

# **PHÂN TÍCH ĐỒNG THỜI HÀM LƯỢNG MỘT SỐ KIM LOẠI TRONG CÁC DƯỢC LIỆU THƯỜNG DÙNG ĐỂ SẢN XUẤT THỰC PHẨM CHỨC NĂNG BẰNG ICP-MS**

**Đinh Viêt Chiến<sup>1\*</sup>, Lê Văn Hà<sup>1</sup>, Phạm Công Hiếu<sup>1</sup>, Nguyễn Minh Châu<sup>1</sup>  
Lữ Thị Minh Hiền<sup>1</sup>, Trần Ngọc Tú<sup>2</sup>, Phạm Thu Giang<sup>1</sup>  
Lê Văn Tăng<sup>1</sup>, Phùng Vũ Phong<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Viện Kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm Quốc gia*

<sup>2</sup>*Chi cục an toàn vệ sinh thực phẩm Hà Nội*

<sup>3</sup>*Viện Công nghệ xạ hiếm*

(Ngày đến tòa soạn: 06/01/2020; Ngày sửa bài sau phản biện: 12/02/2020; Ngày chấp nhận đăng: 15/03/2020)

## **Tóm tắt**

Nghiên cứu và tối ưu các điều kiện của thiết bị ICP-MS nhằm phân tích đồng thời 16 nguyên tố kim loại (*Pb, Cd, As, Hg, Sn, Sb, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Se, Cu, Fe, Zn, Al*) trong một số loại dược liệu thường sử dụng trong sản xuất thực phẩm chức năng. Điều kiện vô cơ mẫu trong hệ kín bằng lò vi sóng và hệ hờ bằng phương pháp Kjeldahl được đánh giá có thể áp dụng linh hoạt các phương pháp xử lý mẫu khác nhau trong thực tế. Phương pháp được thẩm định các thông số như đường chuẩn, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng, độ lệch chuẩn tương đối lặp lại RSD<sub>r</sub> % (0,98 - 19,7%), độ lệch chuẩn tương đối tái lập RSD<sub>R</sub> % (2,72 - 23,5%); độ thu hồi R % (80,3 - 109%) đáp ứng các yêu cầu theo quy định của AOAC. Phương pháp đã được áp dụng để phân tích 40 mẫu dược liệu các loại. Kết quả bước đầu cho thấy hàm lượng khoáng chất cao (đồng, sắt, kẽm, mangan), bên cạnh mối nguy ô nhiễm với một số kim loại nặng độc hại như chì, cadmi trong các loại dược liệu.

**Từ khóa:** *ICP-MS, kim loại, kim loại nặng, khoáng chất, dược liệu.*

## **1. ĐẶT VẤN ĐỀ**

Việt Nam là nước có khí hậu nhiệt đới gió mùa rất thuận lợi cho sự phát triển của các loài thực vật nói chung và cây dược liệu nói riêng. Các hợp chất thiên nhiên từ cây dược liệu có hoạt tính sinh học đã và đang đóng một vai trò hết sức quan trọng trong đời sống con người. Chúng được dùng làm thuốc chữa bệnh, nguyên liệu cho công nghiệp thực phẩm, hương liệu và mỹ phẩm, đặc biệt là trong lĩnh vực làm thuốc đông y và sản xuất thực phẩm chức năng. Tuy nhiên, một trong những vấn đề cần lưu ý khi muốn sử dụng, khai thác nguồn dược liệu tự nhiên là hiện tượng ô nhiễm chất hóa học, trong đó có các nguyên tố kim loại.

Các nguyên tố kim loại tồn tại và luân chuyển trong tự nhiên thường có nguồn gốc từ chất thải của hầu hết các ngành sản xuất công nghiệp, hoặc từ chất thải sinh hoạt của con người. Sau khi phát tán vào môi trường, chúng bám dính vào các bề mặt, tích lũy trong đất và gây ô nhiễm các nguồn nước trồng trọt, đó là một trong những nguyên nhân dẫn đến ô nhiễm kim loại nặng trong dược liệu. Vì vậy, khi sử dụng dược liệu để bào chế thuốc đông y hay sản xuất các thực phẩm chức năng, không chỉ cần quan tâm đến các hợp chất hữu cơ có hoạt tính sinh học, các khoáng chất vô cơ, mà còn phải nghiên cứu và kiểm tra các kim loại nặng có ảnh hưởng nguy hại tới sức khỏe người sử dụng.

Để xác định hàm lượng các nguyên tố kim loại, có thể sử dụng các phương pháp phân tích như quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS [1, 2, 7, 8, 9], quang phổ phát xạ plasma cảm ứng ICP-OES [3, 4], quang phổ khối lượng plasma cảm ứng ICP-MS [6]. Trong đó, kỹ thuật ICP-MS có

\*Điện thoại: 0987980874 Email: chemvietchien@gmail.com

ưu điểm vượt trội do có độ chính xác cao và khả năng phân tích đồng thời nhiều nguyên tố ở cấp hàm lượng vết và siêu vết. Xuất phát từ nhu cầu thực tế đó, nhóm nghiên cứu đã tối ưu các điều kiện về thiết bị và phương pháp xử lý mẫu phân tích đồng thời hàm lượng 16 nguyên tố kim loại trong các mẫu dược liệu bằng thiết bị ICP-MS.

Nghiên cứu góp phần đánh giá sơ bộ hàm lượng các khoáng chất trong nguồn nguyên liệu đầu vào và đưa ra những cảnh báo nguy cơ ảnh hưởng tới sức khỏe người tiêu dùng khi sử dụng thực phẩm chức năng được sản xuất từ nguồn dược liệu có chứa hàm lượng các kim loại nặng cao.

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Đối tượng

Đối tượng nghiên cứu là các loại dược liệu thường được sử dụng trong sản xuất thực phẩm chức năng, bao gồm 40 mẫu các loại: actiso (lá), ba kích, bách bệnh, bạch chỉ, bạch thược, bán chi liên, bình vôi, bồ công anh, cà gai leo, chè đắng, chè vàng, cúc hoa, dạ cầm, dâm dương hoắc, đương quy, đại hoàng, đỗ trọng, đan sâm, đảng sâm, dây thìa canh, diệp hạ châu, giao cổ lam, hà thủ ô, hoài sơn, hoàng bá, hoàng kỳ, hoàng liên, hương phụ, khương hoạt, kim ngân hoa, lá khô, lá vông, lạc tiên, liên kiều, nha đam tử, phục thần, sen (lá), sơn thù, thăng ma, thương truật. Việc lựa chọn các đối tượng nghiên cứu dựa trên khảo sát về thành phần dược liệu thường được công bố trên nhãn và bao bì sản phẩm trên thị trường, cũng như tham khảo thông tin về dược liệu được quy định trong các chuyên luận theo Dược điển Việt Nam V.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu sử dụng kỹ thuật ICP-MS nhằm phân tích, đánh giá hàm lượng đồng thời 16 nguyên tố kim loại (Pb, Cd, As, Hg, Sn, Sb, Cr, Co, Ni, Mn, Mo, Se, Cu, Zn, Fe, Al) trong dược liệu sau khi xử lý mẫu bằng hệ lò vi sóng và bộ phá mẫu Kjeldahl nhằm đánh giá hiệu quả của quá trình thủy phân và có thể ứng dụng linh hoạt các kỹ thuật xử lý mẫu khác nhau trong thực tế.

### 2.3. Thực nghiệm

#### 2.3.1. Hóa chất

Chuẩn đơn của 16 nguyên tố kim loại có nồng độ 1000 ppm (Merck). Rhodium (Rh), Yttrium (Y), Scandium (Sc) có nồng độ 100 ppm (AccuStandard, Mỹ) được sử dụng làm nội chuẩn phân tích các nguyên tố. Các dung dịch acid HNO<sub>3</sub> 65%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 33%, HCl 37%, methanol đều là hóa chất tinh khiết phân tích (Merck). Nước được sử dụng là nước deion. Khí argon, heli có độ tinh khiết 99,999% (Messer). Các dung dịch chuẩn hóa thiết bị của hãng (Perkin Elmer).

#### 2.3.2. Thiết bị

Các thiết bị được sử dụng bao gồm: hệ thống khối phổ plasma cảm ứng ICP-MS Nexion 350X (Perkin Elmer) có trang bị bộ phận loại sự trùng khối bằng các chế độ đo va chạm và động học phản ứng, tích hợp bơm mẫu tự động; lò vi sóng phá mẫu ETHOS UP và hệ thống tinh chế acid douPur (Milestone); bộ phá mẫu Kjeldahl, bếp cách thủy (GFL), cân phân tích Precisa độ chính xác 0,1 mg, dao thái dược liệu và máy đồng nhất mẫu.

#### 2.3.3. Tối ưu điều kiện phân tích đồng thời các nguyên tố kim loại bằng ICP-MS

Các nguyên tố kim loại được đo ở chế độ va chạm sử dụng khí heli. Các thông số thiết bị có ảnh hưởng đến độ nhạy của phép đo như lưu lượng khí mang, công suất tạo plasma, thế thấu kính ion, độ sâu plasma, được tối ưu hóa tự động theo hướng dẫn vận hành thiết bị của hãng Perkin Elmer.

Ảnh hưởng của dung môi hữu cơ cũng được nghiên cứu để làm tăng cường tín hiệu của các nguyên tố kém nhạy với chế độ đo va chạm (As, Se,...). Ngoài ra, thời gian bơm, rửa mẫu

cũng được khảo sát để vừa tiết kiệm được thời gian phân tích, vừa tránh nhiễm chéo giữa các lần phân tích mẫu khác nhau.

#### **2.3.4. Xử lý mẫu**

##### **2.3.4.1. Xử lý mẫu bằng lò vi sóng**

Cân chính xác mẫu được liệu vào các ống teflon với khối lượng khoảng 0,3 - 0,5 g. Thêm vào mẫu 0,5 mL dung dịch Au 10 ppm (để ổn định thủy ngân), 1 mL hỗn hợp nội chuẩn Rh, Y, Sc có nồng độ 1000 ppb, thêm tiếp 5 mL acid HNO<sub>3</sub> 65% và 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 33%. Vô cơ theo chương trình tự động của lò vi sóng phá mẫu trong thời gian 45 phút.

##### **2.3.4.2. Xử lý mẫu bằng bộ phá mẫu Kjeldahl**

Xử lý mẫu hệ hở bằng bộ phá mẫu Kjeldahl đòi hỏi nhiều thời gian hơn và sử dụng lượng lớn các acid để tiến hành phá hủy mẫu. Cân chính xác khoảng 0,3 - 0,5 g, thêm 0,5 mL dung dịch Au 20 ppm (lượng gấp đôi so với trường hợp lò vi sóng do sử dụng vô cơ mẫu hệ hở, thủy ngân có khả năng thất thoát lớn hơn) và 1 mL hỗn hợp nội chuẩn Rh, Y, Sc 1000 ppb, sau đó thêm tiếp 20 mL hỗn hợp HNO<sub>3</sub> 65% : HCl 37% (1 : 3). Thực hiện phá hủy mẫu theo chương trình tự động đã được cài đặt sẵn trên thiết bị, nhiệt độ tối đa 200°C, thời gian 8 - 16 h. Trong trường hợp cần thiết, bổ sung thêm mỗi lần 10 mL hỗn hợp acid như trên và tiếp tục gia nhiệt cho đến khi mẫu được phá hủy hoàn toàn.

Mẫu sau khi vô cơ xong được chuyển vào ống ly tâm 50 mL, thêm 1,0 mL methanol và định mức tới vạch bằng nước deion. Mẫu được lắc đều, rung siêu âm 15 phút, sau đó lọc qua màng lọc 0,45 µm trước khi tiến hành phân tích trên ICP-MS.

##### **2.3.5. Thẩm định phương pháp**

Tiến hành thẩm định phương pháp với các thông số sau: đường chuẩn làm việc, giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), độ chụm (độ lặp lại, tái lập), độ đúng (độ thu hồi).

Đường chuẩn nội xác định các nguyên tố kim loại nặng được xây dựng ở hai mức nồng độ khác nhau: mức thấp trong khoảng 1 - 32 ppb áp dụng để phân tích 10 nguyên tố Pb, Cd, As, Hg, Sn, Sb, Co, Mo, Ni, Se, mức cao trong khoảng 10 - 200 ppb áp dụng để phân tích 06 nguyên tố còn lại Cr, Mn, Cu, Zn, Fe, Al thường có hàm lượng cao hơn trong dược liệu.

Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng được xác định dựa trên việc phân tích mẫu trắng lặp lại 10 lần, tính độ lệch chuẩn s. Giới hạn phát hiện được tính LOD = 3s, giới hạn định lượng LOQ = 10s.

Độ lặp lại được đánh giá bằng cách phân tích lặp lại 06 lần với ba nền mẫu dược liệu, sau đó tính giá trị RSD<sub>r</sub> (%). Độ tái lập được đánh giá trên cùng nền mẫu giữa các kỹ thuật viên và ngày thực hiện khác nhau, sau đó tính giá trị RSD<sub>R</sub> (%). Độ thu hồi được đánh giá bằng cách thêm chuẩn vào nền mẫu thực hoặc mẫu trắng ở các mức hàm lượng khác nhau của chất phân tích trong khoảng làm việc của đường chuẩn.

## **3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN**

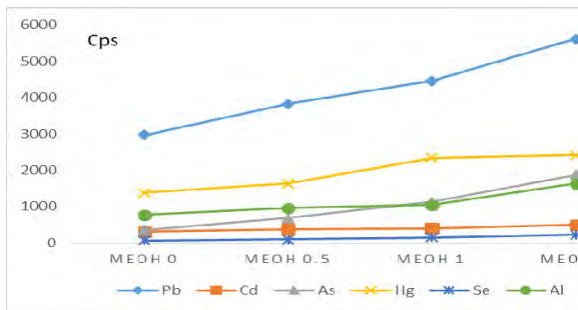
### **3.1. Kết quả tối ưu điều kiện phân tích bằng ICP-MS**

Ngoài việc lựa chọn số khối và chế độ phân tích nhằm hạn chế ảnh hưởng của hiện tượng trùng khối, các thông số khác có ảnh hưởng đến độ chính xác, độ nhạy, độ ổn định của phép phân tích như công suất RF, lưu lượng khí mang, độ sâu plasma, thế thấu kính ion,... được tối ưu tự động sử dụng dung dịch chuẩn hóa thiết bị. Bên cạnh đó, các ảnh hưởng khác của dung môi hữu cơ và thời gian bơm, rửa mẫu cũng được nghiên cứu.

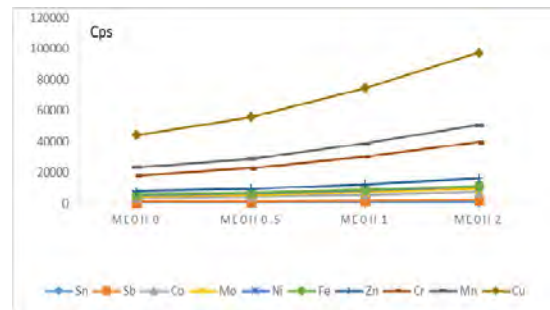
#### **3.1.1. Ảnh hưởng của dung môi hữu cơ**

Dung môi hữu cơ có khả năng làm tăng độ nhạy của phép phân tích các nguyên tố kim loại bằng ICP-MS nhờ hiệu ứng cacbon. Tiến hành thêm vào hỗn hợp dung dịch chuẩn chất

phân tích các nồng độ khác nhau của methanol. Kết quả cho thấy, cường độ tín hiệu của các nguyên tố đều tăng, đặc biệt là các nguyên tố kém nhạy với chế độ đo va chạm sử dụng khí He như Arsenic và Selen tín hiệu tăng 5 - 7 lần (hình 1a - 1b).



(a) Tín hiệu đo các nguyên tố Pb, Cd, As, Hg, Se, Al



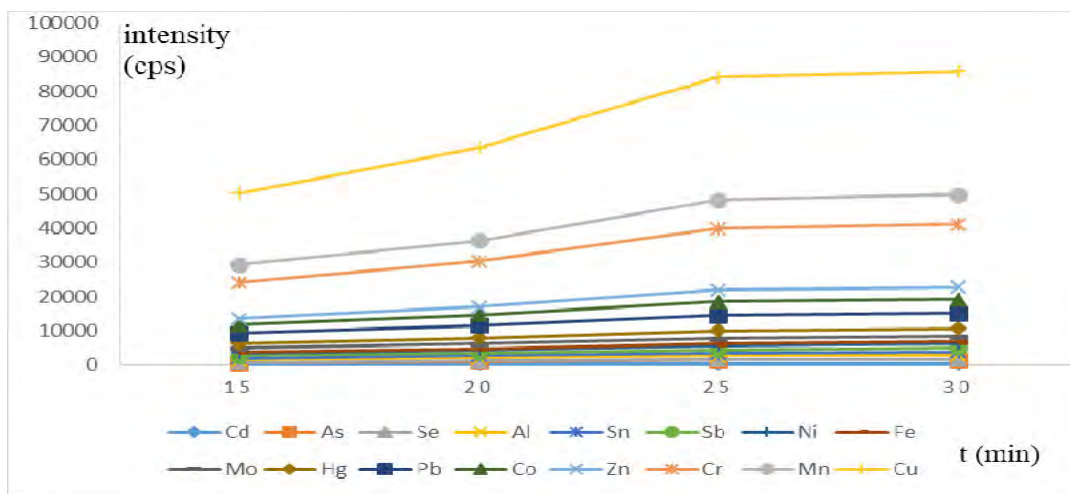
(b) Tín hiệu đo các nguyên tố Sn, Sb, Co, Mo, Ni, Fe, Zn, Cr, Mn, Cu

**Hình 1.** Ảnh hưởng của methanol đến tín hiệu các nguyên tố

Tại nồng độ của dung môi methanol là 2% (tính theo thể tích) tín hiệu các nguyên tố thu được cao nhất. Nồng độ của dung môi hữu cơ cũng không nên vượt mức 2%, vì sẽ ảnh hưởng đến độ bền của Torch và nhanh gây bẩn cho hệ thống. Vì vậy, methanol được lựa chọn thêm vào với tất cả các mẫu chuẩn, mẫu trắng, mẫu thử trước khi phân tích trên ICP-MS với nồng độ là 2%.

### 3.1.2. Khảo sát thời gian bơm mẫu, rửa hệ thống

Để chọn được thời gian bơm mẫu tối ưu, thay đổi thời gian bơm mẫu dung dịch chuẩn hỗn hợp các nguyên tố kim loại cùng mức nồng độ trong khoảng 15 ÷ 30 s. Kết quả được thể hiện trong hình 2.



**Hình 2.** Kết quả khảo sát thời gian bơm mẫu

Kết quả khảo sát ở hình 2 cho thấy, sau thời gian 25 s, tín hiệu các nguyên tố có xu hướng ổn định, không tăng khi tiếp tục kéo dài thời gian bơm mẫu. Để đảm bảo tín hiệu ổn định trong suốt quá trình đo, phù hợp với điều kiện phân tích thực tế, thời gian bơm mẫu được lựa chọn là 30 s.

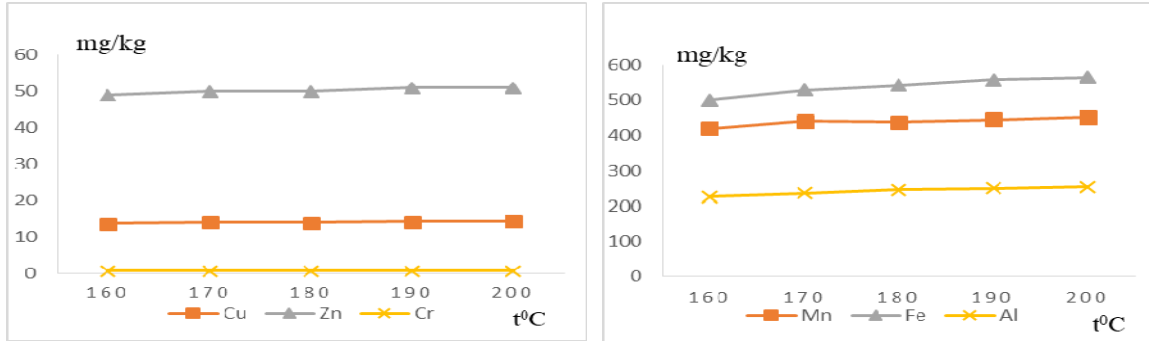
Thời gian rửa hệ thống được khảo sát để đảm bảo không có hiện tượng nhiễm chéo giữa các lần phân tích. Tiến hành khảo sát bằng cách phân tích dung dịch mẫu chuẩn có nồng độ cao trong khoảng làm việc, thay đổi thời gian rửa trong khoảng 30 ÷ 70 s, sau đó phân tích mẫu



trắng. Kết quả cho thấy sau thời gian rửa là 60 s, cường độ tín hiệu mẫu trắng không còn bị ảnh hưởng bởi cường độ tín hiệu mẫu chuẩn. Vì vậy, thời gian rửa giữa các lần phân tích mẫu được lựa chọn là 60 s.

### 3.1.3. Khảo sát điều kiện vô cơ mẫu

Khảo sát được tiến hành dựa trên kết quả phân tích 06 nguyên tố thường có hàm lượng lớn trong mẫu được liệu là Cu, Cr, Zn, Fe, Mn, Al. Kết quả khảo sát về nhiệt độ phá mẫu của lò vi sóng trong điều kiện sử dụng hỗn hợp  $\text{HNO}_3$  và  $\text{H}_2\text{O}_2$  được thể hiện ở hình 3a - 3b.



a. Kết quả phân tích Cu, Zn, Cr

b. Kết quả phân tích Mn, Fe, Al

### Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới kết quả phân tích mẫu được liệu chè đắng

Các kết quả cho thấy không có sự khác nhau nhiều về hàm lượng (< 10 %) với tất cả các nguyên tố khi tiến hành thay đổi nhiệt độ phá mẫu trong khoảng 160 - 200°C. Điều này cho thấy ở các khoảng nhiệt độ làm việc trên của lò vi sóng, các chất cần phân tích đã được chuyển hóa hoàn toàn từ nền mẫu ban đầu thành các ion tan trong môi trường  $\text{HNO}_3$ . Tuy nhiên, ở khoảng 190 - 200°C cho kết quả ổn định và phá hủy mẫu triệt để hơn (thu được dung dịch mẫu sau phân hủy trong, không đục), đồng thời vẫn đảm bảo hiệu suất thu hồi cao của các nguyên tố dễ bay hơi như Pb, As, Hg, Sn, Sb (bảng 2). Vì vậy trong nghiên cứu này, nhiệt độ 200°C được lựa chọn để cho hiệu quả phá mẫu tốt nhất và phù hợp với công suất, hiệu năng của thiết bị.

Tiến hành khảo sát thêm hiệu suất của quá trình vô cơ mẫu hệ hờ theo phương pháp Kjeldahl sử dụng hỗn hợp acid phá mẫu là dung dịch nước cường thủy ( $\text{HCl} : \text{HNO}_3$  tỉ lệ 3 : 1), nhằm mục đích có thể ứng dụng linh hoạt các kỹ thuật xử lý mẫu khác nhau trong thực tế. Thực hiện phá mẫu bằng lò vi sóng và bộ phá mẫu Kjeldahl lặp lại 10 lần trên cùng đối tượng mẫu được liệu bò công anh. So sánh kết quả phân tích 16 nguyên tố kim loại khảo sát trên nền mẫu thực, sử dụng phương pháp so sánh từng cặp số liệu thực nghiệm (a paired t-test). Trong các trường hợp đều thu được giá trị  $T_{\text{tính}} < T_{\text{bảng}}$ ; chứng tỏ hai phương pháp vô cơ mẫu đều cho kết quả tương đồng. Vì vậy, có thể sử dụng cả hai phương pháp để xử lý mẫu phân tích và đánh giá hàm lượng các kim loại trong được liệu. Tuy nhiên do xử lý mẫu bằng lò vi sóng có ưu điểm là thời gian vô cơ nhanh và triệt để, hệ kín hạn chế được sự nhiễm bẩn, đồng thời tiết kiệm lượng acid và dung dịch Au 10 ppm (dùng để ổn định thủy ngân) sử dụng, nên được lựa chọn để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo của đề tài.

## 3.2. Kết quả thẩm định

### 3.2.1. Đường chuẩn làm việc

Xây dựng đường chuẩn làm việc bằng cách phân tích dãy dung dịch chuẩn làm việc, ghi nhận cường độ tín hiệu của các nguyên tố phân tích, và tín hiệu của các chất nội chuẩn Rh, Y, Sc dựa trên nguyên tắc các nguyên tố có số khối gần với số khối của nội chuẩn nhất được xếp vào cùng nhóm. Theo đó, các nguyên tố Pb (208), Cd (111) Hg (202), Sn (118), Sb (121), Mo (96) sử dụng nội chuẩn Rh (103); các nguyên tố As (75), Se (78), Cu (64) sử dụng nội chuẩn Y

(89); các nguyên tố Co (59), Ni (60), Cr (53), Al (27), Mn (55), Fe (56), Zn (66) sử dụng nội chuẩn Sc (45). Đường chuẩn làm việc của các nguyên tố đều có hệ số  $R^2 > 0,999$ , đáp ứng tốt yêu cầu về định lượng.

### 3.2.2. Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

Giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) được xác định bằng phân tích lặp lại 10 lần mẫu trắng, trong cùng điều kiện như mẫu thử. Kết quả được tổng hợp trong bảng 1.

**Bảng 1.** Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của các kim loại trong mẫu dược liệu

Nguyên tố	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Nguyên tố	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Pb	0,010	0,033	Mo	0,030	0,100
Cd	0,010	0,033	Se	0,050	0,167
As	0,016	0,050	Cr	0,030	0,100
Hg	0,005	0,015	Mn	0,30	1,00
Sn	0,010	0,033	Cu	0,10	0,330
Sb	0,010	0,033	Fe	0,30	1,00
Co	0,005	0,015	Zn	0,30	1,00
Ni	0,025	0,080	Al	0,30	1,00

### 3.2.3. Độ chính xác

Độ chính xác của phương pháp được đánh giá thông qua độ chụm và độ đúng. Thực hiện phân tích lặp lại 06 lần tính  $RSD_r$  (%) và tái lập tính  $RSD_R$  (%) trên 03 nền mẫu dược liệu khác nhau là hoàng bá, lạc tiên và bạch chỉ để đánh giá độ chụm. Độ đúng được đánh giá bằng cách thêm chuẩn vào nền mẫu thực có chứa chất phân tích kể trên ở các mức nồng độ khác nhau của đường chuẩn và tính hiệu suất thu hồi R (%). Kết quả được tổng hợp tại bảng 2.

**Bảng 2.** Kết quả đánh giá độ chính xác

Nguyên tố	$RSD_r$ (%)	$RSD_R$ (%)	R (%)	Nguyên tố	$RSD_r$ (%)	$RSD_R$ (%)	R (%)
Pb	1,37 - 1,86	4,31 - 7,57	81,2 - 89,4	Mo	0,98 - 1,60	3,66 - 4,51	91,8 - 97,9
Cd	3,86 - 10,6	3,90 - 8,30	81,9 - 96	Se	3,89 - 5,77	5,22 - 9,59	79,2 - 96,0
As	1,62 - 2,24	2,72 - 8,37	85,8 - 96,0	Cr	1,30 - 2,58	3,46 - 6,84	90,6 - 99,5
Hg	1,93 - 12,9	4,25 - 20,5	79,2 - 85,2	Mn	1,20 - 2,29	3,47 - 8,02	84,0 - 100
Sn	8,04 - 12,7	10,8 - 13,8	82,6 - 89,7	Cu	1,12 - 2,74	4,09 - 4,46	80,5 - 86,8
Sb	3,20 - 11,5	23,5 - 32,2	85,6 - 90,6	Fe	1,04 - 2,48	4,01 - 4,65	94,1 - 102
Co	2,33 - 3,23	4,83 - 8,54	87,8 - 100	Zn	1,21 - 3,67	4,00 - 4,69	84,3 - 89,5
Ni	2,28 - 2,99	4,42 - 5,32	82,5 - 109	Al	1,48 - 1,95	4,39 - 4,78	90,0 - 109

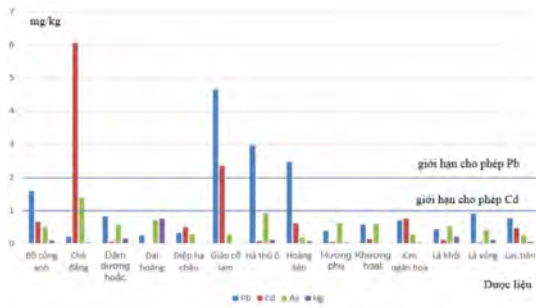
Trong 03 mẫu dược liệu khảo sát, hàm lượng trung bình của các nguyên tố kim loại được phân bố ở 03 nhóm khác nhau: nhóm 1 có giá trị  $\leq 1,0$  mg/kg gồm 11 nguyên tố Pb, Cd, As, Hg, Sn, Sb, Mo, Se, Cr, Co, Ni; nhóm 2 từ 1,0 - 100 mg/kg gồm các nguyên tố Cu, Mn, Zn; nhóm 3

có giá trị lớn hơn 100 mg/kg gồm các nguyên tố Al, Fe. Kết quả đánh giá với các nhóm tương ứng như sau: độ lặp lại (RSD<sub>r</sub> %) là 0,98 - 11,4%, 1,12 - 3,67%, 1,0 - 2,48%; độ tái lặp (RSD<sub>R</sub> %) là 2,72 - 23,5%, 3,47 - 8,02%, 4,0 - 4,78%; hiệu suất thu hồi (R%) là 79,2 - 91,8%, 80,5 - 100,3%, 90,0 - 109%. Các thông số trên đáp ứng tốt yêu cầu của AOAC về độ chính xác với các khoảng nồng độ tương ứng.

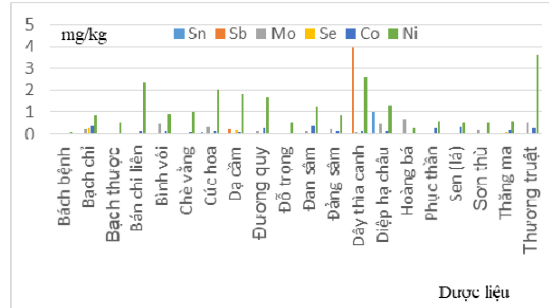
Một số nguyên tố kim loại có hàm lượng cao trong dược liệu như Fe, Al, Mn được tiến hành phân tích trên thiết bị quang phổ phát xạ plasma ICP-OES với khoảng làm việc của đường chuẩn lớn hơn, nhằm đánh giá ảnh hưởng của yếu tố pha loãng mẫu đến kết quả phân tích trên thiết bị ICP-MS. Kết quả cho thấy, hàm lượng 03 nguyên tố Fe, Al, Mn trong mẫu dược liệu bò công anh khi phân tích trên cả hai thiết bị không khác nhau có nghĩa thống kê ( $T_{\text{tính}} < T_{\text{bảng}}$ ), chứng tỏ ảnh hưởng của việc pha loãng mẫu để phân tích trên ICP-MS khi có hàm lượng chất phân tích cao là không đáng kể (hệ số pha loãng mẫu nhỏ hơn 100 lần). Phương pháp đã được xây dựng, thẩm định phù hợp để phân tích hàm lượng các nguyên tố kim loại trong dược liệu.

### 3.3. Kết quả phân tích mẫu thực tế

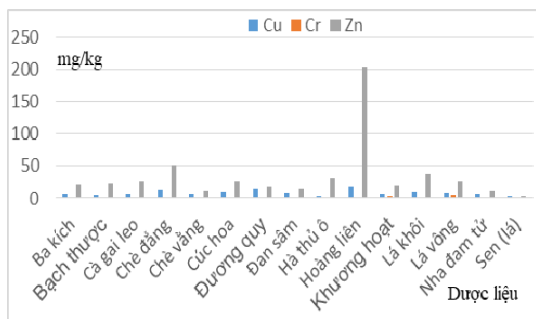
Tiến hành phân tích hơn 40 mẫu dược liệu thu thập trên địa bàn thành phố Hà Nội, kết quả phân tích và đánh giá hàm lượng các nguyên tố kim loại được thể hiện trong hình 4a - 4d.



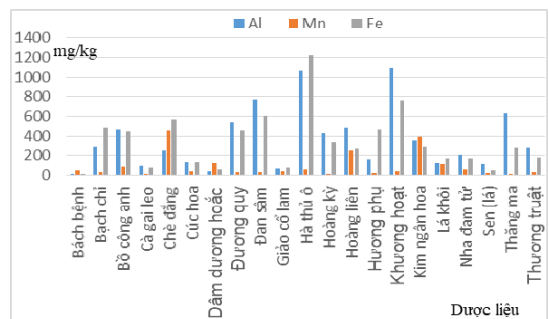
(a) Kết quả phân tích Pb, Cd, As, Hg



(b) Kết quả phân tích Sn, Sb, Mo, Se, Co, Ni



(c) Kết quả phân tích Cu, Cr, Zn



(d) Kết quả phân tích Al, Mn, Fe

**Hình 4.** Kết quả phân tích các nguyên tố kim loại trong dược liệu

Kết quả trong cho thấy (hình 4a), một số mẫu dược liệu có hàm lượng kim loại nặng Pb và Cd cao vượt ngưỡng quy định theo Dược điển Việt Nam V, như giáo cổ lam (Pb - 4,65 mg/kg, Cd - 2,4 mg/kg), chè đắng (Cd - 6,0 mg/kg). Các mẫu khác chưa có quy định như ba kích, hà thủ ô, hoàng liên, liên kiều có hàm lượng Pb lớn hơn 2,0 mg/kg (vượt ngưỡng quy định của một số đối tượng khác trong dược liệu như phụ tử, lá khô, giáo cổ lam, khương hoạt). Các mẫu dược liệu bò công anh, diệp hạ châu, hoàng liên, kim ngân hoa, lạc tiên cũng có hàm lượng Cd tương đối cao trong khoảng 0,50 - 0,74 mg/kg.

Kết quả phân tích của các nguyên tố Sn, Sb, Mo, Se, Co và Ni được thể hiện trong hình

4b. Trong đó, hàm lượng Ni (0,08 - 8,15 mg/kg) có xu hướng cao hơn so với các nguyên tố khác, có thể do đặc tính hấp thu tốt, khả năng tích lũy và vai trò quan trọng của Ni trong các quá trình trao đổi chất ở thực vật. Nghiên cứu cũng cho thấy hàm lượng Sb trong mẫu dây thìa canh (4,0 mg/kg), hàm lượng Ni trong mẫu lá vông (8,15 mg/kg) cao hơn nhiều so với các mẫu dược liệu còn lại, trong khi các mẫu khác có sự tương đồng, có thể do bị nhiễm bởi điều kiện sinh trưởng, hay điều kiện chế biến, bảo quản.

Một số nguyên tố kim loại có hàm lượng tương đối cao, bao gồm : Cu (0,95 - 17,8 mg/kg), Cr (0,12 - 4,6 mg/kg), Zn (2,6 - 204 mg/kg), Al (19 - 1130 mg/kg), Mn (5,0 - 453 mg/kg), Fe (13 - 1217 mg/kg) được thể hiện trong hình 4c - 4d. Dược liệu hoàng liên có hàm lượng Zn cao bất thường, trong khi hàm lượng các nguyên tố như Al, Mn và Fe có sự phân bố khá tương đồng giữa các nhóm mẫu khảo sát. Các mẫu dược liệu có hàm lượng kim loại cao chủ yếu là rễ, củ của các loại cây dược liệu như ba kích, hà thủ ô, khương hoạt, đan sâm. Trong khi đó, các loại dược liệu sử dụng lá, hoa và thân như cúc hoa, lá khô, cà gai leo có hàm lượng thấp hơn nhiều. Hàm lượng Al, Fe và Mn được tìm thấy trong dược liệu cao hơn so với các nguyên tố còn lại được giải thích do sự phổ biến của các nguyên tố này bên cạnh silic trong lớp vỏ trái đất. Như vậy, sự có mặt của các nguyên tố này với hàm lượng cao trong dược liệu có thể chủ yếu do ảnh hưởng của điều kiện môi trường tự nhiên và sự tích lũy sinh học.

Các kết quả phân tích nhìn chung cho thấy hàm lượng khoáng chất Fe, Zn, Mn trong các loại dược liệu ở mức cao, bên cạnh mối nguy về ô nhiễm một số kim loại nặng độc hại (Pb, Cd). Kết quả cũng có sự tương đồng so với các nghiên cứu khác trên thế giới [3, 4, 8]. Tuy nhiên, sự ô nhiễm kim loại nặng trong dược liệu phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện môi trường sinh trưởng như: đất, nước, không khí, mà nếu có các biện pháp giải quyết vấn đề ô nhiễm kim loại nặng sẽ tận dụng được nguồn hoạt chất quý và khoáng chất tự nhiên được tích lũy qua thời gian của các loại dược liệu. Hơn nữa, các thực phẩm chức năng thường sử dụng kết hợp nhiều loại dược liệu khác nhau nhằm tăng hiệu quả, và cho tác dụng đồng thời, nên việc kiểm soát chất lượng đầu vào là hết sức cần thiết. Đây là vấn đề đáng lưu tâm khi sử dụng dược liệu để sản xuất thực phẩm chức năng nhằm đáp ứng các yêu cầu về an toàn và chất lượng.

#### 4. KẾT LUẬN

Phương pháp ICP-MS đã nghiên cứu, tối ưu và áp dụng nhằm xác định đồng thời 16 nguyên tố kim loại trong dược liệu, với các thông số về độ lệch chuẩn tương đối lặp lại RSD<sub>r</sub> % (0,98 - 19,7%), độ lệch chuẩn tương đối tái lặp RSD<sub>R</sub> % (2,72 - 23,5%), độ thu hồi R % (80,3 - 109%) đáp ứng các yêu cầu theo quy định của AOAC. Kết quả phân tích 40 mẫu dược liệu bước đầu cho thấy nguy cơ ô nhiễm của một số kim loại nặng như Pb, Cd và tiềm năng trong việc sử dụng một số khoáng chất như đồng, sắt, kẽm, mangan từ dược liệu nếu được sản xuất, chế biến và bảo quản đúng cách. Tuy nhiên hiện mới chỉ có một số ít các loại dược liệu có quy định theo Dược điển Việt Nam được đánh giá. Nhiều đối tượng dược liệu khác cũng cần được nghiên cứu sâu hơn với cỡ mẫu lớn hơn và ban hành các quy định nhằm kiểm soát chặt chẽ, để có thể khai thác một cách hiệu quả nguồn dược liệu hết sức phong phú của đất nước ta.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Phạm Thị Thu Hà và Phạm Luận, “Tối ưu hóa quy trình xử lý mẫu thảo dược để xác định một số kim loại nặng bằng phương pháp xử lý ướt trong hệ lò vi sóng”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, tập 96, số 8, tr. 75 - 79, 2003.
- [2] Đinh Thị Trường Giang, “Nghiên cứu xác định hàm lượng các nguyên tố độc hại trong một số loại nấm linh chi ở vùng Bắc Trung Bộ của Việt Nam bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)”, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, tập 20, số 3, 2015.
- [3] F. K. Zhu, L. W. Fan, M. Qiao, H. Hao, X. Wang, “Assessment of heavy metals in some wild edible mushrooms from Yunnan Province, China”, *Environmental Monitoring and*



*Assessment*, vol 179 (1-4), pp. 191-199, 2010.

- [4] S.E. Mallikarjuna, A. Rajini, Devendra J. Haware, M.R. Vijavala Kshmi, M.N. Shashirekha and S.Rajaratnam, “Mineral composition of four Edible Mushrooms”, *Journal of Chemistry*, Artical ID 805284, pp. 1-6, 2013.
- [5] P. Kalac, L. Svoboda, B. H. Kova, “Contents of cadmium and mercury in edible mushrooms”, *Journal of Applied Biomedicine*, vol. 2, No. 1, pp. 15-20, 2004.
- [6] S. Kamat and R.P. Suryawanshi, “Quantitative Analysis of Toxic Elements by ICP-MS in Herbal Tablets”, *Journal of Academia and Industrial Reasearch (JAIR)*, vol. 3, 2015.
- [7] R. Dghaim, S. A. Khatib, H. Rasool, and M. A. Khan, “Determiation of heavy metals concentration in traditional herbs commonly consumed in the United Arab Emirates”, *Journal of Enviromental and Public Health*, vol. 2015, article ID 973878.
- [8] P. Ziarati, “Determination of contaminants in some Iranian popular herbal medicines”, *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, vol. 2, no. 1, pp. 1-3, 2012.
- [9] M. Saeed, N. Muhammad, and H. Khan, “Assessment of heavy metal content of branded Pakistani herbal products”, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, vol. 10, no. 4, pp. 499 -506, 2011.

## **Summary**

### **SIMULTANEOUS ANALYSIS OF METALS IN VARIOUS TYPES OF MEDICINAL HERBS COMMONLY USED TO PRODUCE FUNCTIONAL FOODS BY ICP-MS**

**Dinh Viet Chien<sup>1\*</sup>, Le Van Ha<sup>1</sup>, Pham Cong Hieu<sup>1</sup>, Nguyen Minh Chau<sup>1</sup>  
Lu Thi Minh Hien<sup>1</sup>, Tran Ngoc Tu<sup>2</sup>, Pham Thu Giang<sup>1</sup>  
Le Van Tang, Phung Vu Phong<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*National Institute for Food Control*

<sup>2</sup>*Department of Food Hygiene and Safety Ha Noi*

<sup>3</sup>*Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements*

ICP-MS method was optimized for the simultaneous analysis of 16 metals (Pb, Cd, As, Hg, Sn, Sb, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Se, Cu, Fe, Zn, Al) in types of medicinal herbs commonly used to produce functional foods. The conditions of samples digestion in a closed system using a microwave and an opened system in Kjeldahl method have been studied in order to flexibly apply different methods of sample preparation in practice. The method was validated with parameters such as calibration curve, limit of detection, limit of quantitation, repeatability RSD<sub>r</sub>% (0.98 - 19.7%), reproducibility RSD<sub>R</sub>% (2.72 - 23.5%) and recovery R% (80.3 - 109%) meeting the AOAC performance requirements. The method was applied to determine the studied metals in 40 samples of medicinal herbs of apart from the risk of pollution with some toxic heavy metals such as lead and cadmium in medicinal herbs.

**Keywords:** *ICP-MS, method, metals, heavy metals, minerals, medicinal herbs.*