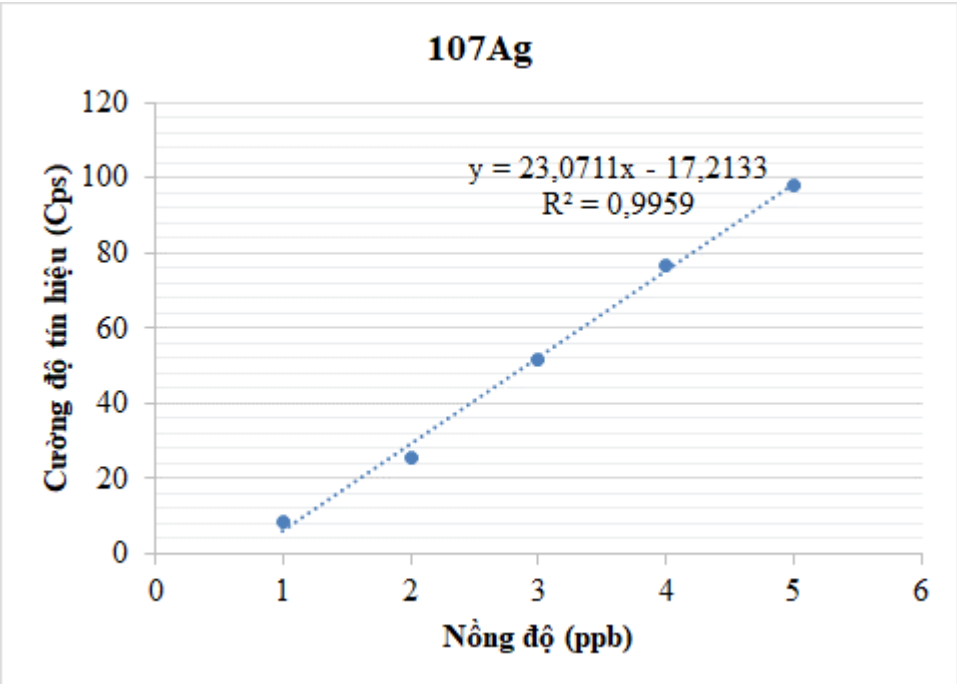

59Co
y = 22,9529x - 16,6587
R² = 0,9940
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
20
40
60
80
100
120
0
1
2
3
4
5
6

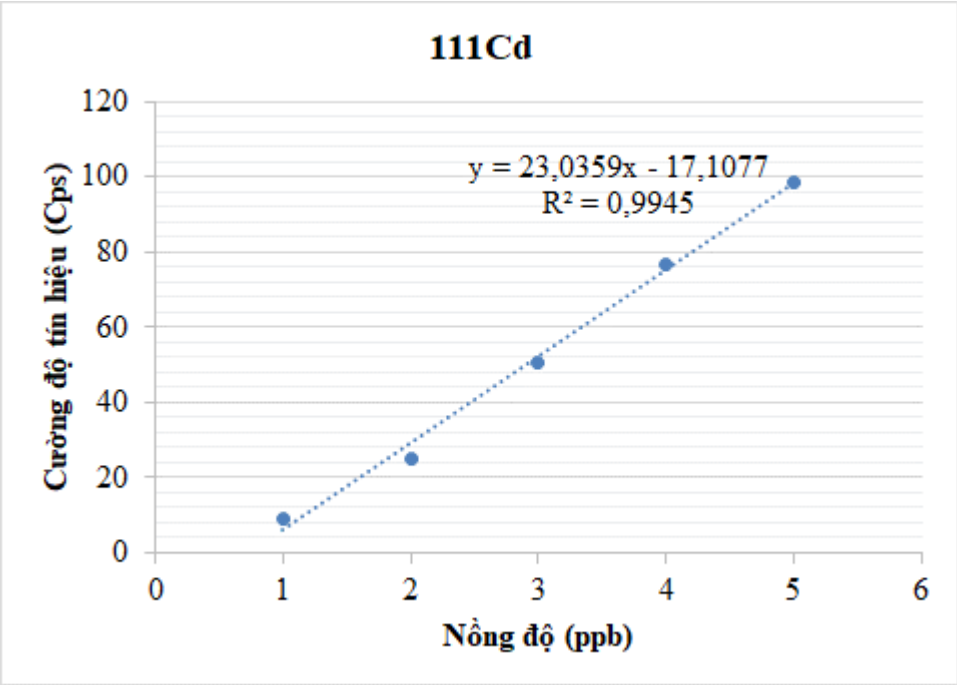

60Ni
y = 23,2210x - 17,8626
R² = 0,9955
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
20
40
60
80
100
120
0
1
2
3
4
5
6

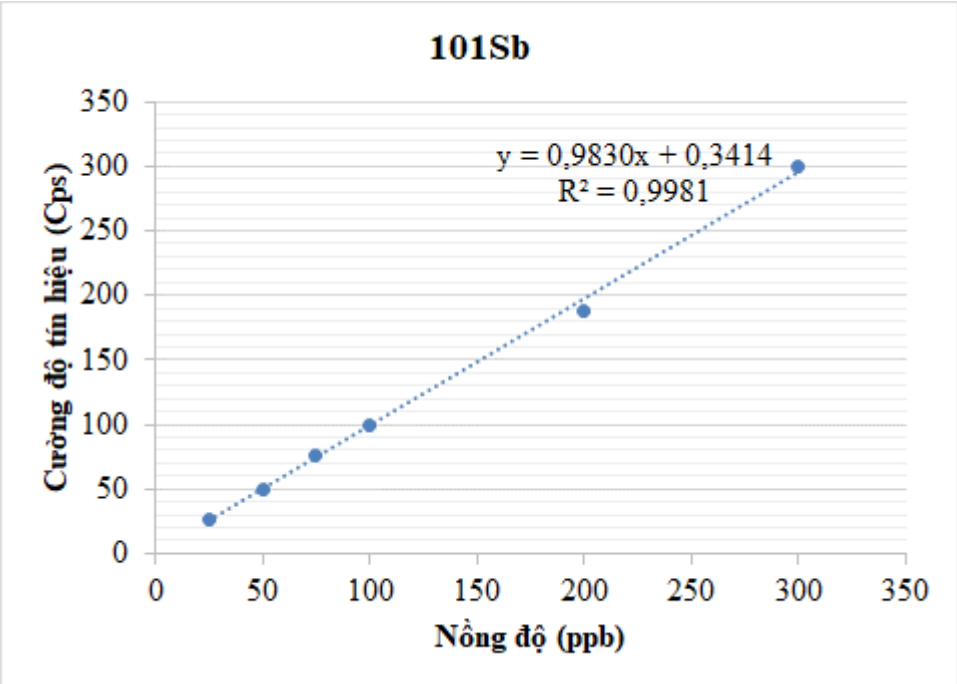

63Cu
y = 22,6933x - 16,2797
R² = 0,9961
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
20
40
60
80
100
120
0
1
2
3
4
5
6

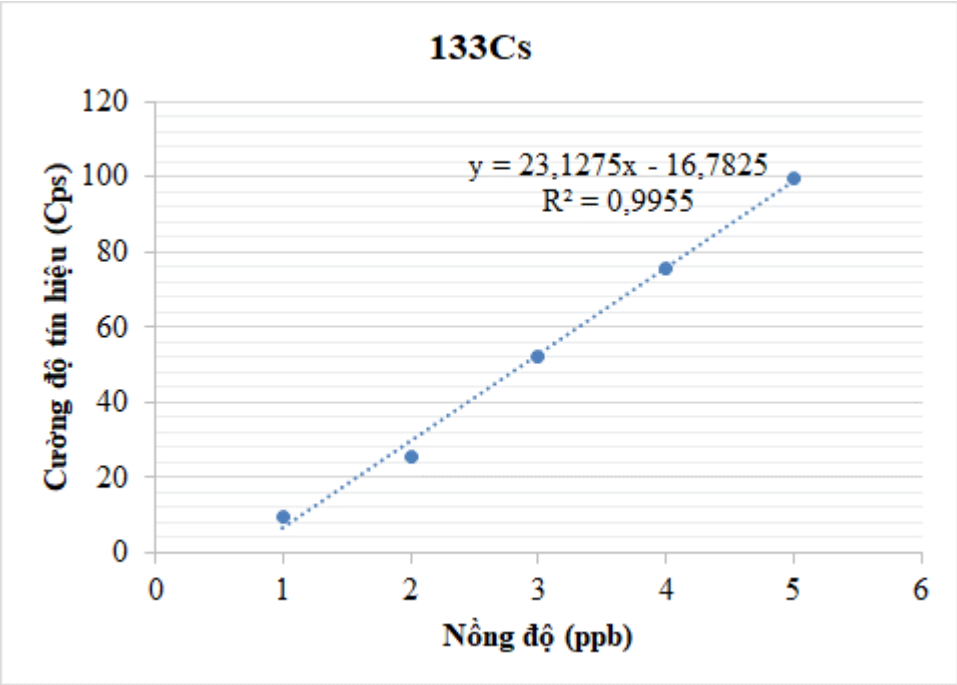

66Zn
y = 23,4153x - 18,0461
R² = 0,9965
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
20
40
60
80
100
120
0
1
2
3
4
5
6

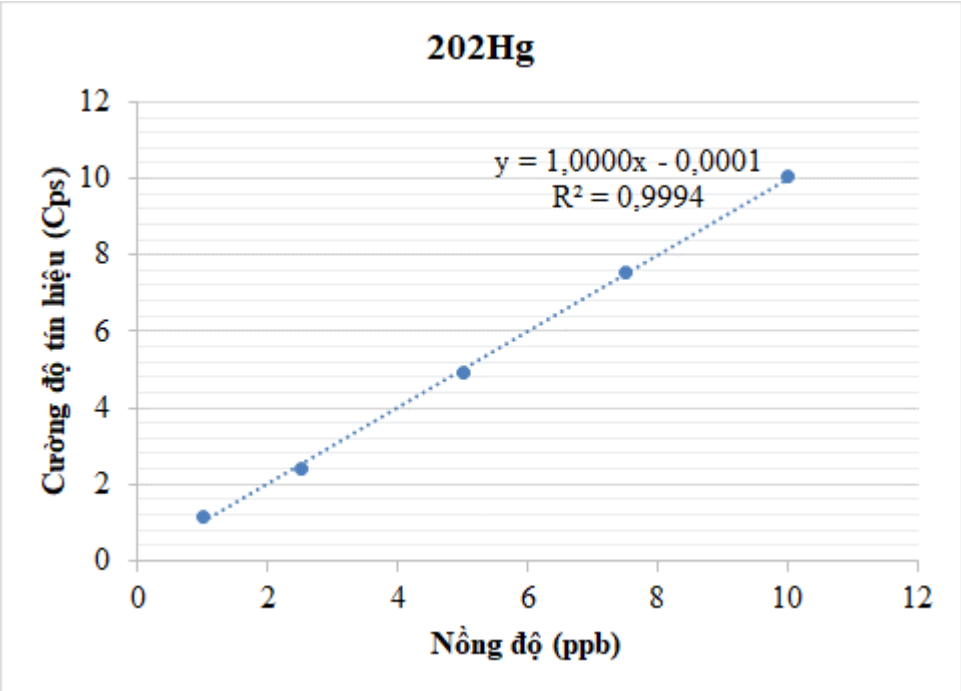

75As
y = 22,3908x - 15,7722
R² = 0,9980
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
20
40
60
80
100
120
0
1
2
3
4
5
6

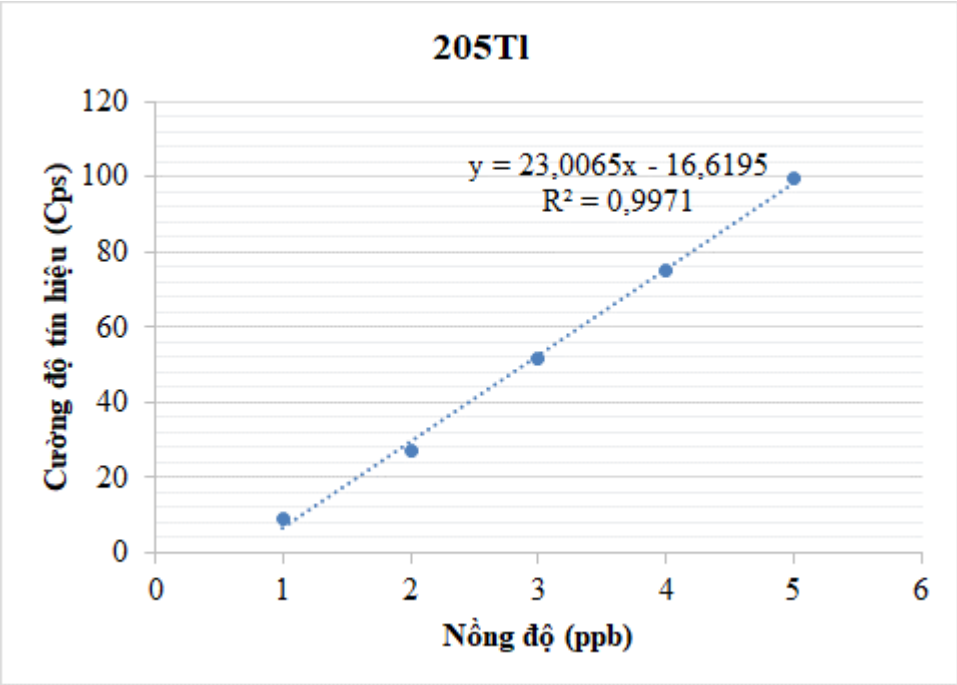

107Ag
y = 23,0711x - 17,2133
R² = 0,9959
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
20
40
60
80
100
120
0
1
2
3
4
5
6

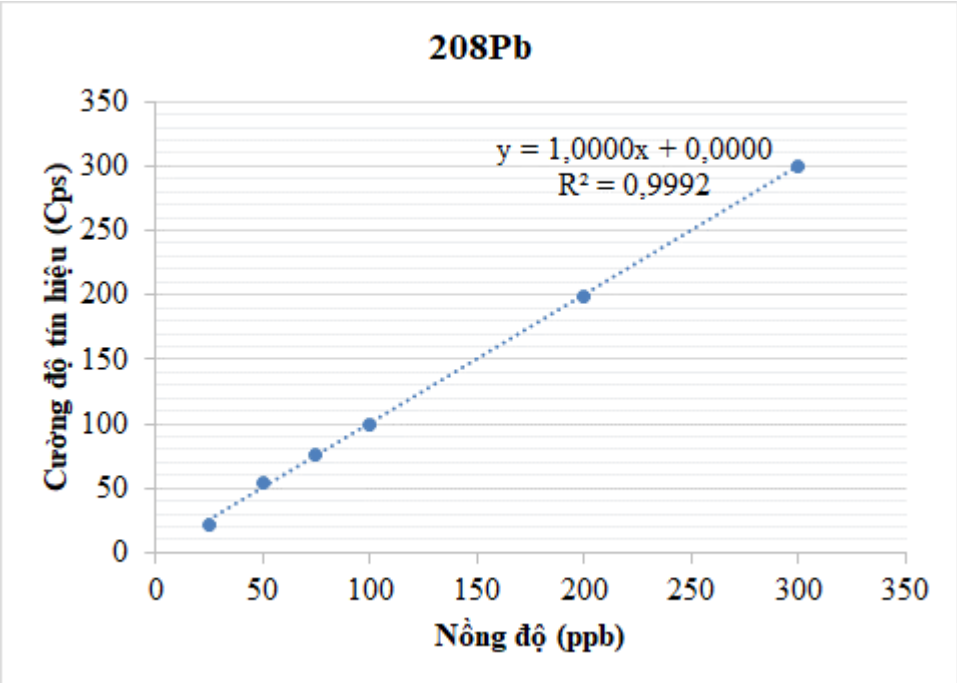

111Cd
y = 23,0359x - 17,1077
R² = 0,9945
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
20
40
60
80
100
120
0
1
2
3
4
5
6

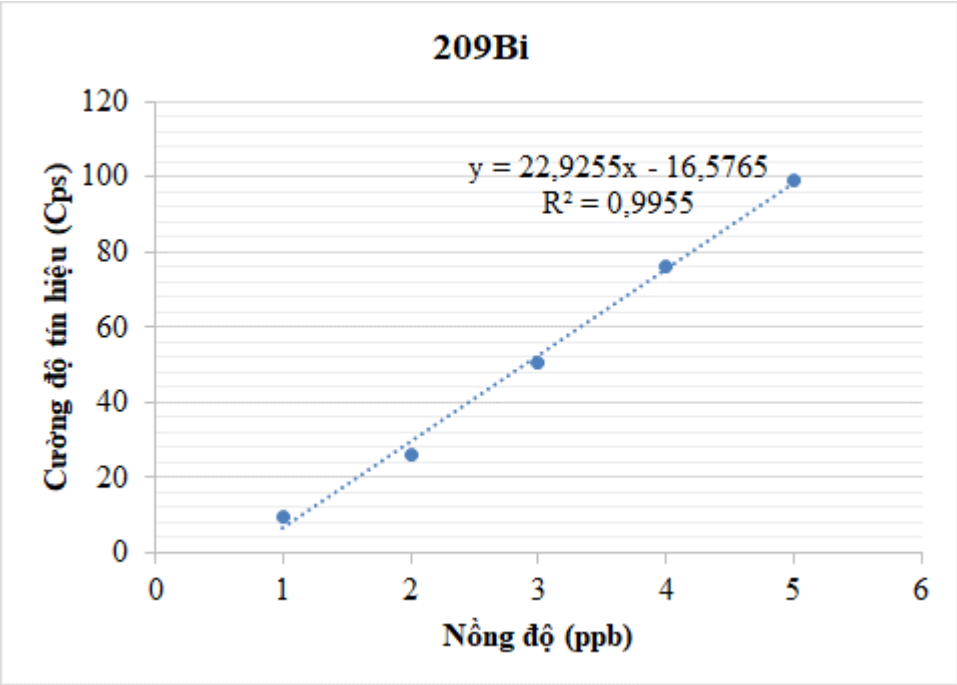

101Sb
y = 0,9830x + 0,3414
R² = 0,9981
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
50
100
150
200
250
300
350
0
50
100
150
200
250
300
350

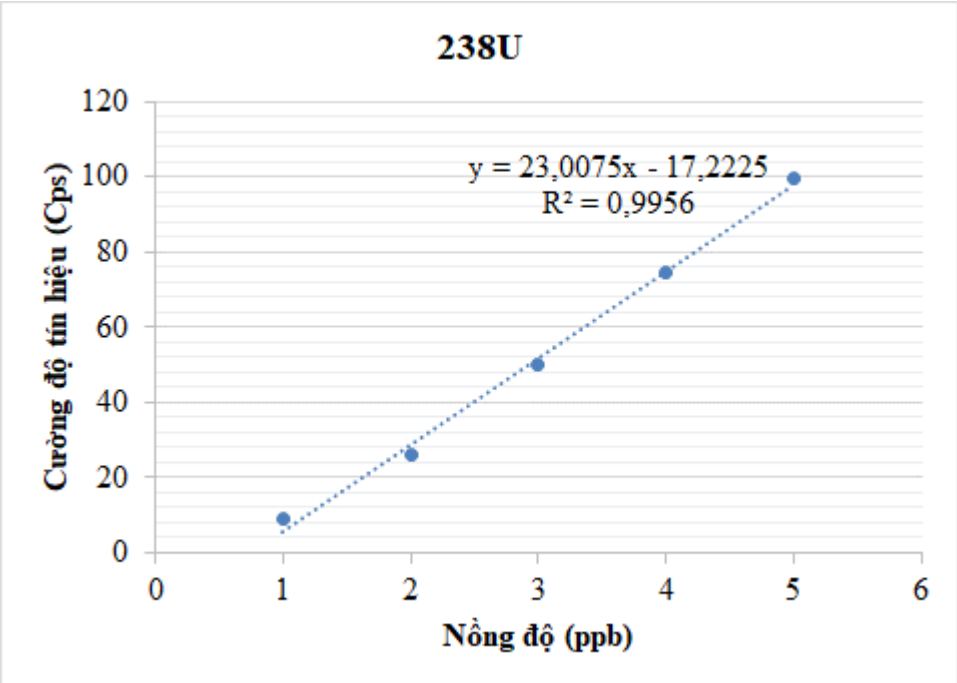

133Cs
y = 23,1275x - 16,7825
R² = 0,9955
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
20
40
60
80
100
120
0
1
2
3
4
5
6


202Hg
y = 1,0000x - 0,0001
R² = 0,9994
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
2
4
6
8
10
12
0
2
4
6
8
10
12


205Tl
y = 23,0065x - 16,6195
R² = 0,9971
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
20
40
60
80
100
120
0
1
2
3
4
5
6


208Pb
y = 1,0000x + 0,0000
R² = 0,9992
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
50
100
150
200
250
300
350
0
50
100
150
200
250
300
350


209Bi
y = 22,9255x - 16,5765
R² = 0,9955
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
20
40
60
80
100
120
0
1
2
3
4
5
6


238U
y = 23,0075x - 17,2225
R² = 0,9956
Cường độ tín hiệu (Cps)
Nồng độ (ppb)
0
20
40
60
80
100
120
0
1
2
3
4
5
6

Bảng S2. Bảng tính tải

	Variable number	Component 1	Component 2	Component 3	Component 4
51V	1	0.223130	-0.194385	0.820653	-0.294952
52Cr	2	-0.119553	**0.878864**	0.099011	0.179372
55Mn	3	**0.742464**	0.434737	0.001643	0.010435
57Fe	4	-0.621870	0.694899	-0.047241	-0.114864
59 Co	5	-0.716187	0.457692	0.052884	-0.092487
60Ni	6	-0.569557	**0.724387**	-0.070368	0.023261
63Cu	7	0.401447	0.643833	-0.251390	-0.272024
66Zn	8	**0.810204**	0.358189	0.018084	0.104564
75As	9	**0.777842**	-0.271788	0.047368	0.164592
107Ag	10	-0.433094	-0.797558	0.153910	-0.118090
111Cd	11	0.228926	0.620930	0.317511	-0.463964
121Sb	12	**0.920529**	0.292853	-0.043813	0.036611
208Pb	13	-0.220561	0.436295	0.545656	0.576187

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

Số: 1815 /QĐ-HVKHCN

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

Hà Nội, ngày 02 tháng 11 năm 2022

QUYẾT ĐỊNH
Về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ

GIÁM ĐỐC
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Căn cứ Quyết định số 2051/QĐ-VHL ngày 29/12/2014 của Chủ tịch Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam về việc ban hành Quy chế tổ chức và hoạt động của Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cứ Thông tư số 15/2014/TT-BGDĐT ngày 15/5/2014 của Bộ trưởng Bộ Giáo dục và Đào tạo ban hành Quy chế đào tạo trình độ thạc sĩ;

Căn cứ Quyết định số 775/QĐ-HVKHCN ngày 21/11/2016 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ ban hành Quy chế đào tạo trình độ thạc sĩ;

Căn cứ Quyết định số 1982/QĐ-HVKHCN ngày 07/12/2020 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận học viên cao học trúng tuyển đợt 2 năm 2020;

Căn cứ Quyết định số 375/QĐ-HVKHCN ngày 04/4/2022 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận đề tài và cử người hướng dẫn luận văn thạc sĩ;

Xét đề nghị của Trưởng khoa Khoa Hóa học, Trưởng phòng Đào tạo.

QUYẾT ĐỊNH:

Điều 1. Thành lập Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ cho học viên Phùng Thị Tính với đề tài: "**Nghiên cứu xác định hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong một số giống ngô lai ở Hà Nội bằng thiết bị ICP/MS**"

Chuyên ngành: Hóa phân tích Mã số: 8 44 01 18

Danh sách thành viên Hội đồng đánh giá luận văn kèm theo Quyết định này.

Điều 2. Hội đồng có trách nhiệm đánh giá luận văn thạc sĩ theo đúng quy chế hiện hành của Bộ Giáo dục và Đào tạo, Học viện Khoa học và Công nghệ. Quyết định này có hiệu lực trong thời hạn tối đa 60 ngày làm việc kể từ ngày ký.

Hội đồng tự giải thể sau khi hoàn thành nhiệm vụ.

Điều 3. Trưởng phòng Tổ chức - Hành chính và Truyền thông, Trưởng phòng Đào tạo, Trưởng phòng Kế toán, Trưởng khoa Khoa Hóa học, các thành viên có tên trong danh sách Hội đồng và học viên cao học có tên tại Điều 1 chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này./.

Nơi nhận:
- Như Điều 3;
- Lưu hồ sơ học viên;
- Lưu: VT, ĐT, TN.14.

GIÁM ĐỐC

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

GS.TS. Vũ Đình Lãm

DANH SÁCH HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ

(Kèm theo Quyết định số 1815/QĐ-HVKHCN ngày 02/11/2022 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ)

Cho luận văn của học viên: Phùng Thị Tính

Tên đề tài: **Nghiên cứu xác định hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong một số giống ngô lai ở Hà Nội bằng thiết bị ICP/MS**

Chuyên ngành: Hóa phân tích

Mã số: 8 44 01 18

Người hướng dẫn 1: PGS.TS. Nguyễn Quang Trung, Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn 2: TS. Trương Ngọc Minh, Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

TT	Họ và tên, học hàm, học vị	Chuyên ngành	Cơ quan công tác	Trách nhiệm trong Hội đồng
1.	GS.TS. Nguyễn Văn Tuyến	Hóa hữu cơ	Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN	Chủ tịch
2.	TS. Vũ Đức Nam	Khoa học và Công nghệ môi trường	Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao công nghệ, Viện Hàn lâm KHCNVN	Phản biện 1
3.	TS. Trần Quang Hải	Hóa phân tích	Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Bộ Công Thương	Phản biện 2
4.	PGS.TS. Trần Mạnh Trí	Hóa hữu cơ	Trường Đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội	Ủy viên
5.	TS. Nguyễn Văn Thường	Hóa môi trường	Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao công nghệ, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên-Thư ký

Hội đồng gồm 05 thành viên./.

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

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

Hà Nội, ngày 21 tháng 11 năm 2022

BIÊN BẢN HỌP HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ

Thực hiện Quyết định số: 1815/QĐ-HVKHCN ngày 02/11/2022 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ của học viên Phùng Thị Tính

Tên đề tài: **Nghiên cứu xác định hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong một số giống ngô lai ở Hà Nội bằng thiết bị ICP/MS**

Chuyên ngành: Hóa phân tích

Mã số: 8 44 01 18

Hôm nay, ngày 21/11/2022 Hội đồng đã họp tại phòng 1513 Học viện Khoa học và Công nghệ vào lúc 9h00, Hội đồng gồm 05 thành viên:

TT	Họ và tên	Chức danh
1.	GS.TS. Nguyễn Văn Tuyến	Chủ tịch
2.	TS. Vũ Đức Nam	Phản biện 1
3.	TS. Trần Quang Hải	Phản biện 2
4.	PGS.TS. Trần Mạnh Trí	Ủy viên
5.	TS. Nguyễn Văn Thường	Ủy viên- Thư ký

Thành viên vắng mặt:

NỘI DUNG LÀM VIỆC

1. Đại diện cơ sở đào tạo đọc quyết định thành lập Hội đồng đánh giá luận văn
2. Chủ tịch Hội đồng, điều khiển phiên họp
3. Thư ký HĐ, đọc lí lịch khoa học và bảng điểm của học viên
4. Học viên trình bày luận văn trước Hội đồng
5. Phản biện 1, đọc bản nhận xét luận văn, đặt câu hỏi.

Câu hỏi:

1. Tại sao đề tài lại lựa chọn 18 kim loại để phân tích? Dựa trên tiêu chuẩn nào, giá chuẩn nào?
2. Tác giả mới đưa ra kết quả đã so sánh với các tg trước đây đối nghiên cứu ở VN?

Học viên trả lời

Đề tài mang mười xác định đã thời các kiến đoạn tự mô bộ tự thuật ICP/MS tốt 1 lần xét tự nhất

6. Phản biện 2, đọc bản nhận xét luận văn, đặt câu hỏi

Câu hỏi:

Khi hay sử dụng thuật ngữ "ô nhiễm KLN" tự nhiễm mô. Nên đưa ra các khái niệm, khi nào khi đúng.

Học viên trả lời

7. Các thành viên HĐ và những người tham dự nêu câu hỏi

Câu hỏi:

LOD, LOQ tính toán làm sao cụ thể và phương pháp sắp xếp lại tài liệu tham khảo

Học viên trả lời

Học viên tập thu và chỉ sửa lại cho phù hợp.

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên người phản biện: Trần Quang Hải.....

Học hàm, học vị: Tiến sĩ.....

Chuyên ngành: Hóa phân tích.....

Cơ quan công tác: Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội.....

Họ và tên học viên: Phùng Thị Tính.....

Tên đề tài: ***Nghiên cứu xác định hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong một số giống ngô lai ở Hà Nội bằng thiết bị ICP/MS*** .....

Chuyên ngành: Hóa Phân tích.....

Mã số: 8 44 01 18.....

NỘI DUNG NHẬN XÉT

1. Tính cấp thiết, tính thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận văn:

Hiện nay, với sự phát triển nhanh chóng của quá trình sản xuất công nghiệp, sự ô nhiễm môi trường cũng đã gia tăng đến mức đáng lo ngại, đặc biệt là sự ô nhiễm kim loại nặng. Bên cạnh những lo ngại về rau không an toàn do sử dụng hóa chất bảo vệ thực vật, hóa chất kich thích snh trưởng thì còn có những lo ngại về sự tích tụ kim loại trong nông sản, lương thực, rau củ do ô nhiễm nước tưới, đất trồng.

Tại Việt Nam, ngô là cây lương thực quan trọng, đứng thứ hai sau cây lúa. Ngô được biết đến là loại thực vật có khả năng tích lũy ô nhiễm cao nên có nhiều nguy cơ tích lũy ô nhiễm kim loại nặng. Nếu ngô bị ô nhiễm kim loại nặng có thể gây hại cho sức khỏe cho người sử dụng. Ở Việt Nam chưa có các nghiên cứu cụ thể về sự ô nhiễm kim loại nặng trong các giống ngô lai (hiện đang được trồng nhiều ở ngoại thành Hà Nội như Đan Phượng; Phúc Thọ; Ba Vì…). Vì vậy, đề tài ***Nghiên cứu xác định hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong ngô lai trồng ở Hà Nội*** là một nghiên cứu khá mới, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình khoa học, luận văn đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo:

Không có sự trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình khoa học, luận văn đã công bố ở trong và ngoài nước.

Luận văn trích dẫn tài liệu tham khảo đầy đủ, rõ ràng, kết quả nghiên cứu trung thực, đảm bảo tính chính xác và tin cậy.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung nghiên cứu cũng như với chuyên ngành và mã số đào tạo:

Tên đề tài phù hợp với nội dung nghiên cứu, hoàn toàn phù hợp với chuyên ngành và mã số đào tạo

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp nghiên cứu đã sử dụng để hoàn thành luận văn:

Luận văn đã sử dụng phương pháp nghiên cứu:

- Phương pháp lấy mẫu theo TCVN 9016:2011 là phương pháp tiêu chuẩn hiện hành;
- Phương pháp phá mẫu bằng lò vi sóng Marss 6 (CEM, NC, USA);
- Phương pháp ICP-MS phân tích đồng thời 18 kim loại trên thiết bị ICP-MS 7900 - Agilent (Nhật Bản)
- Phương pháp thống kê đa biến xử lý số liệu trên phân mềm STATISTICA

Đây là các phương pháp hiện đại có có độ tin cậy cao.

5. Kết quả nghiên cứu của luận văn:

Khảo sát thành công điều kiện phân tích và thẩm định giá trị sử dụng của phương pháp phân tích 18 nguyên tố kim loại nặng trên thiết bị ICP-MS.

Áp dụng thành công phương pháp phân tích đã xây dựng để định lượng các kim loại nặng trong ngô, xác định được hàm lượng 13/18 kim loai, (5 kim loai không phát hiện được).

Tiến hành đánh giá xu hướng tích lũy kim loại (theo khu vực và theo giống) trong các mẫu bằng phương pháp thống kê đa biến PCA, qua đó thấy rằng tich lũy kim loai nặng ở các mẫu theo khu vực không có xu hướng rõ ràng, nhưng có cùng xu hướng theo cùng giống.

Nghiên cứu đã góp phần xác định mức độ ô nhiễm kim loại nặng trong ngô lai trồng ở Hà Nội.

6. Đóng góp mới của luận văn:

Kết quả nghiên cứu về hàm lượng kim loại nặng trong 3 giống ngô lai LVN10, CP888 và CP999 trồng ở Hà Nội và kết quả đánh giá xu hướng tích lũy kim loại nặng trong ngô theo khu vực trồng và theo giống là những đóng góp mới của luận văn.

7. Những hạn chế, thiếu sót của luận văn về nội dung và hình thức:

- Phần trình bày về lựa chọn các phương pháp phân tích cần được diễn đạt lại cho rõ hơn.
- Biện luận về kết quả phân tích thu được cần nêu bật được ý nghĩa thực tiễn của luận văn.
- Một số lỗi chế bản cần được chỉnh sửa.

8. Nếu tác giả chưa viết bài báo khoa học thì nội dung của luận văn có thể được viết thành các bài báo để gửi đăng trên trên tạp chí khoa học, sách chuyên ngành hoặc tuyển tập công trình hội nghị khoa học cấp quốc gia, quốc tế hay không?

Nội dung của luận văn có thể được viết thành các bài báo để gửi đăng trên trên tạp chí khoa học hoặc tuyển tập công trình hội nghị khoa học cấp quốc gia.

ÔNG
HỌC
NGHIỆP
NỘI

9 . Kết luận chung (khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận văn Thạc sĩ; luận văn có thể đưa ra bảo vệ để nhận học vị Thạc sĩ được hay không?):

Luận văn ***Nghiên cứu xác định hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong một số giống ngô lai ở Hà Nội bằng thiết bị ICP/MS*** của học viên Phùng Thị Tính đáp ứng các yêu cầu đối với một luận văn Thạc sĩ. Tôi đồng ý đề nghị tác giả Phùng Thị Tính được bảo vệ để nhận học vị Thạc sĩ.

Hà Nội, ngày 12 tháng 11 năm 2022

Người phản biện

TS. Trần Quang Hải

Xác nhận của cơ quan công tác

Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội Xác nhận TS. Trần Quang Hải là giảng viên Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

TL. HIỆU TRƯỞNG

TRƯỞNG PHÒNG TCHC

BỘ CÔNG THƯƠNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP HÀ NỘI

Nguyễn Văn Thiện

Lưu ý:

- *Nhận xét được làm thành 02 bản, có chữ ký của người nhận xét và xác nhận của cơ quan công tác (nếu đang công tác) và gửi về phòng Đào tạo 02 ngày trước buổi bảo vệ.*
- *Địa chỉ liên hệ: Nguyễn Thị Thanh Ngân phòng Đào tạo, Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội. ĐT: 0989322368*

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên người phản biện: Vũ Đức Nam

Học hàm, học vị: TS

Chuyên ngành: Hoá công nghệ và Môi trường

Cơ quan công tác: Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ

Họ và tên học viên: Phùng Thị Tính

Tên đề tài: Nghiên cứu xác định hàm lượng kim loại nặng bằng kỹ thuật một số quang học ở Hà Nội bằng thiết bị ICP/MS

Chuyên ngành: Hoá Phân tích

Mã số: 8440118

NỘI DUNG NHẬN XÉT

1. Tính cấp thiết, tính thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận văn:

Ô nhiễm kim loại nặng trong thực phẩm, đất là các loại ngũ cốc, ngũ ngày càng được quan tâm do ngộ độc thực tế đã có khả năng tích lũy kim loại các hiện các nghiên cứu về mức độ kim loại trong ngũ cốc, Thực tế Việt Nam đã chưa có quy định ngưỡng cho phép nên việc xây dựng phương pháp phân tích là cần thiết

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình khoa học, luận văn đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo:

So với các công trình khoa học, luận văn đã công bố trong và ngoài nước, thì nghiên cứu quan của người đã là không trùng lặp. Số liệu trung thực, rõ ràng và đầy đủ.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung nghiên cứu cũng như với chuyên ngành và mã số đào tạo:

Tên đề tài với nội dung nghiên cứu là phù hợp với chuyên ngành và mã số đào tạo.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp nghiên cứu đã sử dụng để hoàn thành luận văn:

Mẫu kết luận bài toán thực tế (ngô) bằng thuật toán TCP/IP là phương pháp phân tích hiện đại, có độ tin cậy cao.

5. Kết quả nghiên cứu của luận văn:

- Nghiên cứu đã thiết kế, xây dựng được phần mềm nguồn kim loại, khảo sát ảnh hưởng độ, áp lực, tốc độ, giới hạn phát triển và giới hạn chất lượng.
- Áp dụng thành công phương pháp phân tích để xây dựng đặc trưng cấu trúc bề mặt 45 mẫu nguồn và đánh giá xu hướng kim loại trong các mẫu theo khung nhìn sử dụng phương pháp thống kê đa biến PCA.

6. Đóng góp mới của luận văn:

- Luận văn đã góp phần xác định mối tương quan nhóm kim loại này trong ngô bằng thiết bị. Duy nhất cần nghiên cứu sâu hơn để đánh giá sự kết hợp kim loại này và xác định các giới hạn gây ô nhiễm đất ngô.

7. Những hạn chế, thiếu sót của luận văn về nội dung và hình thức:

Cần chú ra các ghi chú về tài liệu tham khảo

Các lỗi viết về khoa học

8. Nếu tác giả chưa viết bài báo khoa học thì nội dung của luận văn có thể được viết thành các bài báo để gửi đăng trên trên tạp chí khoa học, sách chuyên ngành hoặc tuyển tập công trình hội nghị khoa học cấp quốc gia, quốc tế hay không?

9 . Kết luận chung (khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận văn Thạc sĩ; luận văn có thể đưa ra bảo vệ để nhận học vị Thạc sĩ được hay không?):

Nhìn chung luận văn có bản đáp ứng các yêu cầu của luận văn Thạc sĩ và có thể đưa ra bảo vệ để nhận học vị Thạc sĩ

Hà nội, ngày ..... tháng 11 năm 2022

Xác nhận của cơ quan công tác

Người phản biện
(Ký, ghi rõ họ tên)

Vũ Đức Dũng

Lưu ý:

- *Nhận xét được làm thành 02 bản, có chữ ký của người nhận xét và xác nhận của cơ quan công tác (nếu đang công tác) và gửi về phòng Đào tạo 02 ngày trước buổi bảo vệ.*
- *Địa chỉ liên hệ: Nguyễn Thị Thanh Ngân phòng Đào tạo, Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội. ĐT: 0989322368*

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

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

BẢN GIẢI TRÌNH CHỈNH SỬA LUẬN VĂN THEO KẾT LUẬN CỦA HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ tên học viên: Phùng Thị Tính Lớp:2020B

Tên đề tài luận văn: Nghiên cứu xác định hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong một số giống ngô lai ở Hà Nội bằng thiết bị ICP/MS

Chuyên ngành: Hóa phân tích

Mã số: 8440118

Người hướng dẫn khoa học: PGS. TS. Nguyễn Quang Trung và TS. Trương Ngọc Minh

Ngày bảo vệ luận văn: 15/11/2022

Căn cứ biên Bản họp Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ, học viên đã chỉnh sửa luận văn như sau:

STT	Nội dung đề nghị bổ sung, chỉnh sửa	Nội dung đã bổ sung, chỉnh sửa
1	Bổ sung và chỉnh sửa các tài liệu trích dẫn	-Các tài liệu trích dẫn được bổ sung và điều chỉnh tại trang 1.
2	Chỉnh sửa lại các lỗi chính tả, thống nhất cách dùng thuật ngữ khoa học	Đã chỉnh sửa các lỗi bao gồm: + tên địa danh tại trang 3 + tên phương pháp tại trang 42 + thống nhất tên kim loại, hóa chất là tiếng anh
3	Phần trình bày về lựa chọn các phương pháp phân tích cần được diễn đạt lại cho rõ hơn	Đã chỉnh sửa lại phần trình bày về lựa chọn các phương pháp phân tích ở mục 1.3
4	Biện luận về kết quả phân tích thu được cần nêu bật được ý	Đã chỉnh sửa lại kết luận

	nghĩa thực tiễn của luận văn	
5	Kiểm tra lại đơn vị tính LOD, LOQ	Đã chỉnh sửa lại đơn vị tính LOD và LOQ tại mục 2.3.4

Lưu ý: Trong trường hợp Hội đồng yêu cầu xin ý kiến của 02 phản biện sau bảo vệ, học viên cần xin chữ ký của 02 phản biện xác nhận.

Hà Nội, ngày 27 tháng 11 năm 2022

TẬP THỂ HƯỚNG DẪN **HỌC VIÊN**

PGS. TS. Nguyễn Quang Trung **TS. Trương Ngọc Minh** **Phùng Thị Tính**

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

GS.TS. Nguyễn Văn Tuyến

XÁC NHẬN CỦA HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
KT.GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Nguyễn Thị Trung