

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG KIM LOẠI TRONG ĐẤT TRỒNG VÀ TRONG CỦ NGHỆ VÀNG TẠI HUYỆN CHỢ ĐỒN, TỈNH BẮC KẠN BẰNG PHƯƠNG PHÁP ICP-MS

Chu Mạnh Nhung*, Mai Xuân Trường, Lương Thị Thúy Vân
Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Trong những năm gần đây, Nghệ vàng (*Curcuma longa* L.) đang được người tiêu dùng sử dụng rất phổ biến để làm gia vị, “mỹ phẩm” chăm sóc da và làm dược liệu. Việc xác định hàm lượng các nguyên tố kim loại, đặc biệt là các nguyên tố độc hại như Cu, Pb, Cd, As và Zn có ý nghĩa quan trọng trong việc đánh giá mức độ an toàn của các sản phẩm được chiết xuất từ củ Nghệ vàng. Bằng phương pháp ICP-MS, nghiên cứu đã xác định được hàm lượng tổng số của 24 nguyên tố kim loại trong các mẫu đất và mẫu củ Nghệ vàng thu thập tại các vị trí tương ứng của 6 xã thuộc huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn. Đất trồng Nghệ tại các xã nghiên cứu có nguy cơ ô nhiễm Cd, Cr, Zn và Cu; chưa có dấu hiệu ô nhiễm Pb và As. Hàm lượng Cd ở cả 6 mẫu củ Nghệ vàng đều vượt quy chuẩn cho phép của Việt Nam từ 2,33 đến 3,53 lần; vượt chuẩn của WHO từ 7,8 đến 11,8 lần. Hàm lượng Zn trong củ cũng vượt quy chuẩn cho phép của WHO. Theo quy chuẩn này, hàm lượng As và Pb trong các mẫu củ Nghệ đều nằm trong ngưỡng an toàn. Mối quan hệ tuyến tính giữa hàm lượng kim loại trong đất trồng và trong củ không có ý nghĩa thống kê, do đó Nghệ vàng là loài thực vật không có khả năng tích lũy cao kim loại trong củ.

Từ khóa: Nghệ vàng; ICP-MS; Cu; Pb; Cd; As; Zn; Cr

Ngày nhận bài: 28/10/2020; Ngày hoàn thiện: 27/11/2020; Ngày đăng: 30/11/2020

DETERMINATION OF METALLIC ELEMENTS IN SOIL AND TURMERIC IN CHO DON DISTRICT, BAC KAN PROVINCE BY ICP-MS METHOD

Chu Manh Nhung*, Mai Xuan Truong, Luong Thi Thuy Van
TNU - University of Education

ABSTRACT

Turmeric (*Curcuma longa* L.) has been used widely as a condiment, medicine, and skincare product for the last few years. Determination of the content of metallic elements in soil and turmeric, especially toxic ones such as Cu, Pb, Cd, As, Zn is essential in assessing the safety of products derived from this plant. Concentrations of 24 metal elements in soil samples and turmeric samples collected at respective locations in six communes in Cho Don district, Bac Kan province were determined by ICP-MS. Turmeric-growing soils in the studied communes were at risk of pollution of Cd, Cr, Zn, Cu, and there was no sign of Pb and As pollution. The content of Cd in six turmeric samples exceeded national standards from 2.33 to 3.53 times and surpassed the WHO standards on food by 7.8 to 11.8 times. The concentration of zinc which was measured in turmeric samples also exceeded the international standard. According to this regulation, the concentrations of As and Pb in the turmeric samples were in the safe threshold. The correlation between the metal contents in soil samples and turmeric samples is not statistically significant, so turmeric is a plant species with no high ability to accumulate metal.

Keywords: Turmeric; ICP-MS; Cu; Pb; Cd; As; Zn; Cr

Received: 28/10/2020; Revised: 27/11/2020; Published: 30/11/2020

* Corresponding author. Email: nhuongcm@tnue.edu.vn

1. Giới thiệu

Nghệ vàng (*Curcuma longa* L.) là loài cây thân thảo được sử dụng phổ biến ở Việt Nam như một loại dược liệu và gia vị. Tinh bột nghệ có tác dụng ngăn ngừa ung thư, giúp kiểm soát bệnh tiểu đường, bệnh dạ dày, tăng cường khả năng miễn dịch cho cơ thể và dùng để làm đẹp...[1]. Với lợi thế về khí hậu, thổ nhưỡng phù hợp, cây Nghệ được trồng nhiều ở các địa phương của tỉnh Bắc Kạn như Chợ Đồn, Bạch Thông, Na Rì, Pắc Nặm, Ba Bể,... Nghệ vàng được coi như “củ vàng” vì đã giúp nhiều hộ nông dân thoát nghèo. Tuy nhiên, về góc độ an toàn thực phẩm và sức khỏe con người, nguyên liệu ban đầu sau khi thu hoạch chưa thực sự được quan tâm, đặc biệt với cây Nghệ được trồng tại những khu vực có các mỏ khai thác khoáng sản.

Với mục đích đảm bảo an toàn cho sức khỏe người tiêu dùng và tạo uy tín cho sản phẩm của người sản xuất, nghiên cứu đã xác định được hàm lượng tổng số của 24 kim loại trong mẫu đất và mẫu củ Nghệ vàng tương ứng tại 6 xã của huyện Chợ Đồn (Phương Viên, Rã Bản, Đông Viên, Phong Huân, Bằng Lãng và Ngọc Phái) bằng phương pháp phổ khối plasma cảm ứng (ICP-MS). Đây là phương pháp phân tích hiện đại, với độ tin cậy cao, có thể xác định đồng thời hàm lượng vết, siêu vết các kim loại trong đất và trong thực vật [2]. Nghiên cứu cũng tập trung so

sánh hàm lượng của các kim loại nặng trong đất và trong củ tham chiếu theo các quy chuẩn QCVN 03-MT:2015/BTNMT, QCVN 8-2:2011/BYT và quy chuẩn của WHO 2007 [3]; đồng thời xác định mối tương quan giữa hàm lượng kim loại trong đất trồng với hàm lượng kim loại tích lũy trong củ Nghệ vàng.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Thiết bị

Phân hủy chuyển hóa các mẫu đất trồng và mẫu củ Nghệ vàng về dạng dung dịch bằng hệ bom phá mẫu (gồm bao thép và cốc teflon).

Phân tích hàm lượng tổng số của 24 kim loại trên máy ICP-MS Nexion 300Q của Trung tâm Phân tích Sở Tài nguyên và Môi trường tỉnh Thái Nguyên.

2.2. Hóa chất

Các dung dịch chuẩn đơn nguyên tố nồng độ 1000 mg/L, HNO₃ 65%, HCl 36%, HF 40%, H₂O₂ 30% của hãng Mecrk. Các dung dịch đều được pha chế bằng nước cất siêu tinh khiết.

2.3. Mẫu phân tích

Mẫu đất và mẫu củ Nghệ vàng được lấy tương ứng tại cùng một vị trí vào thời điểm 12 tháng sau khi trồng (thu hoạch) tại 6 xã của huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn.

Mẫu đất được lấy ở độ sâu tầng canh tác từ 10 - 30 cm, sau đó cho vào túi nilon sạch có mép, ký hiệu mẫu và đưa về phòng thí nghiệm.

Bảng 1. Thời gian, địa điểm lấy mẫu đất trồng và mẫu củ Nghệ vàng

Xã	Thời gian lấy mẫu	Địa chỉ lấy mẫu	Tọa độ
Phương Viên	31/3/2019	Thôn Nà Làn	22°10'11"B 105°34'44"Đ
Rã Bản	31/3/2019	Thôn Nà Cà	22°11'16"B 105°40'12"Đ
Đông Viên	31/3/2019	Thôn Làng Sen	22°08'34"B 105°39'50"Đ
Phong Huân	31/3/2019	Thôn Nà Tắc	22°04'34"B 105°35'17"Đ
Bằng Lãng	31/3/2019	Khu vực gần mỏ quặng chì kẽm	21°03'34.5"B 106°06'19.2"Đ
Ngọc Phái	31/3/2019	Thôn Bản Cuôn - Khu vực gần mỏ quặng sắt	22°12'10"B 106°34'44"Đ

Mẫu củ Nghệ vàng được đựng trong túi bóng sạch và đưa về phòng thí nghiệm, sau đó tiến hành rửa sạch để ráo nước tự nhiên, sau đó cân củ Nghệ trên cân phân tích để xác định khối lượng ban đầu. Các mẫu đất và mẫu củ nghệ được sấy khô ở 70 °C trong 24 giờ, để nguội trong bình hút ẩm và cân lại trên cân phân tích (thực hiện 4 lần như vậy đến khi khối lượng mẫu không đổi). Các mẫu khô, được cho riêng vào từng túi nilon sạch và bảo quản trong bình hút ẩm. Các mẫu đất và mẫu Nghệ phân tích đều được nhắc lại 3 lần. Bảng 1 mô tả các thông tin chi tiết về thời gian, địa điểm và tọa độ lấy các mẫu đất trồng và củ Nghệ vàng ở các xã nghiên cứu.

2.4. Phương pháp xử lý và phân tích mẫu

Mẫu bột khô củ Nghệ vàng (0,1000 g) được hòa tan theo quy trình chuẩn tiêu chuẩn AOAC 2015.01 [4], sử dụng 3,0 HNO₃ đặc, 1,0 mL HCl đặc và 1,0 mL H₂O₂ đặc ở 180 °C bằng hệ bom phá mẫu trong 3 giờ. Mẫu đất khô (0,1000 g) được hòa tan theo quy trình chuẩn tiêu chuẩn US.EPA 3050B [5], sử dụng 5,0 mL HNO₃ đặc, 3,0 mL HCl đặc, 3,0 mL HF đặc và 3,0 mL H₂O₂ đặc ở 180 °C bằng hệ bom phá mẫu trong 4 giờ.

Sau khi mẫu được hòa tan hoàn toàn, cô cạn từ từ, để nguội và định mức bằng dung dịch HNO₃ 0,3 M đến 25,0 mL để phân tích ICP-MS (Nexion 300Q).

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

ICP-MS là phương pháp phân tích hiện đại, qua một lần đo, có thể cho phép xác định đồng thời hơn 70 nguyên tố. Dựa vào kết quả phân tích 24 nguyên tố trong mẫu đất và mẫu củ nghệ, để tổng quát về hàm lượng các kim loại trong đối tượng nghiên cứu. Trên cơ sở đó, chúng tôi tập trung đánh giá các kim loại nặng như As, Pb, Cd, Cu, Cr và Zn. Đây là những nguyên tố có tính độc hại đối với sinh vật và môi trường, được Bộ Tài nguyên và Môi trường và Bộ Y tế quy chuẩn, là cơ sở để đối sánh và đưa ra nhận định khoa học.

3.1. Hàm lượng kim loại trong mẫu đất trồng Nghệ vàng ở 6 xã của huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn bằng phương pháp ICP-MS

Trong đất, các kim loại có thể tồn tại dưới nhiều dạng khác nhau, liên kết với các hợp

chất hữu cơ, vô cơ hoặc tạo thành các chất phức hợp (chelate). Khả năng dễ tiêu của chúng đối với thực vật phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: pH, dung tích trao đổi cation (CEC) và sự phụ thuộc lẫn nhau vào các kim loại khác. Ở đất có CEC cao, chúng bị giữ lại nhiều trên các phức hệ hấp phụ. Nhìn chung, kim loại có khả năng linh động lớn ở đất chua (pH < 5,5) [6]. Việc tích tụ các chất độc hại trong đất sẽ làm tăng khả năng hấp thụ các nguyên tố có hại trong cây trồng và gây nguy cơ tiềm ẩn tích tụ trong cơ thể con người khi ăn phải thực phẩm nhiễm kim loại vượt quá giới hạn cho phép. Kết quả khảo sát hàm lượng kim loại bằng ICP-MS trong mẫu đất trồng Nghệ vàng tại 6 xã thuộc huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn được thể hiện trong Bảng 2.

Kết quả ở Bảng 2 cho thấy, hàm lượng của 24 nguyên tố kim loại trong mẫu đất trồng Nghệ vàng đã được xác định, trong đó đáng chú ý là các nguyên tố kim loại độc hại như As, Cd, Pb, Cu, Ni và Cr. Những kim loại này rất độc đối với con người và môi trường cho dù ở nồng độ rất thấp.

Hàm lượng kim loại trong các mẫu đất ở 6 xã thuộc huyện Chợ Đồn có sự sai khác rõ rệt (ở mức ý nghĩa $\alpha = 0,05$), cụ thể là: Đất trồng Nghệ vàng tại xã Ngọc Phái luôn dẫn đầu về hàm lượng các nguyên tố Cu (208,22 ± 0,20 mg/Kg), Cr (13765,82 ± 0,13 mg/Kg), Ni (7348,13 ± 0,11 mg/Kg), Mn (1766,77 ± 5,03 mg/Kg), Co (138,08 ± 0,54 mg/Kg), Fe (47831,81 ± 1913,90 mg/Kg); tiếp theo là xã Bằng Lăng đứng đầu về hàm lượng Zn (246,16 ± 0,56 mg/Kg) và Se (0,26 ± 0,03 mg/Kg); xã Phong Huân đứng đầu về hàm lượng Cd trong đất với 8,82 ± 0,03 mg/Kg. Các kim loại còn lại cũng có sự khác biệt rõ rệt về hàm lượng trong đất tại các điểm nghiên cứu.

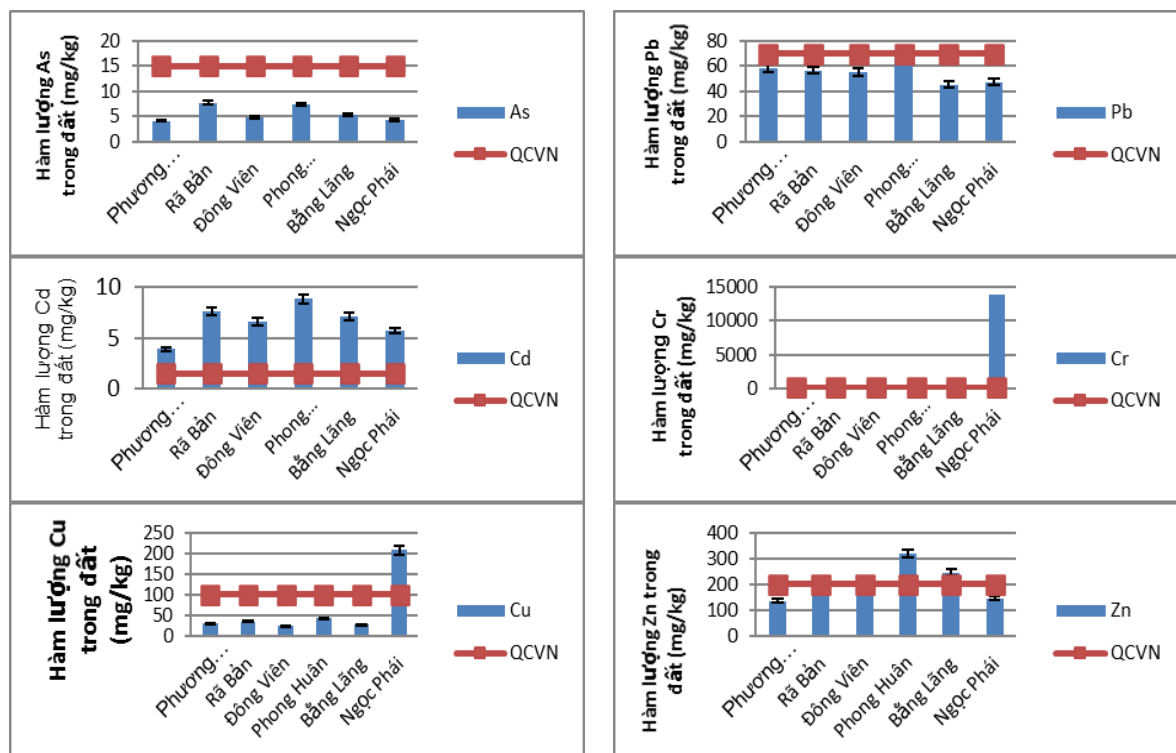
Quá trình khai thác khoáng sản gây ô nhiễm và suy thoái môi trường đất là nguyên nhân chính gây ra hàm lượng lớn các kim loại, đặc biệt là kim loại nặng trong đất trồng Nghệ vàng tại 2 xã Ngọc Phái và Bằng Lăng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung phân tích hàm lượng và ảnh hưởng của một số các kim loại nặng đã được xác định trong quy chuẩn QCVN 03-MT:2015/BTNMT.

Bảng 2. Hàm lượng kim loại trong mẫu đất trồng Nghệ vàng tại 6 xã của huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn (SD-độ lệch chuẩn; n = 3)

No.	Ele.	Phượng Viên Trung bình ± SD (mg/Kg)	Rã Bản Trung bình ±SD (mg/Kg)	Đồng Viên Trung bình ± SD (mg/Kg)	Phong Huân Trung bình ± SD (mg/Kg)	Bằng Lăng Trung bình ±SD (mg/Kg)	Ngọc Phái Trung bình ± SD (mg/Kg)	QCVN 03- MT:2015/BTNMT (mg/Kg)
1	As	4,11 ± 0,38 ^a	7,68 ± 0,16 ^c	4,90 ± 0,52 ^{ab}	7,37 ± 0,27 ^c	5,40 ± 0,31 ^b	4,37 ± 0,07 ^a	15
2	Cd	3,90 ± 0,39 ^a	7,59 ± 0,03 ^d	6,60 ± 0,26 ^c	8,82 ± 0,03 ^e	7,11 ± 0,11 ^{cd}	5,72 ± 0,14 ^b	1,5
3	Pb	58,01 ± 0,91 ^e	56,54 ± 0,03 ^d	55,18 ± 0,02 ^c	69,03 ± 0,09 ^g	45,37 ± 0,08 ^a	47,36 ± 0,20 ^b	70
4	Cu	29,99 ± 0,52 ^c	34,63 ± 0,03 ^d	23,92 ± 0,11 ^a	42,13 ± 0,56 ^e	26,20 ± 0,58 ^b	208,22 ± 0,20 ^g	100
5	Cr	86,30 ± 0,66 ^a	397,68 ± 0,06 ^e	130,18 ± 0,25 ^b	164,95 ± 0,53 ^d	142,01 ± 0,50 ^c	13765,82 ± 0,13 ^g	150
6	Ni	47,57 ± 1,79 ^a	122,34 ± 0,86 ^d	50,72 ± 0,15 ^b	159,70 ± 0,61 ^e	57,48 ± 0,59 ^c	7348,13 ± 0,11 ^g	
7	Hg	-0,04 ± 0,02 ^a	0,25 ± 0,02 ^c	0,25 ± 0,03 ^d	0,29 ± 0,01 ^{cd}	0,31 ± 0,02 ^d	0,04 ± 0,01 ^b	
8	Mn	324,94 ± 1,06 ^d	313,39 ± 0,06 ^a	213,25 ± 0,02 ^a	354,44 ± 2,90 ^e	226,16 ± 1,51 ^b	1766,77 ± 5,03 ^g	
9	Zn	135,42 ± 10,20 ^a	201,18 ± 0,53 ^c	180,13 ± 0,03 ^b	317,97 ± 0,22 ^e	246,16 ± 0,56 ^d	144,65 ± 0,95 ^a	200
10	Co	11,42 ± 0,91 ^b	11,14 ± 0,03 ^b	7,68 ± 0,12 ^a	12,94 ± 0,51 ^c	7,47 ± 0,04 ^a	138,08 ± 0,54 ^d	
11	Se	-0,41 ± 0,01 ^c	-0,96 ± 0,02 ^a	0,40 ± 0,13 ^e	-0,71 ± 0,01 ^b	0,26 ± 0,03 ^e	-0,03 ± 0,01 ^d	
12	Ba	137,40 ± 0,81 ^g	93,17 ± 0,07 ^d	75,67 ± 0,22 ^b	97,50 ± 0,30 ^e	87,05 ± 0,53 ^c	71,81 ± 0,02 ^a	
13	Ag	3,25 ± 0,10 ^a	4,52 ± 0,28 ^c	4,09 ± 0,03 ^b	7,85 ± 0,08 ^e	5,12 ± 0,20 ^d	4,05 ± 0,10 ^b	
14	Mo	0,31 ± 0,06 ^a	1,23 ± 0,21 ^b	0,46 ± 0,06 ^a	0,67 ± 0,12 ^{ab}	0,46 ± 0,03 ^a	24,64 ± 0,55 ^c	
15	B	-4,20 ± 0,30 ^c	-6,94 ± 0,02 ^b	-7,66 ± 0,01 ^{ab}	-8,98 ± 0,01 ^a	-7,68 ± 0,21 ^{ab}	-8,58 ± 1,49 ^{ab}	
16	Fe	24729,63 ± 629,90 ^b	22906,20 ± 5,24 ^b	16482,41 ± 3,15 ^a	24345,64 ± 0,02 ^b	16427,69 ± 0,51 ^a	47831,81 ± 1913,90 ^c	
17	Ca	13596,91 ± 100,01 ^g	2429,90 ± 0,05 ^c	2618,24 ± 0,02 ^d	2291,87 ± 0,01 ^b	8670,08 ± 2,09 ^e	1849,61 ± 15,38 ^a	
18	Mg	4826,19 ± 18,88 ^e	3107,13 ± 3,06 ^d	2613,54 ± 9,55 ^b	3037,04 ± 0,02 ^c	2515,35 ± 55,64 ^a	2474,12 ± 15,25 ^a	
19	Sb	0,11 ± 0,01 ^a	0,27 ± 0,03 ^b	0,16 ± 0,04 ^{ab}	0,27 ± 0,06 ^b	0,19 ± 0,02 ^a	0,25 ± 0,07 ^b	
20	Sn	3,37 ± 0,01 ^d	2,74 ± 0,15 ^c	2,06 ± 0,04 ^a	3,46 ± 0,01 ^d	2,27 ± 0,03 ^b	1,91 ± 0,02 ^a	
21	Al	3823,94 ± 0,01 ^a	8791,58 ± 2,51 ^e	6208,75 ± 0,36 ^d	8896,44 ± 0,02 ^g	5704,80 ± 2,06 ^b	5884,53 ± 16,19 ^c	
22	Ta	1214,61 ± 7,85 ^c	10230,38 ± 0,17 ^g	802,64 ± 0,08 ^a	4656,70 ± 0,01 ^e	1099,49 ± 13,62 ^b	1563,53 ± 0,00 ^d	
23	V	59,70 ± 0,28 ^c	62,33 ± 1,00 ^d	52,16 ± 0,04 ^b	62,67 ± 0,18 ^d	42,88 ± 0,22 ^a	95,02 ± 0,50 ^e	
24	Be	1,48 ± 0,07 ^b	1,46 ± 0,03 ^b	1,09 ± 0,01 ^{ab}	1,51 ± 0,06 ^b	0,67 ± 0,49 ^a	1,06 ± 0,06 ^{ab}	

(Ghi chú: Các số có cùng chỉ số a, b, c, d, e, g (theo hàng) có sự sai khác không đáng kể ở mức ý nghĩa $\alpha = 0,05$)

Tích tụ As trong đất là một trong các nguồn chính làm tăng nguy cơ ô nhiễm nước mặt và nước ngầm. Nếu hàm lượng As trong đất trồng cao, kết hợp với điều kiện pH đất thấp cần đặc biệt chú ý, vì hành vi của As trong đất tương đối giống photpho, do đó đây là mối đe dọa tiềm tàng đối với môi trường và sinh vật vì một khi As theo chuỗi dinh dưỡng đi vào cơ thể động vật và con người sẽ gây ra những hậu quả vô cùng to lớn [6].



Hình 1. So sánh hàm lượng As, Pb, Cd, Cr, Cu và Zn trong đất trồng Nghệ vàng ở 6 xã thuộc huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn với QC2015/BTNMT

Kết quả phân tích, so sánh trên Hình 1 cho thấy, hàm lượng As trong đất trồng Nghệ vàng tại 6 xã nghiên cứu đều có giá trị thấp hơn so với quy chuẩn cho phép nhiều lần. Đây là dấu hiệu đảm bảo độ an toàn về As đối với các loại lương thực, thực phẩm nói chung cũng như các sản phẩm được chế biến từ củ Nghệ vàng trồng tại khu vực này.

Đối với nguyên tố Pb, dạng tồn tại trong đất chủ yếu là các muối dễ tan (clorua, bromua), hợp chất hữu cơ hấp phụ trên keo sét, axit humic và các hợp chất khó tan (cacbonat, hydroxyt...). Dạng tồn tại của Pb trong đất phụ thuộc chủ yếu vào thành phần cơ học, hàm lượng chất hữu cơ, pH,... [7]. Trong đất chỉ có tính độc cao, nó hạn chế hoạt động của các vi sinh vật và tồn tại khá bền vững dưới dạng các phức hệ với chất hữu cơ [8]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng Pb trong đất trồng Nghệ tại 6 điểm nghiên cứu đều nằm dưới ngưỡng cho phép, trong đó hàm lượng cao nhất thuộc về xã Phong Huân có giá trị xấp xỉ chuẩn là $69,03 \pm 0,09$ mg/Kg. Như vậy, đất trồng nghệ tại 6 xã đều đảm bảo an toàn đối với Pb trong các loại sản phẩm từ củ Nghệ vàng.

Từ Hình 1 cũng cho thấy, hàm lượng Cd trong đất trồng Nghệ của 6 xã đều vượt quy chuẩn cho phép từ 2 - 4 lần, trong đó hàm lượng Cd ở xã Phong Huân là cao nhất ($8,82 \pm 0,03$ mg/Kg), gấp gần 6 lần so với quy chuẩn. Hàm lượng kim loại tồn tại trong lương thực, thực phẩm chịu ảnh hưởng chủ yếu từ nguồn kim loại ô nhiễm trong đất, nên đây là dấu hiệu cảnh báo nguy cơ tích lũy Cd trong các sản phẩm nông nghiệp ở khu vực này.

Đất trồng Nghệ vàng tại 3 xã Rã Bản, Phong Huân và Ngọc Phái đều vượt quy chuẩn về hàm lượng Cr, trong đó xã Rã Bản vượt 2,6 lần, xã Phong Huân vượt 1,1 lần và xã Ngọc Phái vượt 91,77 lần. Ở 2 xã Phong Huân và Bằng Lăng đều có hàm lượng Zn trong đất vượt quy chuẩn cho phép từ 1,3 đến 1,6 lần, được coi là đất ô nhiễm nhẹ đối với nguyên tố này. Đất trồng nghệ tại xã Ngọc Phái cũng được coi là ô nhiễm Cu vì có hàm lượng gấp đôi so với quy chuẩn cho phép.

Trong phạm vi nghiên cứu này, có thể nhận định đất trồng Nghệ vàng tại các xã của huyện Chợ Đồn có nguy cơ ô nhiễm Cd (ở cả 6 xã nghiên cứu), Cr (Rã Bản, Phong Huân,

Ngọc Phái), Zn (Phong Huân, Bằng Lăng) và Cu (Ngọc Phái). Hàm lượng As, Pb chưa có dấu hiệu ô nhiễm. Các khu vực ô nhiễm là do ảnh hưởng của mỏ quặng sắt tại xã Ngọc Phái và mỏ chì kẽm tại xã Bằng Lăng. Ngoài ra, do tập quán sử dụng các loại phân bón, thuốc bảo vệ thực vật... của người dân là chưa hợp lý. Riêng ở xã Phong Huân, các kim loại Cd, Pb, Zn đều có hàm lượng vượt quy chuẩn, chúng tôi cho rằng do ảnh hưởng của khói bụi theo hướng gió và các phương tiện vận chuyển từ hoạt động khai thác mỏ quặng chì kẽm của xã Bằng Lăng giáp danh.

3.2. Hàm lượng kim loại trong củ Nghệ vàng tại 6 xã của huyện Chợ Đồn bằng ICP-MS

Đối với thực vật, một số kim loại được xem như là các nguyên tố dinh dưỡng vi lượng như Cu, Zn. Một số kim loại không cần thiết cho sự sống, không có chức năng sinh hóa, thậm chí có thể gây độc hại ngay cả dạng vết như As, Pb, Hg... Khi môi trường có các kim loại nặng với hàm lượng vượt quá quy chuẩn sẽ làm biến đổi điều kiện sống, tồn tại của sinh vật sống trong môi trường đó. Quá trình tích lũy sinh học xảy ra ở tất cả các loài động vật, chẳng hạn như cá và gia súc cũng như trên con người. Do đó, cần phải kiểm soát mức độ của các kim loại độc này trong thực phẩm để bảo vệ sức khỏe con người.

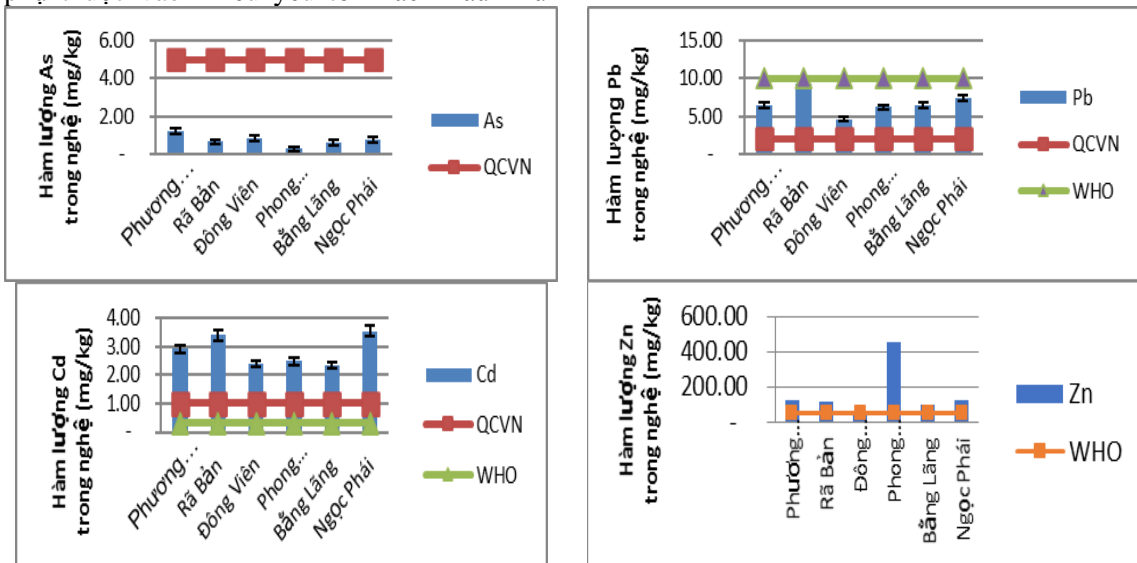
Mặc dù hàm lượng kim loại tích lũy trong cây phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như

khả năng đồng hoá kim loại của cây, pH môi trường, hàm lượng kim loại trong đất và phân bón, độ tuổi của cây... Các sản phẩm từ cây trồng trên đất có hàm lượng kim loại cao là điều đáng lo ngại cho con người tiêu dùng, trong đó có củ Nghệ vàng.

Bằng phương pháp ICP-MS, chúng tôi đã xác định được hàm lượng của 24 nguyên tố kim loại trong mẫu củ nghệ trồng tại 6 xã Phương Viên, Rã Bản, Đông Viên, Phong Huân, Bằng Lăng và Ngọc Phái và so sánh với QCVN 8-2:2011/BYT. Thành phần các nguyên tố trong mẫu Nghệ cũng tương đương với thành phần các nguyên tố kim loại trong mẫu đất. Kết quả được chỉ ra ở Bảng 3.

Bảng 3 cho thấy, hàm lượng kim loại tích lũy trong mẫu củ Nghệ vàng chiếm tỷ lệ rất nhỏ so với hàm lượng kim loại trong mẫu đất tương ứng đã nghiên cứu. Các mẫu củ Nghệ vàng có chứa đầy đủ các thành phần và hàm lượng các nguyên tố khoáng cần thiết như Ca, K, Mg, Cu, Fe, Zn. Đây là nguồn nguyên liệu đảm bảo chất lượng cho các loại thực phẩm và dược phẩm làm từ Nghệ vàng.

Để đáp ứng việc kiểm soát chất lượng và mức độ an toàn của các sản phẩm từ củ Nghệ vàng đối với người tiêu dùng, chúng tôi tập trung phân tích các kim loại có tính độc trong thực phẩm là As, Pb, Cd và Zn và so sánh với quy chuẩn quốc gia về hàm lượng giới hạn cho phép. Kết quả đối sánh được chỉ ra trên Hình 2.



Hình 2. So sánh hàm lượng As, Pb, Cd và Zn trong củ Nghệ vàng ở 6 xã thuộc huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn so với quy chuẩn

Bảng 3. Hàm lượng kim loại trong mẫu củ Nghệ vàng tại 6 xã của huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn (SD - độ lệch chuẩn; n = 3)

No.	Ele.	Phuong Viên Trung bình ± SD (mg/Kg)	Rã Bản Trung bình ± SD (mg/Kg)	Đông Viên Trung bình ± SD (mg/Kg)	Phong Huân Trung bình ± SD (mg/Kg)	Bằng Lăng Trung bình ± SD (mg/Kg)	Ngọc Phái Trung bình ± SD (mg/Kg)	QCVN 8-2:2011 /BYT	WHO 2007 mg/Kg
1	As	1,22 ± 0,01 ^b	0,66 ± 0,58 ^{ab}	0,84 ± 0,05 ^{ab}	0,28 ± 0,06 ^a	0,60 ± 0,58 ^{ab}	0,77 ± 0,01 ^{ab}	< 5 µg/g	
2	Cd	2,91 ± 0,01 ^{bc}	3,38 ± 0,18 ^{cd}	2,40 ± 0,14 ^a	2,47 ± 0,24 ^{ab}	2,33 ± 0,30 ^a	3,53 ± 0,47 ^d	< 1 µg/g	0,3
3	Pb	6,42 ± 0,03 ^b	9,25 ± 0,03 ^d	4,61 ± 0,28 ^a	6,19 ± 0,24 ^b	6,42 ± 0,01 ^b	7,43 ± 0,17 ^c	< 2 µg/g	10
4	Cu	8,88 ± 0,02 ^e	7,52 ± 0,30 ^d	4,45 ± 0,11 ^a	5,20 ± 0,02 ^b	9,63 ± 0,11 ^g	5,68 ± 0,10 ^c		
5	Cr	36,23 ± 0,01 ^c	67,22 ± 0,15 ^e	14,36 ± 0,41 ^b	35,58 ± 0,85 ^c	42,72 ± 0,2 ^d	5,68 ± 0,10 ^a		
6	Ni	11,27 ± 0,01 ^e	7,61 ± 0,39 ^b	5,43 ± 0,04 ^a	5,46 ± 0,34 ^a	9,52 ± 0,28 ^c	10,53 ± 0,37 ^d		
7	Hg	0,08 ± 0,01 ^b	0,16 ± 0,04 ^c	-0,02 ± 0,06 ^a	0,13 ± 0,02 ^c	0,14 ± 0,03 ^c	0,04 ± 0,02		
8	Mn	74,24 ± 0,05 ^c	533,72 ± 0,63 ^g	11,24 ± 0,03 ^a	76,74 ± 0,21 ^d	68,57 ± 0,18 ^b	376,14 ± 0,11 ^e		
9	Zn	125,40 ± 0,01 ^d	111,55 ± 0,42 ^c	31,46 ± 0,03 ^a	453,41 ± 0,45 ^e	95,41 ± 0,21 ^b	125,80 ± 1,05 ^d		50
10	Co	0,37 ± 0,01 ^d	0,32 ± 0,02 ^c	0,19 ± 0,01 ^a	0,25 ± 0,04 ^b	0,46 ± 0,02 ^e	0,36 ± 0,03 ^{cd}		
11	Se	0,02 ± 0,01 ^a	0,06 ± 0,01 ^a	0,05 ± 0,02 ^a	0,14 ± 0,05 ^b	0,06 ± 0,02 ^a	0,06 ± 0,02 ^a		
12	Ba	8,53 ± 0,11 ^c	14,07 ± 0,01 ^e	3,97 ± 0,02 ^a	5,40 ± 0,25 ^b	16,63 ± 0,23 ^g	9,31 ± 0,32 ^d		
13	Ag	3,95 ± 0,01 ^b	1,43 ± 0,04 ^a	1,39 ± 0,13 ^a	1,44 ± 0,12 ^a	1,41 ± 0,33 ^a	1,30 ± 0,15 ^a		
14	Mo	0,18 ± 0,01 ^a	0,33 ± 0,04 ^b	0,17 ± 0,04 ^a	0,17 ± 0,01 ^a	0,21 ± 0,02 ^a	0,55 ± 0,03 ^c		
15	B	-2,86 ± 0,00	-3,29 ± 0,27	-2,90 ± 0,37	-3,33 ± 0,09	-2,99 ± 0,27	-3,50 ± 0,15		
16	Fe	239,93 ± 0,01 ^e	167,51 ± 0,30 ^d	126,80 ± 0,23 ^a	145,48 ± 0,21 ^c	448,44 ± 0,19 ^g	135,37 ± 0,49 ^b		
17	Ca	2240,05 ± 0,01 ^g	495,27 ± 0,19 ^b	969,17 ± 0,22 ^e	941,42 ± 0,37 ^d	669,37 ± 0,11 ^c	410,55 ± 3,83 ^a		
18	Mg	1714,45 ± 0,06 ^e	850,57 ± 0,30 ^b	876,46 ± 0,9 ^c	1213,48 ± 0,26 ^d	1956,68 ± 0,10 ^g	611,58 ± 1,15 ^a		
19	Sb	0,04 ± 0,01 ^{ab}	0,04 ± 0,01 ^{ab}	0,06 ± 0,03 ^b	0,04 ± 0,03 ^{ab}	0,04 ± 0,01 ^{ab}	0,02 ± 0,00 ^a		
20	Sn	0,37 ± 0,01 ^{ab}	0,25 ± 0,03 ^a	0,53 ± 0,22 ^{bc}	0,57 ± 0,03 ^c	0,58 ± 0,01 ^c	0,95 ± 0,04 ^d		
21	Al	13,98 ± 0,01 ^d	6,03 ± 0,09 ^b	3,77 ± 0,08 ^a	15,47 ± 0,48 ^e	33,57 ± 0,29 ^g	7,37 ± 0,34 ^c		
22	Ta	1,94 ± 0,03 ^a	5,72 ± 0,04 ^b	11,65 ± 0,15 ^c	21,13 ± 0,89 ^d	31,51 ± 0,24 ^g	27,48 ± 0,45 ^e		
23	V	0,46 ± 0,01 ^d	0,65 ± 0,03 ^e	0,25 ± 0,02 ^c	0,04 ± 0,01 ^a	0,73 ± 0,03 ^g	0,15 ± 0,03 ^b		
24	Be	0,00 ± 0,00 ^a	0,01 ± 0,01 ^a	0,00 ± 0,01 ^a	0,00 ± 0,00 ^a	0,00 ± 0,01 ^a	0,00 ± 0,00 ^a		

(Ghi chú: Các số có cùng chỉ số a, b, c, d, e, g (theo hàng) có sự sai khác không đáng kể ở mức ý nghĩa $\alpha = 0,05$)

Vai trò sinh học của As ít được biết đến mặc dù nó có mặt trong hầu hết các loài thực vật. Có nhiều nghiên cứu về ảnh hưởng kích thích của As lên sự hoạt động của vi sinh vật đất, nhưng As được biết đến như là một chất ức chế sự trao đổi chất [9]. As có thể tồn tại ở nhiều dạng hợp chất vô cơ và hữu cơ và có thể gây ra 19 căn bệnh khác nhau. Các ảnh hưởng chính của As tới sức khỏe con người là làm keo tụ protein, do tạo phức với As(III) và phá hủy quá trình photpho hóa. Asen gây ung thư biểu mô da, phổi, phế quản, xoang... do As và các hợp chất của As có tác dụng lên nhóm sunfuahidro (-SH) phá vỡ quá trình photphoryl hóa [9]. Những rủi ro có thể xảy ra đối với con người cũng như mức độ tích tụ As trong các sản phẩm nông nghiệp quan trọng như lúa, gạo, rau... đã được nhiều tác giả Việt Nam quan tâm nghiên cứu [10], [11]. Kết quả mô tả và đối chiếu trên Hình 2 cho thấy, hàm lượng As trong 6 mẫu củ Nghệ vàng chỉ dao động từ $0,60 \pm 0,58$ mg/Kg (xã Bằng Lăng) đến $1,22 \pm 0,01$ mg/Kg (xã Phương Viên), thấp hơn rất nhiều lần so với hàm lượng cho phép của QCVN 03-MT:2015/BTNMT. Như vậy, sản phẩm từ củ Nghệ vàng tại đây đảm bảo an toàn đối với As.

Đối với Pb, mặc dù xuất hiện rất tự nhiên trong cơ thể của nhiều loài thực vật nhưng nó không đóng vai trò quan trọng nào trong quá trình trao đổi chất. Chỉ được hút thu thụ động vào thực vật và tỷ lệ hút thu bị giảm đi do bón vôi và nhiệt độ thấp. Chỉ không bị hoà tan hoàn toàn trong đất nhưng nó vẫn được hấp thụ qua lông hút và được dự trữ trong thành tế bào. Khi Pb xuất hiện ở dạng hoà tan trong dung dịch dinh dưỡng, rễ thực vật có khả năng hấp thụ một lượng lớn, tỷ lệ thuận với việc tăng nồng độ chất dinh dưỡng trong dung dịch và với thời gian. Sự di chuyển của Pb từ rễ đến với phần thực vật trên mặt đất khá giới hạn, chỉ 3% Pb trong rễ được vận chuyển đến các phần non [12]. So với quy chuẩn Việt Nam, hàm lượng Pb trong các mẫu củ Nghệ vàng tại các xã đều vượt quy chuẩn cho phép từ 3,2 lần (xã Đông Viên) đến 4,6 lần (xã Rã Bân). Tuy nhiên, so với quy chuẩn của WHO, các mẫu này đều nằm trong ngưỡng an toàn.

Đối với Cd, sự tác động của nguyên tố này đối với thực vật phụ thuộc vào nhiều cơ chế sinh lý và phân tử liên quan bao gồm sự hấp thụ và tích tụ Cd thông qua liên kết với ngoại dịch bào và thành tế bào, sự phức tạp của các ion bên trong tế bào bởi nhiều chất khác nhau ví dụ như axit, ferritin, phytochelatin và metallothionein. Thông thường, các ion Cd^{2+} chủ yếu được giữ lại trong rễ và chỉ một lượng nhỏ được vận chuyển đến các chồi [12]. Kết quả đáng lưu ý là hàm lượng Cd ở cả 6 mẫu củ Nghệ đều vượt quy chuẩn cho phép của Việt Nam QCVN 03-MT:2015/BTNMT từ 2,33 đến 3,53 lần; vượt chuẩn của WHO từ 7,8 đến 11,8 lần. Hàm lượng Cd trong mẫu củ Nghệ cao hơn quy chuẩn cho phép là do cây sinh trưởng trong môi trường đất ô nhiễm Cd (Cd trong đất vượt quy chuẩn cho phép từ 2 đến 4 lần); ngoài ra, việc sử dụng phân bón chưa hợp lý, đặc biệt là phân lân cũng như việc sử dụng thuốc bảo vệ thực vật thường xuyên cũng là nguyên nhân gây tích tụ Cd trong củ Nghệ.

Ảnh hưởng không mong muốn của Zn đối với sức khỏe con người ít được nghiên cứu, tuy nhiên một số triệu chứng như đau bụng, buồn nôn, tiêu chảy, có triệu chứng giống bệnh cúm, cơ thể thiếu Cu và dễ bị nhiễm bệnh... đã được ghi nhận khi cơ thể chứa hàm lượng Zn quá mức cho phép [13]. So sánh hàm lượng Zn trong củ nghệ với QCVN và WHO cho thấy, kết quả ở cả 5 xã Phương Viên, Rã Bân, Phong Huân, Bằng Lăng, Ngọc Phái đều cao hơn tiêu chuẩn cho phép. Trong đó, hàm lượng Zn trong củ nghệ tại xã Phong Huân đạt cao nhất là $453,41 \pm 0,45$ mg/Kg (gấp 9 lần so với quy chuẩn), các xã còn lại gấp từ 1,9 đến 2,5 lần quy chuẩn. Xã Đông Viên có giá trị thấp hơn so với quy chuẩn.

3.3. Tương quan giữa hàm lượng kim loại trong đất trồng và trong củ Nghệ vàng tại 6 xã của huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn

Nhằm đánh giá khả năng chuyển hóa, tích lũy của kim loại từ đất lên củ, chúng tôi đã tiến hành xác định mối tương quan giữa hàm lượng kim loại trong đất và hàm lượng tích lũy trong củ Nghệ vàng. Mức độ tương quan giữa các biến được thể hiện qua hệ số tương quan Pearson trong Bảng 4.

Bảng 4. Tương quan giữa hàm lượng kim loại trong đất trồng và trong củ Nghệ vàng

Tương quan		As củ	Cd củ	Pb củ	Cu củ	Zn củ	As đất	Cd đất	Pb đất	Cu đất	Zn đất
As củ	Pearson Correlation	1	0.258	-0.105	0.313	-0.897*	-0.749	-0.956**	-0.304	0.013	-0.662
	Sig. (2-tailed)		0.621	0.843	0.546	0.015	0.087	0.003	0.559	0.980	0.152
	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Cd củ	Pearson Correlation	0.258	1	0.776	-0.010	-0.560	-0.019	-0.305	-0.207	0.667	-0.183
	Sig. (2-tailed)	0.621		0.070	0.985	0.247	0.972	0.557	0.694	0.148	0.729
	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Pb củ	Pearson Correlation	-0.105	0.776	1	0.331	-0.097	0.462	0.105	-0.113	0.262	-0.001
	Sig. (2-tailed)	0.843	0.070		0.521	0.854	0.356	0.843	0.831	0.616	0.998
	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Cu củ	Pearson Correlation	0.313	-0.010	0.331	1	-0.118	-0.124	-0.340	-0.385	-0.301	-0.266
	Sig. (2-tailed)	0.546	0.985	0.521		0.824	0.815	0.509	0.451	0.562	0.611
	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Zn củ	Pearson Correlation	-0.897*	-0.560	-0.097	-0.118	1	0.722	0.879*	0.492	-0.372	0.748
	Sig. (2-tailed)	0.015	0.247	0.854	0.824		0.105	0.021	0.322	0.467	0.087
	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
As đất	Pearson Correlation	-0.749	-0.019	0.462	-0.124	0.722	1	0.851*	0.535	-0.343	0.539
	Sig. (2-tailed)	0.087	0.972	0.356	0.815	0.105		0.032	0.274	0.506	0.270
	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Cd đất	Pearson Correlation	-0.956**	-0.305	0.105	-0.340	0.879*	0.851*	1	0.368	-0.215	0.551
	Sig. (2-tailed)	0.003	0.557	0.843	0.509	0.021	0.032		0.473	0.682	0.257
	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Pb đất	Pearson Correlation	-0.304	-0.207	-0.113	-0.385	0.492	0.535	0.368	1	-0.389	0.759
	Sig. (2-tailed)	0.559	0.694	0.831	0.451	0.322	0.274	0.473		0.446	0.080
	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Cu đất	Pearson Correlation	0.013	0.667	0.262	-0.301	-0.372	-0.343	-0.215	-0.389	1	-0.022
	Sig. (2-tailed)	0.980	0.148	0.616	0.562	0.467	0.506	0.682	0.446		0.967
	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Zn đất	Pearson Correlation	-0.662	-0.183	-0.001	-0.266	0.748	0.539	0.551	0.759	-0.022	1
	Sig. (2-tailed)	0.152	0.729	0.998	0.611	0.087	0.270	0.257	0.080	0.967	
	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6

*. Tương quan có ý nghĩa ở mức $\alpha = 0.05$.

**. Tương quan có ý nghĩa ở mức $\alpha = 0.01$.

Bảng 4 cho thấy, giá trị tương quan (Sig.) lần lượt là 0,087; 0,557; 0,831; 0,562 và 0,087 đều lớn hơn 0,05 cho thấy không có mối quan hệ tuyến tính giữa hàm lượng kim loại trong đất với hàm lượng trong củ theo các cặp: As củ - As đất, Cd củ - Cd đất, Pb củ - Pb đất, Cu củ - Cu đất, Zn củ - Zn đất. Ngoài hệ số tương quan của cặp Zn củ - Zn đất, hệ số tương quan của các cặp còn lại đều mang giá trị âm, chứng tỏ hàm lượng các cặp kim loại trong đất và trong củ luôn có xu hướng ngược chiều nhau.

Như vậy, kết quả phân tích mối quan hệ tuyến tính giữa 5 cặp kim loại trong mẫu đất và mẫu củ đều không có ý nghĩa về mặt thống kê. Điều này có thể khẳng định, Nghệ vàng không phải là loài thực vật có khả năng tích lũy kim loại cao trong củ [12], do đó nếu không sinh trưởng trong môi trường đất ô nhiễm nặng thì hàm lượng kim loại tích lũy trong củ đảm bảo ở ngưỡng an toàn cho người sử dụng.

4. Kết luận

Đất trồng Nghệ vàng ở 6 xã nghiên cứu tại huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn có nguy cơ ô nhiễm Cd, Cr (xã Rã Bản, Phong Huân, Ngọc Phái), ô nhiễm Zn (xã Phong Huân, Bằng Lăng) và ô nhiễm Cu (xã Ngọc Phái). Đất chưa có dấu hiệu ô nhiễm As và Pb. Các khu vực ô nhiễm là do ảnh hưởng của các mỏ khai thác khoáng sản, sử dụng phân bón hóa học và thuốc bảo vệ thực vật.

Hàm lượng As trong các mẫu củ Nghệ vàng thấp hơn nhiều lần so với quy chuẩn QCVN 03-MT:2015/BTNMT, trong khi hàm lượng Cd ở cả 6 mẫu củ Nghệ vàng đều vượt QCVN từ 2,33 đến 3,53 lần; vượt chuẩn của WHO từ 7,8 đến 11,8 lần. Hàm lượng Pb trong các mẫu củ Nghệ vàng tại các xã đều vượt QCVN từ 3,2 đến 4,6 lần, tuy nhiên, so với quy chuẩn của WHO các mẫu này đều nằm trong ngưỡng an toàn. Hàm lượng Zn trong củ Nghệ tại các xã Phương Viên, Rã Bản, Phong

Huân, Bằng Lăng, Ngọc Phái đều cao hơn quy chuẩn cho phép, còn ở xã Đông Viên có giá trị thấp hơn so với quy chuẩn cho phép của WHO.

Không có mối quan hệ tuyến tính nào giữa hàm lượng kim loại trong đất với hàm lượng kim loại trong củ theo các cặp: As củ - As đất, Cd củ - Cd đất, Pb củ - Pb đất, Cu củ - Cu đất, Zn củ - Zn đất, do vậy củ Nghệ vàng không có khả năng tích lũy kim loại cao. Trong điều kiện đất trồng không ô nhiễm, hàm lượng kim loại tích lũy trong củ Nghệ vàng đảm bảo ngưỡng an toàn cho người sử dụng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1]. Kathryn Watson, "The positive and negative health effects of turmeric," 2017. [Online]. Available: <https://www.medicalnewstoday.com/articles/318405>. [Accessed Oct. 2020].
- [2]. L. Pham, *Atomic Spectral Analysis Method*. Bach Khoa Publishing House, Ha Noi, 2014.
- [3]. WHO, *WHO Guidelines for assessing quality of herbal medicines with reference to contaminants and residues*, 2007.
- [4]. AOAC, *AOAC Official Method 2015.01 Heavy Metals in Food, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry First Action 2015*, 2015.
- [5]. US.EPA, *Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils*. Revision 2, Washington, DC, December 1996.
- [6]. V. K. Le, X. C. Nguyen, D. Le, K. H. Tran, and C. V. Tran, *Soil and Environment*. VNU Publishing House, Ha Noi, 2000.
- [7]. B. J. Alloway, *Heavy Metals in Soil*. 2nd ed. Blackie, Glasgow: The University of Reading U.K, 1995.
- [8]. T. N. Mai, *Environmental geochemistry*. VNU Publishing House, Ha Noi, 2001.
- [9]. S. M. Ross, *Toxic Metals in Soil - Plant Systems*. University of Bristol, UK, 1994.
- [10]. C. T. Tran, T. T. Le, L. T. Duong, S. Dultz, and M. N. Nguyen, "A comparative study of arsenic in rice in lowland and terraced paddies in the Red River Basin, Vietnam," *Environmental Science & Technology*, vol. 31, pp. 2635-2647, 2000.
- [11]. T. A. Dang, P. H. Nguyen, and D. T. Nguyen, "Soil pollution with heavy metals in some areas in Viet Nam," *Vietnam Soil Science*, vol. 29, pp. 59-61, 2008.
- [12]. Raskin and Ensley, *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.
- [13]. M. Meixner, "7 signs and symptoms of Zinc overdose," 2018. [Online]. Available: <https://www.healthline.com/nutrition/zinc-overdose-symptoms>. [Accessed Oct. 2020].