

CHUẨN HÓA ĐỊNH LƯỢNG HAI NGUYÊN TỐ KIM LOẠI NẶNG As và Hg TRONG THỨC ĂN CHĂN NUÔI BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ SAU HYDRUA HÓA

Đặng Thuý Nhung^{}, Bùi Thị Bích[†] và Vũ Thị Ngân[†]*

Ngày nhận bài báo: 14/08/2019 - Ngày nhận bài phản biện: 29/08/2019

Ngày bài báo được chấp nhận đăng: 31/10/2019

TÓM TẮT

Nghiên cứu được thực hiện tại Phòng Thí nghiệm Trung tâm khoa Chăn nuôi, thuộc khoa Chăn nuôi, Học viện Nông nghiệp Việt Nam nhằm chuẩn hóa việc định lượng hai nguyên tố kim loại nặng As và Hg trong thức ăn chăn nuôi bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử sau hydrua hóa. Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS, hãng Agilent, 2015) và các hóa chất cần thiết đã được sử dụng thực hiện các phương pháp phân tích theo tiêu chuẩn kỹ thuật của hãng cung cấp thiết bị. Các mẫu thức ăn nền được sử dụng để xác định giá trị dinh dưỡng khi phân tích thức ăn chăn nuôi. Hàm lượng As và Hg được xác định cho 20 mẫu thức ăn chăn nuôi thu thập được. Kết quả cho thấy: Đã lựa chọn được nồng độ tối ưu của chất khử NaBH₄, axit HCl; tối ưu hóa được các điều kiện đo phổ phân tích, xây dựng được các đường chuẩn cho khoảng tuyến tính định lượng As và Hg. Từ các thông số giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) đã lựa chọn được giá trị định lượng của As là 500 µg/kg và Hg là 50 µg/kg đối với thức ăn chăn nuôi. Các giá trị độ chệch, độ thu hồi khi định lượng As và Hg đều đạt tiêu chuẩn của AOAC. Trong số các mẫu thức ăn hỗn hợp cho lợn, gà, bò, ngô nghiền, cám gạo đã khảo sát đều không phát hiện tồn dư Hg. Chỉ có 1 mẫu thức ăn hỗn hợp cho bò là có As, nhưng với hàm lượng thấp và nằm trong giới hạn cho phép về tiêu chuẩn thức ăn chăn nuôi hiện hành. Thiết bị và điều kiện kỹ thuật của Phòng Thí nghiệm trung tâm Khoa Chăn nuôi, Học viện Nông nghiệp Việt Nam hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu định lượng As và Hg trong thức ăn chăn nuôi.

Từ khóa: *Chuẩn hóa định lượng, As, Hg, quang phổ hấp thụ nguyên tử, thức ăn chăn nuôi.*

ABSTRACT

Quantification of the two elements of heavy metals As and Hg in animal feed by method of atomic absorption spectroscopy after chemical hydride

The research was conducted in Animal Science Central Laboratory, Faculty of Animal Science, VNUA to standardize the quantification of the two elements of heavy metals As and Hg in feed by method of atomic absorption spectroscopy after chemical hydride. The AAS equipment (Agilent, 2015) and necessary chemicals were used to carry out analytical methods according to technical standards of equipment vendors. Basic feed samples were used to determine the value of quantitative analysis of animal feed. Concentrations of As and Hg were determined for 20 feed samples collected. The results showed that: The optimal concentration of agent NaBH₄, hydrochloric acid were choose; the conditions spectrometry analysis were optimized; the lines and linear expanse for As and Hg contents were built. Base on LOD, LOQ the quantitative values for As and Hg of animal feed were 500 and 50 µg/kg, respectively. The precision and recovery of As and Hg met the demand of AOAC. Among the feed samples for pigs, chickens, cattle, corn mill, rice bran were analyzed did not detect Hg residues. Only one feed sample feed for cattle contained As, but with low levels and within the allowed limits of the current feed standard. The equipment and technical conditions of the Central Laboratory, Animal Science Faculty, VNUA completely meet requirements of quantitative analysis of As and Hg for animal feed.

Keywords: *Quantitative standardizing, As, Hg, atomic absorption spectroscopy, animal feed.*

[†] Học viện Nông nghiệp Việt Nam

^{*} Tác giả liên hệ: PGS TS. Đặng Thuý Nhung, Dinh dưỡng - Thú y, Khoa Chăn nuôi, Học viện Nông nghiệp Việt Nam, Trâu Quỳ, Gia Lâm, Hà Nội. Điện thoại di động: 0357269829. Email: nhungthuydung@vnua.edu.vn

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vệ sinh an toàn thực phẩm đang là mối quan tâm lớn của toàn xã hội. Ô nhiễm kim loại nặng từ môi trường đất, nước, không khí và trong quá trình sản xuất dẫn đến sự có mặt của một số nguyên tố kim loại nặng trong thực ăn chăn nuôi (Nguyễn Văn Kiêm, 2009; Đinh Ngọc Lợi, 2011). Hàm lượng kim loại nặng vượt ngưỡng cho phép trong thực ăn chăn nuôi làm cho vật nuôi suy giảm miễn dịch, suy gan, thận và chậm lớn (Alltech, <https://global.alltech.com>). Nguy hiểm hơn là kim loại nặng còn có mặt trong mô cơ, trứng, sữa, ... qua đó thâm nhập vào cơ thể con người thông qua các sản phẩm chăn nuôi này. Trong số các kim loại nặng, As và Hg thường xuất hiện trong thực ăn (TA) chăn nuôi và tồn dư trong sản phẩm chăn nuôi ảnh hưởng lớn đến sức khỏe của người tiêu dùng.

Phân tích thành phần các kim loại nặng trong TA chăn nuôi, từ đó để ra các biện pháp bảo vệ và chăm sóc sức khỏe cộng đồng là một hướng nghiên cứu quan trọng. Các phương pháp phân tích hàm lượng các kim loại nặng gồm: các phương pháp điện hóa (cực phổ, Vol-Ampe hòa tan), phương pháp phổ khối lượng sử dụng nguồn cảm ứng cao tần ICP-MS, các phương pháp quang phổ (phổ phát xạ nguyên tử, phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử), ... (Phạm Luận, 2006). Trong đó, một số cơ sở kiểm tra chất lượng thực ăn vật nuôi như: Trung tâm phân tích và Giám định thực phẩm Quốc gia - Viện Công nghiệp thực phẩm; Phòng phân tích TA và sản phẩm chăn nuôi - Viện Chăn nuôi hiện đang sử dụng phương pháp AOAC-986.15 để phân tích As, AOAC-971.21 để phân tích Hg với các thiết bị máy quang phổ hấp thụ nguyên tử.

Với tính ưu việt vượt trội và độ chính xác cao, quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) được coi có thể định lượng vết các kim loại nặng một cách đơn giản. Phòng Thí nghiệm trung tâm, Khoa Chăn nuôi, Học viện Nông nghiệp Việt Nam đã được trang bị máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS, hãng Agilent, 2015).

Để có thể áp dụng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với thiết bị này nhằm phân tích định lượng một số kim loại nặng trong TA chăn nuôi, nghiên cứu chuẩn hóa phương pháp là vô cùng cần thiết. Nghiên cứu này được thực hiện tại Phòng Thí nghiệm trung tâm, Khoa Chăn nuôi, Học viện Nông nghiệp Việt Nam nhằm chuẩn hóa việc định lượng hai nguyên tố kim loại nặng arsenic (As) và thủy ngân (Hg) trong TA chăn nuôi bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) sau hydroa hóa.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Thiết bị chủ yếu được sử dụng trong nghiên cứu là máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (hãng Agilent, 2015), bộ hydroa hóa cùng các dụng cụ, hóa chất cần thiết.

Các mẫu thức ăn chăn nuôi cho gà, lợn và bò dùng để định lượng hai nguyên tố kim loại nặng là As và Hg gồm: 4 mẫu thức ăn hỗn hợp (TAHH) của gà, 4 mẫu TAHH của lợn, 4 mẫu TAHH của bò, 4 mẫu ngô nghiền và 4 mẫu cám gạo được thu thập tại Bà Vĩ và Phù Đổng.

Nghiên cứu được tiến hành tại Phòng Thí nghiệm tổng hợp Khoa Chăn nuôi, Học viện Nông nghiệp Việt Nam, từ tháng 1/2019 đến tháng 7/2019.

2.2. Phương pháp

Dựa theo tài liệu kỹ thuật của nhà sản xuất thiết bị AAS, nghiên cứu thực hiện việc khảo sát các điều kiện đo phổ bằng kỹ thuật nguyên tử hóa ngọn lửa (FAAS) đối với As và kỹ thuật nguyên tử hóa lạnh - không ngọn lửa (NF-AS) đối với Hg.

Sử dụng dung dịch chuẩn cho As và Hg để khảo sát các điều kiện nhiệt độ, thời gian, thành phần axit, dung dịch khử và tỷ lệ khí cháy và khảo sát dung dịch khử với NaBH₄ (trong NaOH).

Khảo sát tốc độ hút khí của hỗn hợp axetylen và không khí. Chính máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, tối ưu hóa độ nhạy của thiết bị đối với phép đo sử dụng hóa học

(chế độ ngọn lửa) với As và phép đo sử dụng chế độ hơi lạnh (chế độ không ngọn lửa) với Hg.

Khảo sát điều kiện hydrua hóa bằng sử dụng chất khử NaBH_4 trong NaOH và môi trường axit mạnh là HCl .

Khảo sát khoảng tuyến tính xây dựng đường chuẩn bằng dãy dung dịch chuẩn nồng độ 0, 2, 4, 10, 15, 20 $\mu\text{g/l}$ đối với As và 0; 0,4; 1; 2; 5; 10 $\mu\text{g/l}$ đối với Hg. Tiến hành xác định độ hấp thụ quang (Abs) của dãy chuẩn, từ đó dựng đường chuẩn phụ thuộc tuyến tính giữa nồng độ và độ hấp thụ quang (Abs).

Đánh giá phương pháp xác định nồng độ As và Hg trong các mẫu thử bằng cách thực hiện 6 lần lặp lại phân tích với cùng một điều kiện, tính các thông số: 1) Giới hạn phát hiện (LOD) là nồng độ thấp nhất mà hệ thống phân tích còn cho tín hiệu phân tích khác có nghĩa so với tín hiệu của mẫu trắng. $\text{LOD} = 3 \cdot \text{SD}$ (SD là độ lệch chuẩn). 2) Giới hạn định lượng của phương pháp (LOQ) là nồng độ thấp nhất mà hệ thống định lượng được sai khác có ý nghĩa ($P < 0,05$) so với tín hiệu của mẫu trắng. $\text{LOQ} = 3 \cdot \text{LOD}$. 3) Độ chụm (RSDr) của phương pháp: $\text{RSDr} = \text{SD} \cdot 100 / M$, (M là giá trị trung bình của mẫu phân tích). 4) Giới hạn độ lặp lại (r): $r = 2,8 \cdot \text{SD}$ (SD là độ lệch chuẩn). 5) Độ đúng (hiệu suất thu hồi) của phương pháp: Đối với As, thêm chất chuẩn 1.000 $\mu\text{g As/l}$ vào nền mẫu ở các nồng độ khác nhau ngay từ đầu, phân tích nền mẫu TAHH và mẫu thêm chuẩn theo quy trình; Đối với Hg, thêm chất chuẩn 100 $\mu\text{g Hg/l}$ vào nền mẫu ở 3 mức nồng độ $1/2 \text{MRL} - 50 \mu\text{g/kg}$, $\text{MRL} - 100 \mu\text{g/kg}$ và $2 \text{MRL} - 200 \mu\text{g/kg}$ ngay từ đầu, phân tích nền mẫu TAHH và mẫu thêm chuẩn theo quy trình. Hiệu suất thu hồi được tính theo công thức: $R (\%) = (C_{m+c} - C_m) / C_c \times 100$. Trong đó, C_{m+c} : nồng độ mẫu thêm chuẩn đo được thực tế; C_m : nồng độ mẫu; C_c : nồng độ chất chuẩn thêm vào.

Mẫu TA được lấy và chuẩn bị theo TCVN 4325-86 xử lý và xác định hàm lượng As và Hg theo quy trình và các điều kiện đã xác định được sau các thí nghiệm.

Các kết quả thực nghiệm được xử lý bằng phần mềm Excel để tính toán và vẽ đồ thị.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các điều kiện hydrua hóa, nguyên tử hóa, đo phổ đối với As và Hg

3.1.1. Khảo sát điều kiện hydrua hóa

Bảng 1 cho thấy tại các nồng độ chất khử NaBH_4 khác nhau cho độ hấp thụ quang của As và Hg là khác nhau: Ở nồng độ chất khử NaBH_4 0,2% độ hấp thụ quang của As là 0,0070 và Hg là 0,0120. Kết quả cho thấy với nồng độ chất khử NaBH_4 0,2% cho độ hấp thụ quang thấp so với các nồng độ khảo sát khác nhau. Ở nồng độ chất khử NaBH_4 0,6% độ hấp thụ quang của As là 0,1125 và Hg là 0,0250. Ở nồng độ chất khử NaBH_4 1,0% độ hấp thụ quang của As là 0,1132 và Hg là 0,0271. Như vậy, qua khảo sát các nồng độ NaBH_4 khác nhau (0,2%; 0,6%; 1,0%) cho thấy độ hấp thụ quang của As và Hg có xu hướng tăng dần và đạt cao nhất ở nồng độ NaBH_4 1,0%. Tuy nhiên, độ hấp thụ quang của As có xu hướng tăng nhiều hơn độ hấp thụ quang của Hg.

Bảng 1. Nồng độ chất khử NaBH_4 của As và Hg

Nồng độ NaBH_4 (%)	Độ hấp thụ quang (Abs)	
	As	Hg
0,2	0,0070	0,0120
0,6	0,1125	0,0250
1,0	0,1132	0,0271

Theo Hà Thị Thái Minh (2016), nồng độ chất khử NaBH_4 0,5% cho độ hấp thụ quang của As là 0,1120 và Hg là 0,0248. Theo Đinh Thị Trường Giang (2015), nồng độ chất khử NaBH_4 1,0% cho độ hấp thụ quang của As là 0,1128 và Hg là 0,0268. Như vậy, kết quả của thí nghiệm về nồng độ NaBH_4 ở mức 0,6-1,0% là nằm trong ngưỡng mà hai tác giả trên đã khảo sát. Do độ hấp thụ quang của As và Hg chênh nhau không lớn, để tiết kiệm hóa chất và tránh ảnh hưởng đến độ nhạy của chất phân tích, nồng độ chất khử NaBH_4 0,6% cho quá trình hydrua hóa được quyết định sử dụng.

Bảng 2. Nồng độ axit HCl của As và Hg

Nồng độ HCl (mol/l)	Độ hấp thụ quang (Abs)	
	As	Hg
4M	0,0987	0,0135
6M	0,1230	0,0287
8M	0,1235	0,0289
10M	0,1245	0,0296

Bảng 2 cho thấy nồng độ axit HCl 4M cho độ hấp thụ quang thấp nhất và có xu hướng tăng dần khi nồng độ axit HCl tăng lên. Tuy nhiên, độ hấp thụ quang của As có xu hướng tăng nhanh hơn độ hấp thụ quang của Hg. Theo Tạ Thị Thảo và Nguyễn Thị Thu Hằng (2014), nồng độ axit HCl 6M, độ hấp thụ quang của As là 0,1229 và Hg là 0,0284. Số liệu thu được trong thí nghiệm này tương đương với kết quả nêu trên. Do độ hấp thụ quang của As và Hg ở mức nồng độ HCl khác nhau chênh lệch nhau không nhiều nên để tiết kiệm hóa chất, tránh ảnh hưởng đến độ nhạy của chất phân tích và hạn chế sự hao hụt mẫu, nồng độ axit HCl 6M cho quá trình hydroa hóa sẽ được sử dụng.

3.1.2. Các điều kiện nguyên tử hóa và đo phổ

Các điều kiện đo phổ F-AAS của As là tuân thủ theo tiêu chuẩn của hãng. Cường độ đèn được khuyến cáo là 7-10mA và được lựa chọn sử dụng là 7mA. Tiêu chuẩn hãng là As có 3 bước sóng 189,0, 193,7 và 197,2nm; bước sóng 193,7nm được sử dụng trong nghiên cứu này. Tốc độ khí axetylen, tốc độ không khí được sử dụng trong nghiên cứu đều nằm trong ngưỡng khuyến cáo của hãng. Các điều kiện đo phổ mà Hà Thị Thái Minh (2016); Nguyễn Thị Phương Thủy (2012) cũng

như Tạ Thị Thảo và Nguyễn Thị Thu Hằng (2014) khảo sát As trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử bằng phương pháp HVG-AAS tương tự như trong thí nghiệm này.

Các điều kiện đo phổ NF-AAS của Hg là tuân thủ theo tiêu chuẩn của hãng. Cường độ đèn khảo sát thiết bị của nghiên cứu này đạt 4,5 mA phù hợp với tiêu chuẩn của hãng là 4,0-11,0 mA. Theo Hà Thị Thái Minh (2016), nguồn sáng là HCl Hg; bước sóng là 253,7nm và chiều dài khe đo là 0,5mm. Các số liệu này là tương tự như kết quả khảo sát mà nghiên cứu đã đạt được.

3.2. Khảo sát khoảng tuyến tính xây dựng đường chuẩn xác định As và Hg

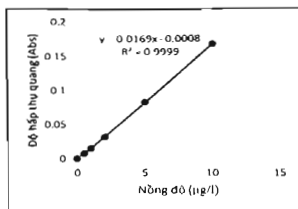
Nồng độ được chọn trong nghiên cứu để khảo sát khoảng tuyến tính đối với As là 0, 2, 4 µg/l và các mức nồng độ 10, 15, 20 µg/l. Như vậy, qua 3 lần khảo sát với dãy nồng độ As khác nhau đã dẫn tới sự thay đổi về độ hấp thụ quang, nhưng đều có hệ số R² rất cao. Tạ Thị Thảo và Nguyễn Thị Thu Hằng (2014) cũng cho biết kết quả xây dựng đường chuẩn xác định As ở môi trường axit HCl 6M có hệ số R² gần bằng 1, từ đó tác giả xây dựng được đường chuẩn dựa vào các nồng độ As khác nhau (Hình 1).

Bảng 3. Độ hấp thụ quang của As và Hg ở 3 lần khảo sát

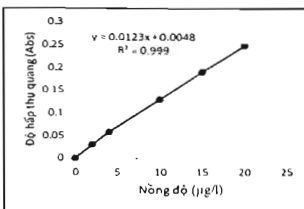
Lần khảo sát	Dãy nồng độ As (µg/l)						R ²	Dãy nồng độ Hg (µg/l)						R ²
	0	2	4	10	15	20		0	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	
Lần 1	0,0001	0,0297	0,0583	0,1292	0,1897	0,2481	0,9989	0,0002	0,0078	0,0156	0,0331	0,0847	0,1697	0,9999
Lần 2	0,0003	0,0301	0,0580	0,1301	0,1903	0,2478	0,9989	0,0002	0,0075	0,0148	0,0321	0,0835	0,1668	0,9999
Lần 3	0,0002	0,0295	0,0578	0,1289	0,1897	0,2485	0,9991	0,0003	0,0081	0,0151	0,0323	0,0828	0,1686	0,9998
TB	0,0002	0,0297	0,0580	0,1294	0,1899	0,2481	0,9989	0,0002	0,0078	0,0151	0,0325	0,0836	0,1683	0,9998

Hà Thị Thái Minh (2016) khảo sát khoảng tuyến tính của Hg theo dãy nồng độ 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 và 6,0 µg/l cho kết quả độ hấp thụ quang lần lượt là 0,0012; 0,0075; 0,0186; 0,0429; 0,0927 và 0,1413. Căn cứ kết quả này, nồng độ được chọn trong nghiên cứu để khảo sát khoảng tuyến tính đối với Hg là 0; 0,5; 1,0; 2,0 µg/l và các mức nồng độ 5,0; 10,0 µg/l.

Đối với Hg, qua 3 lần khảo sát với dãy nồng độ Hg khác nhau đã dẫn tới sự thay đổi về độ hấp thụ quang, nhưng đều có hệ số R² rất cao. Tạ Thị Thảo và Nguyễn Thị Thu Hằng (2014) cho biết kết quả xây dựng đường chuẩn xác định Hg ở môi trường axit HCl 6M có hệ số tương quan R² gần bằng 1 từ đó xây dựng được đường chuẩn dựa vào các nồng độ Hg khác nhau (Hình 2).



Hình 1. Đồ thị đường chuẩn của As



Hình 2. Đồ thị đường chuẩn của Hg

3.3. Khảo sát các dung dịch axit xử lý mẫu

Bảng 4 cho thấy độ hấp thụ quang của As

và Hg khảo sát trên 5 loại axit có xu hướng

lãng dần theo các mức nồng độ khác nhau.

Bảng 4. Khảo sát các dung dịch axit xử lý mẫu của As và Hg bằng độ hấp thụ quang (Abs)

Loại axit	As (µg/l)				Hg (µg/l)			
	0	2	4	20	0	0,5	1	10
HCl	0,0009	0,0001	0,0012	0,0015	0,0000	0,0001	0,0015	0,0018
HCl: HNO ₃ (3:1)	0,0001	0,0005	0,0162	0,0164	0,0001	0,0004	0,0032	0,0050
HNO ₃ : H ₂ SO ₄ (5:1)	0,0004	0,0324	0,0689	0,2113	0,0004	0,0075	0,0135	0,1532
HNO ₃ : H ₂ SO ₄ (4:2)	0,0001	0,0213	0,0527	0,1014	0,0001	0,0052	0,0082	0,1145
HNO ₃ : H ₂ SO ₄ (3:3)	0,0001	0,0103	0,0325	0,0812	0,0000	0,0034	0,0021	0,0852

Kết quả khảo sát axit HCl ở các mức nồng độ As và Hg khác nhau không cho độ hấp thụ quang hoặc độ hấp thụ quang rất thấp. Khi sử dụng hỗn hợp dung dịch nước cường thủy (3HCl: 1HNO₃), độ hấp thụ quang cũng rất thấp. Hỗn hợp axit HNO₃: H₂SO₄ với tỉ lệ 5: 1 cho độ hấp thụ quang cao nhất, đặc biệt là tại nồng độ 20 µg/l đối với As và 10 µg/l đối với Hg. Vì vậy, hỗn hợp axit HNO₃: H₂SO₄ với tỉ lệ 5: 1 để xử lý các mẫu phân tích As và Hg được lựa chọn.

3.4. Đánh giá phương pháp

3.4.1. Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng, độ chụm và giới hạn lặp lại

Mẫu TAHH cho lợn và gà có hàm lượng trung bình của As tương ứng là 491,23 và 454,2 µg/kg; của Hg tương ứng là 43,41 và 16,3 µg/kg. Giới hạn phát hiện (LOD) của TAHH cho lợn và gà đối với As tương ứng là 31,76 và 50,28 µg/kg; đối với Hg tương ứng là 2,36 và 2,31 µg/kg. Giới hạn định lượng (LOQ) của

TAHH cho lợn và gà đối với As tương ứng là 95,27 và 150,85 µg/kg; đối với Hg tương ứng là 10,09 và 6,92 µg/kg. Các giá trị này đều rất nhỏ và phù hợp với phân tích các mẫu lượng vết. Theo Hà Thị Thái Minh (2016), kết quả khảo sát giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của Hg bằng phương pháp phát xạ nguyên tử lần lượt là 0,19 µg/kg và 0,67 µg/kg. Như vậy, kết quả khảo sát giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng trên nền mẫu thức ăn cho lợn và Hg trong thí nghiệm này là cao hơn. Vì vậy, để đảm bảo tính chính xác, độ ổn định và tính đại diện, giá trị giới hạn định lượng được lựa chọn cao hơn mức khảo sát trên LOQ đối với As là 500 µg/kg và Hg là 50 µg/kg.

Hàm lượng As trong TAHH của lợn và gà có độ chụm (RSDr) tương ứng là 2,16% (dưới 21% là yêu cầu phụ lục f của AOAC) và 3,69% (dưới 18% là yêu cầu của phụ lục f của AOAC). Hàm lượng Hg trong TAHH của lợn

và gà có độ chum (RSDr) tương ứng là 2,58% và 4,71% (dưới 21% là yêu cầu của phụ lục f của (dưới 18% là yêu cầu phụ lục f của AOAC) và AOAC).

Bảng 5. LOD, LOQ, RSDr và giới hạn (r) của As và Hg trên nền mẫu thử thực ăn chăn nuôi

Loại thức ăn	Hàm lượng (µg/kg)		SD (µg/kg)		Giới hạn phát hiện LOD (µg/kg)		Giới hạn định lượng LOQ (µg/kg)		Độ chum (RSDr) (%)		Giới hạn độ lặp lại (r)	
	As	Hg	As	Hg	As	Hg	As	Hg	As	Hg	As	Hg
Lợn (n=6)	491,23	43,41	10,59	1,12	31,76	3,36	95,27	10,09	2,16	2,58	29,64	3,14
Gà (n=6)	454,19	16,33	16,76	0,77	50,28	2,31	150,85	6,92	3,69	4,71	46,93	2,15

Ghi chú: Thêm dung dịch chuẩn As 500 µg/kg vào mẫu xác định As và Hg 50 µg/kg vào mẫu xác định Hg

3.5.2. Độ đúng của phương pháp

Kết quả khảo sát 3 nồng độ mẫu thêm chuẩn As (500, 1000, 1500 µg/kg) đều cho độ

thu hồi dao động trong khoảng 81,9-104,5%, trung bình là 90,3% và nằm ngưỡng cho phép 80-100%, thỏa mãn phụ lục f của AOAC.

Bảng 6. Độ thu hồi As và Hg khi phân tích mẫu thức ăn hỗn hợp của gà

Kim loại	Số lượng mẫu thêm chuẩn (n)	Nồng độ mẫu thêm chuẩn As (C ₀ , µg/kg)	Nồng độ As trong mẫu (C _m , µg/kg)	Nồng độ mẫu thêm chuẩn As đo thực tế (C _m *, µg/kg)	Độ thu hồi (R, %)
As	6	500	0,00	484,38	96,92
	6	1 000	0,00	865,48	86,53
	6	1.500	0,00	1 313,51	87,55
			TB		90,30
	6	50	16,33	64,27	97,00
	6	100	16,33	106,35	91,42
Hg	6	200	16,33	202,99	93,85
			TB		94,10

Khảo sát 3 nồng độ mẫu thêm chuẩn Hg (1/2 MRL-50µg/kg, MRL-100µg/kg và 2MRL-200µg/kg) đều cho độ thu hồi dao động trong khoảng 86,7-100,8%, trung bình 94,1%, nằm ngưỡng cho phép 80-100%, thỏa mãn phụ lục f của AOAC. Theo Hà Thị Thái Minh (2016), hiệu suất thu hồi của Hg trên mẫu nước sử dụng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử đạt 90-99% trung bình đạt 95%, tương đương với khảo sát trong nghiên cứu này.

3.6. Khảo sát hàm lượng As và Hg trong một số mẫu thức ăn chăn nuôi

Kết quả phân tích hàm lượng As và Hg trong 4 mẫu TAHH cho gà, 4 mẫu TAHH cho lợn, 4 mẫu TAHH cho bò, 4 mẫu ngô nghiền và 4 mẫu cám gạo cho thấy: Tất cả các mẫu thức ăn và nguyên liệu đều không phát hiện thấy có mặt Hg. Chỉ duy nhất có 1 mẫu TAHH cho bò cho kết quả hàm lượng As là 1.114,01 µg/l, tương đương với 1,114 mg/kg TA. Tuy

hiên, hàm lượng này vẫn nằm dưới giới hạn cho phép theo Quy chuẩn Việt Nam về giới hạn As trong TA cho bê và bò thịt của Bộ Nông nghiệp và PTNT ban hành năm 2009 (QCVN01-13: 2009/BNNPTNT). Giới hạn cho phép của Tiêu chuẩn này 2,0 mg/kg TA.

Theo Đinh Ngọc Lợi (2011), hàm lượng As và Hg trong ngô nghiền được phát hiện với hàm lượng thấp. Có 4/10 mẫu nhiễm As dao động trong khoảng 0,011-0,021 mg/kg và 5/10 mẫu nhiễm Hg dao động trong khoảng 0,001-0,005mg/kg và hàm lượng này vẫn nằm trong giới hạn cho phép. Cũng theo Đinh Ngọc Lợi (2011), As và Hg trong cám gạo được phát hiện với hàm lượng thấp. Có 3/10 mẫu phát hiện tồn dư As dao động trong khoảng 0,003-0,016 mg/kg và có 4/10 mẫu phát hiện tồn dư Hg dao động trong khoảng 0,001-0,005 mg/kg. Các hàm lượng As và Hg trong cám gạo vẫn nằm trong giới hạn cho phép là 2,0 mg/kg đối với As và 0,005 mg/kg đối với Hg.

4. KẾT LUẬN

Đã lựa chọn được các nồng độ tối ưu của chất khu NaBH_4 , axit HCl, tối ưu hóa các điều kiện đo phổ phân tích, xây dựng được các đường chuẩn cho khoáng tuyến tính định lượng As và Hg.

Từ các thông số đánh giá phương pháp bao gồm giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) đã lựa chọn được giá trị định lượng của As là 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ và Hg là 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ đối với TA chăn nuôi.

Các giá trị độ chụm, độ thu hồi kỹ định lượng As và Hg đều đạt tiêu chuẩn của AOAC.

Trong số các mẫu TAHH cho lợn, gà, bò, ngò nghiêng, cám gạo đã khảo sát đều không phát hiện tồn dư Hg. Chỉ có 1 mẫu TAHH cho bò là có As, nhưng với hàm lượng thấp và nằm trong giới hạn cho phép về tiêu chuẩn TA chăn nuôi hiện hành.

Thiết bị và điều kiện kỹ thuật của Phòng Thí nghiệm TT Khoa Chăn nuôi, Học viện Nông nghiệp Việt Nam hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu định lượng As và Hg trong TA chăn nuôi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alltech (2015). <https://global.alltech.com/sites/default/files/documents/2015%20heavy%20survey%20A3.pdf>.
2. Nguyễn Văn Kiệt (2009) Ảnh hưởng của thuốc ăn công nghiệp đến sự tăng trọng, chất lượng, tồn dư kim loại nặng và kháng sinh trong chăn nuôi lợn thịt. Tạp chí KHPT, 7(4): 476-83.
3. Đinh Ngọc Lợi (2011). Đánh giá ô nhiễm một số kim loại nặng (Cd, As, Pb, Hg) trong môi trường và thức ăn chăn nuôi tại huyện Kim Bảng – Hà Nam. Luận văn Thạc sỹ Nông nghiệp Trường Đại học Nông Nghiệp Hà Nội
4. Phạm Luân (2006). Phương pháp phân tích phổ nguyên tử. NXB Đại học Quốc gia, Hà Nội, trang 7-9
5. Hà Thị Thái Minh (2016). Xác định hàm lượng Pb, Hg, As trong một số mẫu nước mặt và đất ở khu vực mỏ than khe sim bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử và phát xạ nguyên tử. Luận văn thạc sỹ hóa học. Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
6. Quy chuẩn Việt Nam (2009). (QCVN01-13: 2009/BNNTNT: <https://thuvienphapluat.vn/TCVN/Nong-nghiep/QCVN-01-13-2009-BNNPTNT-thuc-an-cho-be-va-bo-thit-901784.aspx>)
7. Tạ Thị Thảo và Nguyễn Thị Thu Hằng (2014). Nghiên cứu xác định đồng thời các dạng arsen vô cơ và hữu cơ bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật hydrua hóa (HVG – AAS) kết hợp với thuật toán hồi quy đa biến. Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 19(2/2014): 61-65.
8. Nguyễn Thị Phương Thủy (2012). Phân tích các dạng Arsen trong mẫu môi trường bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử kết hợp với chemometrics. Luận văn Thạc sỹ Hóa học. Trường đại học Khoa học Tự nhiên.

BỔ SUNG PROBIOTIC VÀO KHẨU PHẦN ĂN GÀ ĐẸ TRỨNG THƯƠNG PHẨM

Đặng Thủy Nhung^{1} và Đặng Vũ Hòa²*

Ngày nhận bài báo: 20/08/2019 - Ngày nhận bài phản biện: 20/09/2019

Ngày bài báo được chấp nhận đăng: 30/09/2019

TÓM TẮT

Thử nghiệm được tiến hành nhằm đánh giá hiệu quả của việc bổ sung các chế phẩm probiotic vào khẩu phần ăn gà đẻ trứng thương phẩm Novogen Brown nuôi tại Công ty TNHH Đầu tư và Phát triển Chăn nuôi Gia công, thuộc Tập đoàn Dabaco. Tổng số 1.280 gà Novogen Brown đẻ trứng thương phẩm ở 35 tuần tuổi được phân ngẫu nhiên vào 3 lô: đối chứng (DC), thí nghiệm 1 (TN1) và TN2. Gà được ăn khẩu phần cơ sở, bổ sung chế phẩm Baymix Grobig B5 với liều 100g/tấn thức ăn cho TN1 và Probiotic Saturn với liều 100g/tấn thức ăn cho TN2. Kết quả cho thấy: Cả hai chế phẩm probiotic là Baymix Grobig và Saturn được bổ sung vào thức ăn cho gà Novogen – Brown đẻ trứng thương phẩm đều có tác dụng tăng tỷ lệ nuôi sống, tỷ lệ đẻ, năng suất trứng, tỷ lệ trứng

¹ Học viện Nông nghiệp Việt Nam

² Viện Chăn nuôi

* Tác giả liên hệ: TS. Đặng Vũ Hòa, Phó Trưởng Bộ môn Kinh tế và Hệ thống chăn nuôi, Viện Chăn nuôi, Thủy Phương, Bắc Tú Liêm, Hà Nội; Email: hoadangvu@gmail.com; ĐT: 0976203572