

NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỒNG VỊ BỀN TRONG NƯỚC CỦA TÁO SỬ DỤNG HỆ PHÂN TÍCH QUANG PHỔ LAZER LWIA - 24D – LOS GATOS ĐỂ HỖ TRỢ XÁC THỰC NGUỒN GỐC ĐỊA LÝ CỦA SẢN PHẨM

HÀ LAN ANH*, NGUYỄN THỊ TƯƠI, MAI ĐÌNH KIÊN, VÕ THỊ ANH, VŨ HOÀI,
ĐOÀN THÚY HẬU

Viện Khoa học và Kỹ thuật Hạt nhân, 179 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: meetanh@yahoo.com

Tóm tắt: Nghiên cứu này xây dựng phương pháp chiết nước của táo bằng kỹ thuật chân không đông lạnh và phân tích trên hệ phân tích quang phổ laser LWIA - 24D - Los Gatos để xác định thành phần đồng vị bền $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ trong nước của táo từ Mỹ và Newzeland hỗ trợ đánh giá nguồn gốc địa lý của sản phẩm. Kết quả chiết - cân và kiểm tra t-test với mức ý nghĩa $\alpha = 5\%$ và $P < 0,05$ cho thấy phương pháp chiết ổn định, lượng nước thu được đảm bảo cho phân tích thành phần đồng vị bền vì không có dấu hiệu thống kê chỉ ra sự khác nhau giữa các giá trị trung bình của lượng nước thu được từ nhiều lần chiết khác nhau của cùng một loại mẫu với độ lệch chuẩn nhỏ hơn hoặc bằng 0,03 (g). Kết quả phân tích các thành phần đồng vị trong mẫu nước của táo cho thấy độ ổn định và độ tin cậy đạt yêu cầu theo tiêu chuẩn của nhà sản xuất đưa ra đối với phép phân tích thành phần đồng vị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ với độ lệch chuẩn của các mẫu đều nhỏ hơn 0,3‰ với các sai số chuẩn cũng nhỏ hơn 0,3‰. Các kết quả phân tích thành phần đồng vị bền trong nước mẫu táo của Mỹ, Newzeland cho thấy sự khác biệt trong dấu hiệu của thành phần đồng vị bền đây là cơ sở để hỗ trợ xác thực nguồn gốc địa lý sản phẩm.

Từ khóa: Thành phần đồng vị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$, Táo, Quang phổ hấp thụ laser, Nguồn gốc địa lý

1. MỞ ĐẦU

Đồng vị bền ^2H và ^{18}O đã được phát triển trở thành công cụ hữu ích cho quá trình điều tra quan hệ của nguồn nước với thực vật để nhận ra nguồn nước thực vật đã sử dụng và trả lời cho câu hỏi về nguồn gốc nước khác nhau của các thực vật ở các vùng miền khác nhau. Trong quá trình quang hợp của thực vật, nước là nguồn duy nhất cung cấp hydro để quang hợp, oxy được các thực vật lấy từ nhiều nguồn bao gồm oxy trong khí quyển và carbon dioxide, và nước trong đất. Do đó, thành phần đồng vị ^2H và ^{18}O của nước từ trái cây hay các loại rau rau phản ánh thành phần đồng vị của nước ngầm và nước khí tượng tại địa phương. Bên cạnh đó, sinh lý học thực vật đóng một vai trò quan trọng trong quá trình phân tách đồng vị của thực vật, ví dụ như việc mở hoặc đóng khe hở nhằm đáp ứng nguồn nước sẵn có trong môi trường, sự bốc hơi xảy ra trong quá trình trưởng thành của mỗi giai đoạn của cây cũng đóng một vai trò trong việc phân tách đồng vị (Kahmen, Schefuß, & Sachse, 2013) quá trình này làm cho việc làm giàu các đồng vị nặng của trong nước trái cây giúp các nghiên cứu phân biệt loại và nguồn gốc địa lý sản phẩm.

Do đặc tính phụ thuộc của mức độ phân tách đồng vị vào nhiệt độ, vĩ độ, điều kiện tự nhiên như trên mà cơ quan nguyên tử năng quốc tế (IAEA) tư vấn cho các nước thành viên phương pháp sử dụng các giá trị thành phần đồng vị bền của Hydro và Oxy là $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ cho việc mô tả đặc điểm nguồn gốc địa lý.

Phương pháp phân tích thành phần đồng vị bền cũng là một công cụ hữu ích trong việc kiểm soát tính xác thực và nguồn gốc thực phẩm, thành phần thực phẩm và đồ uống, đặc biệt là nước trái cây và rượu được nhiều nghiên cứu trên thế giới thực hiện (Kelly và cs 2005;

Karyne và cs 2017). Ở Việt Nam đang thực hiện dự án truy xuất nguồn gốc thực phẩm bằng công nghệ thông tin (IT) dựa trên bộ cơ sở dữ liệu từ trung tâm mã số, mã vạch Quốc gia GS1 Việt Nam trực thuộc Viện tiêu chuẩn chất lượng Việt Nam, nhưng việc này chỉ thực hiện được nếu nguồn gốc sản phẩm được cung cấp đúng, đủ và có sự hợp tác chặt chẽ giữa nhà cung cấp dịch vụ truy xuất điện tử (thiết kế phần mềm) với các bên tham gia chuỗi sản xuất sản phẩm. Vì vậy, việc nghiên cứu xác lập căn cứ khoa học đủ tin cậy trong việc truy xuất nguồn gốc thực phẩm đang là một vấn đề mới, cấp thiết trong thực tiễn.

Hiện nay, trên thị trường Việt Nam có rất nhiều các loại tảo nhập khẩu có nguồn gốc chủ yếu từ các nước như Mỹ, Newzealand, và Trung Quốc với nhiều chủng loại đa dạng và phong phú. Số liệu do Tổng cục hải quan cung cấp chỉ riêng năm 2017, tổng lượng nhập khẩu tảo của nước ta đạt 100.882 tấn, trị giá 69.191.936 USD và giá trị nhập khẩu tảo từ Hoa Kỳ 28.100.000 USD, New Zealand: 16.400.000 USD, Trung Quốc: 11.900.000 USD trong khi đó Pháp, Úc, Hàn Quốc chưa đến 1%. Nhưng có một thực trạng đó là sự thiếu trung thực của người cung cấp sản phẩm là nguyên nhân gây ra cho người tiêu dùng nỗi lo sản phẩm không đảm bảo an toàn. Do vậy, khả năng xác định nguồn gốc đang trở thành thiết yếu trong thương mại và mang tính pháp lý, truy xuất nguồn gốc thực phẩm nếu thực hiện hóa thành công sẽ mang lại lợi ích cho nhà sản xuất lẫn người tiêu dùng.

Nhóm nghiên cứu dựa trên các cơ sở khoa học và các nghiên cứu trên thế giới làm tiền đề để đặt ra mục tiêu nghiên cứu xây dựng phương pháp phân tích thành phần đồng vị bền của Hydro $\delta^2\text{H}$ và Oxy $\delta^{18}\text{O}$ trong nước tảo tươi để hỗ trợ trong việc xác thực nguồn gốc địa lý của sản phẩm tảo nhập khẩu.

2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1. Phương pháp xử lý mẫu

Nước được chiết từ tảo tươi bằng phương pháp chiết chân không đông lạnh, đây là phương pháp đã được chứng minh là phương pháp chiết nhanh, ưu việt trong việc hạn chế chiết đồng thời các chất hữu cơ lẫn mẫu (N.Orlowski và cs, 2013., Cody Millar và cs, 2018). Phương pháp này được thực hiện tại phòng thí nghiệm thủy văn đồng vị dựa trên hướng dẫn của bản TECHDOC 1783 về “Các phương pháp hỗ trợ lấy mẫu và chuẩn bị mẫu cho phân tích đồng vị và hạt nhân” do IAEA ban hành. Để chiết nước từ mẫu, mẫu được cân từ 2 – 5 (g) vào lọ thủy tinh, phủ lên bề mặt mẫu một lớp bông thủy tinh, ghi nhãn và đưa vào đông đá. Một hệ chiết gồm các ống nghiệm thủy tinh Duran đựng mẫu cần chiết và ống thu nước được kết nối như hình 1. Các hệ chiết này được lắp đặt để hút chân không, nối hệ ống chiết với hệ bơm hút chân không, hút chân không tối thiểu 30s, nếu áp suất tăng quá 2mBar tiếp tục kiểm tra kết nối và hút chân không lại. Khi đạt chân không, ngắt kết nối với hệ bơm đặt lọ có mẫu vào bếp gia nhiệt (100°C trong 120 phút) lọ thu mẫu vào bình chứa Nitơ lỏng. Dây amiang và giấy phoi nhôm được cuốn trên ống chuyên để hạn chế đọng nước trên ống. Thu mẫu để tan đá và đưa vào lọ để phân tích đồng vị.



Hình 1. Mô hình kết nối các ống nghiệm trong hệ chiết

2.2. Phương pháp phân tích mẫu sử dụng thiết bị quang phổ hấp thụ laser

Phân tích thành phần đồng vị bền $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ được thực hiện trên thiết bị quang phổ hấp thụ laser LWIA-24D (Hình 2). Mẫu nước được đưa vào buồng hóa hơi qua hệ bơm mẫu tự động sau đó hơi nước đi vào buồng quang học có môi trường chân không cao. Điốt laser tạo ra tia bức xạ có bước sóng gần vùng quang phổ tia hồng ngoại đi qua hơi nước trong buồng quang học. Các gương phản xạ cao trong buồng quang học thu nhận những photon laser và tạo hàng nghìn tia khác xuyên qua hơi nước để nâng cao hiệu suất xác định sự hấp thụ ánh sáng của các đồng vị trong nước. Các tia sau khi ra khỏi buồng quang học, những photon laser còn lại được hội tụ thông qua một thấu kính trên detector photon từ đó xác định được sự hấp thụ quang học thông qua bộ thu nhận và phân tích dữ liệu, tại đây sự hấp thụ quang học được chuyển thành thành phần đồng vị của mẫu bằng cách so sánh với sự hấp thụ của chuẩn trong máy đã biết giá trị đồng vị. Sau mỗi mẫu đo đạc, hơi nước trong buồng quang học được hút ra bằng bơm hút chân không. Hiệu ứng nhớ sau mỗi lần phân tích được loại trừ bằng cách bơm phân tích 3 lần chuẩn bị trước 3 lần phân tích lấy giá trị.



Hình 2. LGR - LWIA-24D - Máy phân tích tỷ số đồng vị trong nước

2.3. Phương pháp tính toán kết quả đo đồng vị trong mẫu

Thành phần đồng vị bền của Hydro $\delta^2\text{H}$ và Oxy $\delta^{18}\text{O}$ là tỷ số giữa đồng vị nặng và đồng vị nhẹ trong mẫu so với tỷ số chuẩn biểu thị bằng giá trị $\delta\%$ như sau:

$$\delta^{\text{NE}} = \left(\frac{R_{\text{mẫu}}}{R_{\text{chuẩn}}} - 1 \right) \times 1000$$

Trong đó N là đồng vị nặng của nguyên tố E (H hoặc O) và R là tỷ số của đồng vị nặng với đồng vị nhẹ ($^2\text{H}/^1\text{H}$ hoặc $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). Giá trị δ được báo cáo theo chuẩn V-SMOW, Standard Mean Ocean Water, là mẫu chuẩn do IAEA cung cấp.

2.4. Thiết kế thí nghiệm thẩm định độ tin cậy của phương pháp và các yếu tố ảnh hưởng

Nhóm nghiên cứu đã thực hiện các thí nghiệm xác định tính đúng đắn của phương pháp chiết và phương pháp đo của phòng thí nghiệm để xác định thành phần đồng vị bền, các vấn đề thí nghiệm được đặt ra trong bảng 1.

Bảng 1. Các vấn đề được đặt ra để khảo sát trong quá trình thí nghiệm

Thí nghiệm	Đặt vấn đề	Giải pháp
1	Hệ chiết chân không đông lạnh được thiết lập tại phòng thí nghiệm có phù hợp để chiết nước phân tích đồng vị bền không?	Thực hiện phân tích và so sánh thành phần đồng vị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ của nước máy tại phòng thí nghiệm trước và sau quá trình chiết chân không đông lạnh
2	Khả năng tách nước từ tảo của quá trình chiết như thế nào?	Chiết mẫu và cân lặp lại nhiều lần để tính lượng nước thu được và độ ổn định của phương pháp

3	Độ chính xác của phép phân tích thực hiện trên khối phổ kế laser như thế nào?	Thực hiện phép đo lặp lại với nhiều mẫu đo, mỗi mẫu đo được lặp lại 6 lần để tính toán độ chụm (mô tả bằng độ lệch chuẩn) và độ đúng (mô tả bằng độ chệch bias) cho phép phân tích. Các mẫu trước khi đo được thực hiện theo quy trình chiết chân không đông lạnh.
4	Có ảnh hưởng của điều kiện trong phòng thí nghiệm khi chuẩn bị mẫu đến kết quả đồng vị hay không?	Thực hiện thí nghiệm so sánh giá trị đồng vị của các mẫu được chuẩn bị trong điều kiện phòng thí nghiệm và mẫu được chuẩn bị trong buồng sạch hút chân không?
5	Thời gian chiết mẫu ảnh hưởng đến giá trị đồng vị như thế nào?	Chiết các mẫu theo thời gian khác nhau và so sánh giá trị đồng vị?
6	Độ ổn định của phép phân tích nước chiết từ tảo như thế nào?	Khảo sát độ ổn định bằng phép đo lặp lại nhiều lần trên máy quang phổ hấp thụ lazer

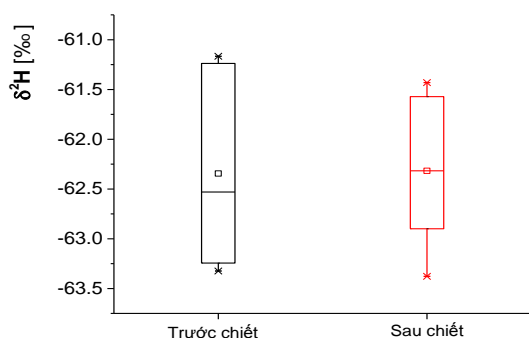
Các mẫu chuẩn được sử dụng cho thí nghiệm này được dùng là V-SMOW do IAEA cung cấp và các chuẩn làm việc tại phòng thí nghiệm của hãng Losgatos cũng như các mẫu chuẩn do phòng thí nghiệm chuẩn bị đã được phân tích so sánh với phòng thí nghiệm Thủy văn đồng vị tại Viên, Áo.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

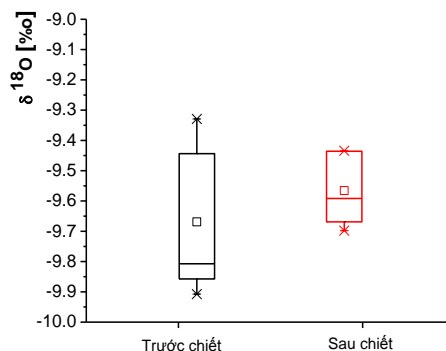
3.1. Đánh giá phương pháp chiết chân không đông lạnh ảnh hưởng đến thành phần đồng vị của mẫu được chiết

Để thực hiện đánh giá này nhóm nghiên cứu đã thực hiện phân tích mẫu nước máy tại phòng thí nghiệm và so sánh giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ của nước máy tại phòng thí nghiệm trước và sau quá trình chiết chân không đông lạnh. Mẫu trước khi chiết và mẫu sau khi chiết được thực hiện phân tích thành phần đồng vị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ trên hệ quang phổ lazer LWIA-24D.

Kết quả phân tích được kiểm tra t-test với mức ý nghĩa $\alpha = 5\%$, $p < 0,05$ cho thấy không có dấu hiệu thống kê khác nhau giữa giá trị $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ của nước máy trong phòng thí nghiệm trước chiết và sau chiết (Hình 3, Hình 4). Giá trị trung bình $\delta^2\text{H}$ của mẫu nước trước và sau chiết gần như giống nhau -62,34 ‰ cho mẫu trước chiết và -62,32 ‰ cho mẫu sau chiết, tương tự với giá trị trung bình $\delta^{18}\text{O}$ của mẫu nước trước và sau chiết -9,67‰ cho mẫu trước chiết và -9,57‰ cho mẫu sau chiết cũng chỉ ra không có sự khác nhau của các giá trị trước và sau chiết (Bảng 2, Bảng 3).



Hình 3. So sánh giá trị δ^2H trước và sau quá trình chiết mẫu chân không - đông lạnh



Hình 4. So sánh giá trị $\delta^{18}O$ trước và sau quá trình chiết mẫu chân không - đông lạnh

Bảng 2. Mô tả thống kê giá trị δ^2H của nước máy tại phòng thí nghiệm trước và sau quá trình chiết mẫu chân không - đông lạnh

Phạm vi phân tán	Trước chiết δ^2H	Sau chiết δ^2H
Trung bình (n=6)	-62,34 [‰]	-62,32 [‰]
Sai số chuẩn	0,13	0,16
Trung vị	-62,53 [‰]	-62,32 [‰]
Độ lệch chuẩn	0,16	0,19
t Stat	-0,081	
Giá trị t tới hạn	2,245	
Giá trị tối thiểu	-63,32 [‰]	-63,38 [‰]
Giá trị tối đa	-61,17 [‰]	-61,43 [‰]

Bảng 3. Mô tả thống kê giá trị $\delta^{18}O$ của nước máy tại phòng thí nghiệm trước và sau quá trình chiết mẫu chân không - đông lạnh

Phạm vi phân tán	Trước chiết $\delta^{18}O$	Sau chiết $\delta^{18}O$
Trung bình (n =6)	-9,67 [‰]	-9,57 [‰]
Sai số chuẩn	0,12	0,06
Trung vị	-9,81 [‰]	-9,59 [‰]
Độ lệch chuẩn	0,06	0,03
t Stat	-0,81	
Giá trị t tới hạn	2,77	
Giá trị tối thiểu	-9,91 [‰]	-9,70 [‰]
Giá trị tối đa	-9,33 [‰]	-9,43 [‰]

Như vậy, kết quả phân tích và đánh giá thống kê cho thấy phương pháp chiết chân không - đông lạnh không làm ảnh hưởng đến thành phần đồng vị của mẫu được chiết.

3.2. Khảo sát, đánh giá khả năng tách nước từ tảo của phương pháp chiết chân không - đông lạnh

Dựa theo hướng dẫn của IAEA Techdoc 1783, mười năm mẫu tảo tươi được tiến hành theo đúng quy trình trong phần 2.1 để tính lượng nước thu được khi chiết 2 (g) mẫu tảo tươi và độ ổn định của quá trình chiết. Kết quả chiết – cân và kiểm tra t-test với mức ý nghĩa $\alpha = 5\%$, $p < 0,05$ cho thấy không có dấu hiệu thống kê chỉ ra sự khác nhau của lượng nước thu được từ các lần chiết khác nhau với các giá trị trung bình của lượng nước thu được từ nhiều lần chiết khác nhau của cùng một loại mẫu gần như không có sự khác biệt với độ lệch chuẩn nhỏ hơn hoặc bằng 0,03 (g). Từ kết quả này, ta có thể kết luận phương pháp chiết ổn định, lượng nước thu được đảm bảo cho phân tích tỷ số đồng vị bền (Bảng 4).

Bảng 4. Kết quả đánh giá lượng nước thu được và ổn định của phương pháp chiết

Loại táo	m_{1nước} (g)	m_{2nước} (g)	m_{3nước} (g)
Táo Rose newze 1	1,33	1,32	1,33
Táo Rose newze 2	1,35	1,33	1,35
Táo Rose newze 3	1,32	1,35	1,33
Táo Rose newze 4	1,34	1,33	1,35
Táo Rose newze 5	1,35	1,34	1,32
m trung bình (g)	1,34	1,33	1,34
Độ lệch chuẩn	0,01	0,01	0,01
Táo Gala USA 1	1,22	1,23	1,18
Táo Gala USA 2	1,17	1,22	1,22
Táo Gala USA 3	1,22	1,21	1,23
Táo Gala USA 4	1,23	1,20	1,21
Táo Gala USA 5	1,23	1,22	1,20
m trung bình (g)	1,21	1,22	1,21
Độ lệch chuẩn	0,03	0,01	0,02
Táo đá 1	1,48	1,47	1,44
Táo đá 2	1,47	1,45	1,44
Táo đá 3	1,44	1,47	1,45
Táo đá 4	1,48	1,44	1,47
Táo đá 5	1,44	1,47	1,47
m trung bình (g)	1,46	1,46	1,45
Độ lệch chuẩn	0,02	0,01	0,02

3.3. Nghiên cứu độ chính xác của phép phân tích thực hiện trên khối phổ kế laser

Theo TCVN 6910 1-6:2005 và tiêu chuẩn quốc tế ISO 5725 1-6:1994 hai thuật ngữ độ chụm và độ đúng diễn tả độ chính xác của phép phân tích. Do đó, để xác định độ chính xác của phép đo, nhóm nghiên cứu đã thực hiện phép đo lặp lại với nhiều mẫu đo, mỗi mẫu đo được lặp lại 6 lần để tính toán độ chụm (mô tả bằng độ lệch chuẩn) và độ đúng (mô tả bằng độ chệch bias) cho phép phân tích. Các mẫu trước khi đo được thực hiện quá trình chuẩn bị mẫu đo tương tự như mẫu thực theo quy trình chiết chân không đông lạnh. Các kết quả đạt được (Bảng 5, Bảng 6) cho thấy độ lệch chuẩn đối với phép đo $\delta^2\text{H}$ đều nhỏ hơn 0,3 ‰ và nhỏ hơn 0,1 ‰ đối với phép đo $\delta^{18}\text{O}$. Độ chệch bias đối với các phép đo đều rất nhỏ đạt giá trị xung quanh $\pm 1\%$.

Bảng 5. Kết quả thực hiện kiểm tra độ chính xác của phép đo δ^2H

Tên mẫu		STD 2C	STD 3C	STD 4C	Mẫu Sông Hồng	Mẫu Cát Bà
		δ^2H_{vsmow} ‰	δ^2H_{vsmow} ‰	δ^2H_{vsmow} ‰	δ^2H_{vsmow} ‰	δ^2H_{vsmow} ‰
Số lần phân tích	1	-123,20	-97,56	-51,65	-61,59	-14,70
	2	-123,19	-97,52	-51,53	-61,81	-14,85
	3	-123,01	-97,37	-51,72	-61,59	-14,79
	4	-123,27	-97,52	-51,75	-61,51	-14,98
	5	-123,00	-97,47	-51,70	-61,54	-14,87
	6	-122,94	-97,33	-51,50	-61,55	-14,74
Độ lệch chuẩn %		0,13	0,09	0,10	0,11	0,10
Giá trị trung bình %		-123,10	-97,46	-51,64	-61,60	-14,82
Giá trị gốc %		-123,30	-97,30	-51,60	-61,53 _{IAEA} validated	-14,84 _{IAEA} validated
Độ chệch bias %		-0,16	0,17	0,08	0,11	-0,12

Bảng 6. Kết quả thực hiện kiểm tra độ chính xác của phép đo $\delta^{18}O$

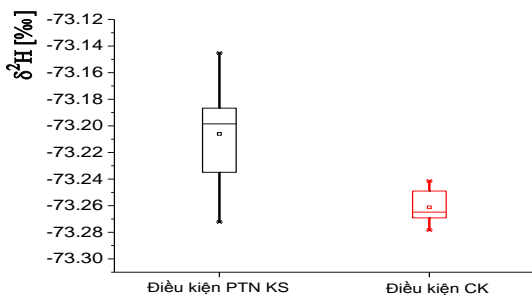
Tên mẫu		STD 2C	STD 3C	STD 4C	Mẫu Sông Hồng	Mẫu Cát Bà
		$\delta^{18}O_{vsmow}$ ‰	$\delta^{18}O_{vsmow}$ ‰	$\delta^{18}O_{vsmow}$ ‰	$\delta^{18}O_{vsmow}$ ‰	$\delta^{18}O_{vsmow}$ ‰
Số lần phân tích	1	-16,27	-13,38	-7,99	-8,82	-2,22
	2	-16,25	-13,35	-8,00	-8,90	-2,19
	3	-16,26	-13,37	-7,86	-9,02	-2,18
	4	-16,24	-13,36	-8,00	-9,06	-2,20
	5	-16,25	-13,33	-7,89	-8,99	-2,20
	6	-16,27	-13,37	-7,95	-8,86	-2,19
Độ lệch chuẩn %		0,01	0,02	0,06	0,09	0,01
Giá trị trung bình %		-16,25	-13,36	-7,95	-8,94	-2,20
Giá trị gốc %		-16,24	-13,39	-7,94	-9,06 IAEA validated	-2,22 IAEA validated
Độ chệch bias %		0,06	-0,22	0,13	-1,32	-0,94

Các giá trị gốc của mẫu thực hiện kiểm tra độ chính xác đều đã được chứng nhận bởi nhà cung cấp Los Gatos và IAEA với sai số tính theo độ lệch chuẩn $\pm 0,5$ ‰ với δ^2H và $\pm 0,15$ ‰ với $\delta^{18}O$. Dựa vào kết quả trình bày trên bảng 4 và bảng 5 với các độ lệch chuẩn đạt được lớn

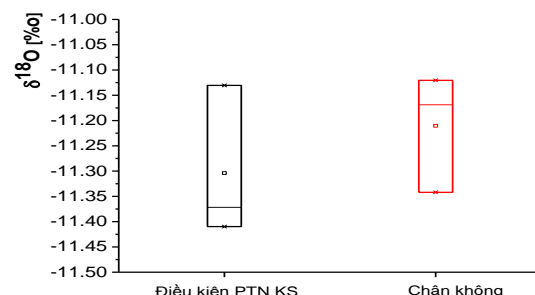
nhất $\pm 0,13$ ‰ đối với phép đo giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\pm 0,09$ ‰ đối với $\delta^{18}\text{O}$. Từ các kết quả kiểm tra độ lệch chuẩn và độ chệch bias chúng ta có thể khẳng định độ chính của phép phân tích khi thực hiện các quy trình chiết mẫu chân không đông lạnh và phân tích trên hệ phổ kế laser tại phòng thí nghiệm thủy văn đồng vị.

3.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện trong phòng thí nghiệm khi chuẩn bị mẫu đến kết quả thành phần đồng vị

Năm mẫu táo được chuẩn bị trong điều kiện phòng thí nghiệm nhiệt độ giao động trong khoảng 21°C đến 23°C độ ẩm khoảng 60%, 5 mẫu táo được chuẩn bị trong buồng sạch hút chân không. Các mẫu này được chuẩn bị từ cùng 1 quả táo được mua từ cửa hàng, được chiết nước và giá trị đồng vị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$. Kết quả đo được tính toán và kiểm định t-test với mức ý nghĩa $\alpha = 5\%$, $p < 0,05$ và trình bày tại hình 5, hình 6 cho thấy không có sự khác nhau về giá trị tỷ số đồng vị khi các mẫu được chuẩn bị trong cả 2 điều kiện môi trường 21°C đến 23°C độ ẩm khoảng 60% và buồng sạch hút chân không như trên. Nhưng trong điều kiện chân không kết quả có độ chụm tốt hơn. Do vậy, khi chuẩn bị mẫu luôn chọn điều kiện phòng thí nghiệm có điều hòa kiểm soát nhiệt độ, và độ ẩm hoặc buồng sạch được hút chân không.



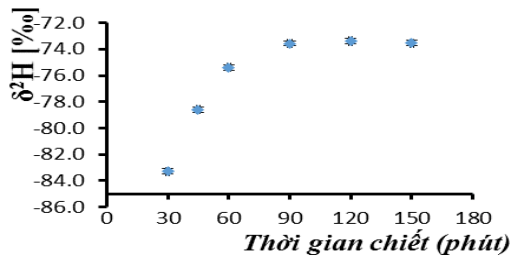
Hình 5. So sánh giá trị thành phần đồng vị $\delta^2\text{H}$ của mẫu nước chiết trong hai điều kiện môi trường chuẩn bị mẫu khác nhau



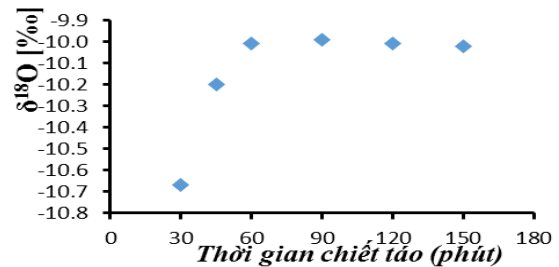
Hình 6. So sánh giá trị tỷ số đồng vị $\delta^{18}\text{O}$ của mẫu nước chiết trong hai điều kiện môi trường chuẩn bị mẫu khác nhau

3.5. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của thời gian chiết mẫu đến giá trị đồng vị

Để thực hiện kiểm tra này, nhóm nghiên cứu chuẩn bị các mẫu táo theo đúng quy trình nghiên cứu và chiết trong các khoảng thời gian khác nhau lần lượt là 30, 45, 60, 90, 120, 150 phút. Theo các nghiên cứu của Araguas-Araguas và cộng sự (1995), Adam G. West và cộng sự (2006), N. Orłowski và cộng sự (2013) và dữ liệu thực nghiệm tại phòng thí nghiệm thủy văn đồng vị về ứng dụng chiết nước bằng kỹ thuật chân không đông lạnh cho phân tích đồng vị bền không cần phải đạt 100% độ thu hồi nước để thu được mẫu nước không phân tách đồng vị mà chỉ cần tìm được thời gian tối thiểu cho quá trình chiết để mẫu đạt được giá trị ổn định. Đối với mỗi loại mẫu khác nhau sẽ có một thời gian tối thiểu khác nhau, ví dụ như trong nghiên cứu của Adam G. West và cộng sự (2006) thời gian tối thiểu chiết nước từ thân cây dao động trong khoảng từ 60 phút đến 75 phút cho 3 loại thân cây khác nhau: cây A. Altissima (75 phút), cây P.edulis (60 phút), cây J.osteosperma (60 phút). Trong nghiên cứu trên hệ chiết tại phòng thí nghiệm thủy văn đồng vị thời gian tối thiểu cho ổn định đồng vị là 90 phút đối với $\delta^2\text{H}$ và 60 phút đối với $\delta^{18}\text{O}$ (Hình 7 và Hình 8). Do đó, dựa trên kết quả thực nghiệm và hướng dẫn của IAEA tech doc 1783 đề nghị chiết trong 2 giờ và để đảm bảo lượng nước cho phân tích đồng vị. Nhóm nghiên cứu lựa chọn thời gian chiết mẫu cho nghiên cứu là 2 giờ cho cả hai loại đồng vị Hydro và Oxy.



Hình 7. Kết quả giá trị tỷ số đồng vị $\delta^2\text{H}$ trong mẫu táo chiết chân không - đông lạnh theo thời gian



Hình 8. Kết quả giá trị tỷ số đồng vị $\delta^{18}\text{O}$ trong mẫu táo chiết chân không - đông lạnh theo thời gian

3.6. Khảo sát độ ổn định của phép đo nước tách từ táo trên máy lazer

Việc phân tích giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ của 5 loại mẫu táo khác nhau được thực hiện cho nhiên cứu này, mỗi mẫu được thực hiện chiết và phân tích 6 lần. Các kết quả được trình bày trong bảng 7 và bảng 8. Kết quả phân tích trên hệ quang phổ hấp thụ lazer và đánh giá thống kê cho thấy đối với cả 5 loại mẫu, sự biến thiên giá trị tỷ số đồng vị rất nhỏ giữa các lần đo với phương sai trong khoảng từ 0,01 đến 0,04. Độ lệch chuẩn của các mẫu đều nhỏ hơn 0,1‰ với các sai số chuẩn cũng nhỏ hơn 0,1‰ ra đối với phép phân tích thành phần đồng vị $\delta^{18}\text{O}$. Kết quả phân tích giá trị $\delta^2\text{H}$ cũng chỉ ra sự biến thiên giá trị tỷ số đồng vị rất nhỏ giữa các lần đo với phương sai trong khoảng từ 0,01 đến 0,04. Độ lệch chuẩn của các mẫu đều nhỏ hơn 0,3‰ với các sai số chuẩn cũng nhỏ hơn 0,3‰. Kết quả này cho thấy, độ ổn định và độ tin cậy của phép phân tích nước chiết táo trên khối phổ kế lazer đạt yêu cầu theo các tiêu chuẩn IAEA và phù hợp với các nghiên cứu đã công bố trên thế giới.

Bảng 7. Kết quả phân tích giá trị $\delta^2\text{H}$ của một số loại táo

Tên mẫu		Gala USA	RED USA	Táo đá	Rose Newzeland
		$\delta^2\text{Hvsmow}\%$	$\delta^2\text{Hvsmow}\%$	$\delta^2\text{Hvsmow}\%$	$\delta^2\text{Hvsmow}\%$
Số lần phân tích	1	-113,58	-97,65	-73,38	-54,52
	2	-113,60	-97,42	-73,37	-54,60
	3	-113,38	-97,38	-73,40	-54,62
	4	-113,89	-97,37	-73,21	-54,59
	5	-113,72	-97,40	-73,67	-54,53
	6	-113,38	-97,26	-73,64	-54,52
Độ lệch chuẩn ‰		0,20	0,13	0,18	0,04
Giá trị trung bình ‰		-113,59	-97,41	-73,45	-54,56
Phương sai		0,04	0,02	0,03	0,00
Sai số chuẩn ‰		-0,08	0,05	0,07	0,02

Bảng 8. Kết quả phân tích giá trị $\delta^{18}\text{O}$ của một số loại táo

Tên mẫu		Gala USA	RED USA	Táo đá	Rose Newzeland
		$\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}}\text{‰}$
Số lần phân tích	1	-16,04	-13,58	-11,79	-9,78
	2	-16,06	-13,56	-11,71	-9,65
	3	-15,98	-13,48	-11,69	-9,66
	4	-15,93	-13,51	-11,73	-9,68
	5	-16,15	-13,59	-11,77	-9,69
	6	-15,95	-13,63	-11,80	-9,63
Độ lệch chuẩn ‰		0,08	0,05	0,04	0,05
Giá trị trung bình ‰		-16,02	-13,56	-11,75	-9,68
Sai số chuẩn ‰		0,03	0,02	0,02	0,02

Các kết quả phân tích $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ của các loại mẫu táo từ các vùng địa lý khác nhau như táo từ Mỹ, từ Newzeland cho thấy có sự khác nhau rõ rệt về giá trị của các thành phần đồng vị theo các vùng địa lý khác nhau. Đây là cơ sở khoa học cho việc xác thực nguồn gốc địa lý của sản phẩm.

4. KẾT LUẬN

Với mục tiêu nghiên cứu xây dựng phương pháp phân tích thành phần đồng vị bền của Hydro $\delta^2\text{H}$ và Oxy $\delta^{18}\text{O}$ trong nước táo tươi để hỗ trợ trong việc xác thực nguồn gốc địa lý của sản phẩm táo nhập khẩu. Nhóm nghiên cứu đã thiết lập các thí nghiệm nghiên cứu thiết lập phương pháp phù hợp với điều kiện của phòng thí nghiệm để xử lý chiết nước từ táo tươi cho phân tích giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ bằng kỹ thuật chiết chân không - đông lạnh.

Qua khảo sát hệ chiết được thiết lập tại phòng thí nghiệm, các kết quả phân tích thành phần đồng vị bền của nguyên tố Hydro và Oxy trên hệ quang phổ hấp thụ lazer LWIA - 24D được đánh giá thống kê cho thấy phương pháp chiết ổn định lượng nước thu được đảm bảo cho phân tích tỷ số đồng vị bền vì không có dấu hiệu thống kê cho thấy phương pháp chiết chân không - đông lạnh làm ảnh hưởng đến thành phần đồng vị của mẫu được chiết và sự khác nhau giữa các giá trị trung bình của lượng nước thu được từ nhiều lần chiết khác nhau của cùng một loại mẫu với độ lệch chuẩn nhỏ hơn hoặc bằng 0,03 (g).

Kết quả khảo sát, nghiên cứu độ chính xác của phép phân tích đã khẳng định độ chính xác của phép phân tích khi thực hiện các quy trình chưng cất chân không đông lạnh và phân tích trên hệ phổ kế lazer tại phòng thí nghiệm thủy văn đồng vị với các độ lệch chuẩn đạt được lớn nhất $\pm 0,13 \text{‰}$ đối với phép đo giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\pm 0,09$ đối với $\delta^{18}\text{O}$. Độ chệch bias đối với các phép đo đều rất nhỏ đạt giá trị xung quanh $\pm 1\%$.

Các điều kiện môi trường có những ảnh hưởng đến giá trị thành phần đồng vị của mẫu vì vậy khi chuẩn bị mẫu luôn chọn điều kiện phòng thí nghiệm có điều hòa kiểm soát nhiệt độ,

và độ ẩm hoặc buồng sạch được hút chân không. Chuẩn bị mẫu trong điều kiện chân không kết quả phân tích cho thấy giá trị thành phần các đồng vị bền ổn định và độ chụm tốt hơn.

Theo các nghiên cứu trước đây và dữ liệu thực nghiệm tại phòng thí nghiệm thủy văn đồng vị về ứng dụng chiết nước bằng kỹ thuật chân không đông lạnh cho phân tích đồng vị bền không cần phải đạt 100% độ thu hồi nước để thu được mẫu nước không phân tách đồng vị mà chỉ cần tìm được thời gian tối thiểu cho quá trình chiết để mẫu đạt được giá trị ổn định. Từ kết quả thực nghiệm cho thấy thời gian ổn định đồng vị là 90 phút đối với $\delta^2\text{H}$ và 60 phút đối với $\delta^{18}\text{O}$. Do đó, dựa trên kết quả thực nghiệm và hướng dẫn của IAEA tech doc 1783, nhóm nghiên cứu đề nghị chiết trong 2 giờ và để đảm bảo lượng nước cho phân tích đồng vị.

Kết quả phân tích được đánh giá thống kê cho thấy độ ổn định và độ tin cậy của phép phân tích nước chiết tảo trên quang phổ laser đạt yêu cầu theo các tiêu chuẩn IAEA và phù hợp với các nghiên cứu đã công bố trên thế giới. Sự biến thiên giá trị tỷ số đồng vị rất nhỏ giữa các lần đo với phương sai trong khoảng từ 0,01 đến 0,04. Độ lệch chuẩn của các mẫu đều nhỏ hơn 0,1‰ với các sai số chuẩn cũng nhỏ hơn 0,1 ‰ ra đối với phép phân tích thành phần đồng vị $\delta^{18}\text{O}$. Kết quả phân tích giá trị $\delta^2\text{H}$ cũng chỉ ra sự biến thiên giá trị tỷ số đồng vị rất nhỏ giữa các lần đo với phương sai trong khoảng từ 0,01 đến 0,04. Độ lệch chuẩn của các mẫu đều nhỏ hơn 0,3‰ với các sai số chuẩn cũng nhỏ hơn 0,3 ‰.

Sự khác nhau của thành phần đồng vị ở các vùng địa lý là một cơ sở khoa học giúp cho các nhà nghiên cứu xác thực nguồn gốc địa lý cho các sản phẩm tảo nhập khẩu bằng phương pháp phân tích thành phần đồng vị bền trong nước tảo. Nghiên cứu này đang được tiếp tục tiến hành để thiết lập được phương pháp xác thực nguồn gốc địa lý của sản phẩm.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của các đồng nghiệp trong quá trình thực hiện các thí nghiệm tại Viện Khoa học và Kỹ thuật hạt nhân. Nghiên cứu được thực hiện với nguồn kinh phí cấp từ đề tài cấp bộ Khoa học và Công nghệ mã số ĐTCB.07/18/VKHKTHN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cody Millar, Dyan Pratt, David J. Schneider, Jeffrey J. McDonnell., (2018). A comparison of extraction systems for plant water stable isotope analysis. *Rapid Commun.Mass Sp.*, 32: 1031-1044
2. Da-wen Sun., (2008). Modern techniques for food authentication. *Academic Press*
3. Gerard Downey., (2016). Advances in food authenticity testing. *Woodhead publishing*
4. Karyne Rogers., (2017). Isotope for Food Traceability and Authenticity. *National Isotope Centre, GNS Science, New Zealand*
5. Kelly, S., Heaton, S., Hoogewerff, J. (2005). Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. *Trends in FoodScience & Technology*, 16, 555–567.
6. N.Orlowski., H.-G.Frede., N.Bruggemann, and L.Breuer., (2013). Validation and application of a cryogenic vacuum extraction system for soil and plant water extraction for isotope analysis. *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 2, 179-193
7. P.R. Ashurst and M.J. Dennis., (1996). Food authentication. *Blackie Academic & Professional*

8. Penna, D., Stenni, B., Sanda, M., Wrede, S., Bogaard, T.A., Gobbi, A., Borga, M., Fischer, B. M. C., Bonazza, M., and Charova, Z., (2010). On the reproducibility and repeatability of laser absorption spectroscopy measurements for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic analysis. *Hydro. Earth Syst. Sci.*, 14, 1551-1566
9. Rossmann, A. (2001). Determination of stable isotope ratios in food analysis. *Food Reviews International*, 17, 347-381
10. TECHDOC 1783., (2016). Supporting sampling and sample preparation tools for isotope and nuclear analysis. *International Atomic Energy Agency – Library cataloging in publication data*
11. West, A.G., Patricson, S.J, and Ehleringer, J.R., (2006). Water extraction times for plant and soil materials used in stable isotope analysis. *Rapid Commun. Mass Sp.*, 20: 1317-1321

INVESTIGATION OF THE METHOD FOR STABLE ISOTOPE ANALYSIS OF WATER IN APPLE USING LAZER SPECTROSCOPIC LWIA - 24D – LOS GATOS TO ASSIST IN VERIFYING THEIR GEOGRAPHICAL ORIGIN

HA LAN ANH*, NGUYEN THI TUOI, MAI DINH KIEN, VO THI ANH, VU HOAI,
DOAN THUY HAU

Institute for Nuclear Science and Technology, 179 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Ha Noi

*Email: meetanh@yahoo.com

Abstract: This study developed a cryogenic vacuum extraction method for water in apple and using the laser LWIA - 24D - Los Gatos spectroscopic analysis system to determine the stable isotope composition $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of water in apple from the United State and Newzeland for tracing their geographical origin. Results of extracting - weighing and checking t-test at the significance level $\alpha = 5\%$ and $P < 0.05$ showed that the stable extraction method, the amount of water collected ensures the analysis of stable isotope ratios because there are no statistical signs indicate the difference between the mean values of water collected from many different extracts of the same sample with a standard deviation less than or equal to 0.03 (g). The analytical results on laser spectroscopic showed that the stability and reliability meet the manufacturer's criteria for the analysis of isotopic composition $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ with the standard deviation of all samples is less than 0.3 ‰ and standard errors less than 0.3 ‰. The results of the analysis of stable isotope ratios of water in apple samples from the US and Newzeland show the difference in the signs of stable isotopes and have a basis to support the assessment of their authenticity.

Keywords: Isotopic composition $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$, Apple, Lazer spectroscopic, geographical origin