

# Nghiên cứu phương pháp phân tích đồng vị bền trong nước quả táo sử dụng hệ phân tích phổ kế lazer để hỗ trợ xác thực nguồn gốc địa lý của sản phẩm

Hà Lan Anh\*, Đặng Đức Nhận, Nguyễn Thị Tươi, Mai Đình Kiên, Võ Thị Anh

Viện Khoa học và Kỹ thuật Hạt nhân

Ngày nhận bài 6/9/2019; ngày chuyển phản biện 9/9/2019; ngày nhận phản biện 11/10/2019; ngày chấp nhận đăng 17/10/2019

## Tóm tắt:

Nghiên cứu này có mục đích xây dựng phương pháp chiết nước quả táo bằng kỹ thuật chân không - đông lạnh và phân tích thành phần đồng vị bền  $\delta^2\text{H}$  và  $\delta^{18}\text{O}$  trong nước quả táo từ Mỹ và Newzeland trên hệ phổ kế lazer LWIA - 24D - Los Gatos nhằm 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 quả 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 có sự khác biệt về tỷ số đồng vị bền, đây là cơ sở để hỗ trợ xác thực nguồn gốc địa lý sản phẩm.

**Từ khóa:** nguồn gốc địa lý, phổ kế lazer, táo, thành phần đồng vị  $\delta^2\text{H}$  và  $\delta^{18}\text{O}$ .

**Chỉ số phân loại:** 2.4

## Mở đầu

Đồng vị bền  $^2\text{H}$  và  $^{18}\text{O}$  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,  $\text{CO}_2$  và nước trong đất. Do đó, thành phần đồng vị  $^2\text{H}$  và  $^{18}\text{O}$  của nước từ trái cây hay các loại rau phản ánh thành phần đồng vị của nước ngầm và nước khí tượng tại mỗi địa phương [1].

Do đặc tính phụ thuộc của mức độ phân tách đồng vị trong nước vào nhiệt độ, vĩ độ và điều kiện tự nhiên, Cơ quan Năng lượng nguyên tử quốc tế (IAEA) đã tư vấn cho các nước thành viên sử dụng các giá trị thành phần đồng vị bền của Hydro và Oxy là  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  nhằm nhận biết nguồn gốc địa lý của từng sản phẩm, đặc biệt là nước trái cây và rượu [2-7].

Hiện nay, trên thị trường Việt Nam có rất nhiều các loại

táo 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. Nhưng có một thực trạng là sự thiếu trung thực của người cung cấp sản phẩm đã gây cho người tiêu dùng nỗi lo sản phẩm không đảm bảo an toàn. Do vậy, việc xác định nguồn gốc sản phẩm đang trở thành vấn đề thiết yếu trong thương mại và mang tính pháp lý toàn cầu.

## Phương pháp thực nghiệm

### Xử lý mẫu

Nước được chiết từ quả táo tươi bằng phương pháp chiết chân không - đông lạnh - đã được chứng minh là phương pháp chiết nhanh, ưu việt trong việc hạn chế chiết đồng thời các chất hữu cơ lẫn mẫu [8, 9]. 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 [10]. 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, sau đó tiến hành chiết chân không.

\*Tác giả liên hệ: Email: meetanh@yahoo.com

# Investigation into the method for stable isotope analysis of water in apple using laser spectroscopic to assist in verifying the geographical origin of products

Lan Anh Ha\*, Duc Nhan Dang, Thi Tuoi Nguyen, Dinh Kien Mai, Thi Anh Vo

*Institute for Nuclear Science and Technology*

Received 6 September 2019; accepted 17 October 2019

## **Abstract:**

This study aims at the development of a cryogenic vacuum extraction method for extracting water in apple following the determination of stable isotope composition of hydrogen ( $\delta^2\text{H}$ ) and oxygen ( $\delta^{18}\text{O}$ ) of water in apple from the United State and New Zealand using a laser LWIA - 24D - Los Gatos spectrometer for tracing the geographical origin of products. Results of extracting - weighing and checking t-test at the significance level  $\alpha=5\%$  and  $p<0.05$  showed that the extraction method functioned stably, the amount of water collected ensured no fractionation of deuterium and oxygen-18, there are no statistical difference between the mean values of water amount collected from different extraction batches of the same sample. The standard deviation among extraction batches less than or equal to 0.03 (g). The analytical results on laser spectroscopy showed that the stability and reliability met the manufacturers' criteria for the analysis of isotopic composition  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  with the standard deviation of all samples be less than 0.3% and standard errors less than 0.3%. The results of the stable isotope analysis of water in apple samples from the US and New Zealand showed the difference in the composition of hydrogen and oxygen in apple's water so that it is believed that there is a basis to support the assessment of the authenticity of the products.

**Keywords:** apple, geographical origin, isotopic composition  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ , laser spectrometer.

**Classification number:** 2.4

## **Phân tích mẫu**

Phân tích thành phần đồng vị bền  $\delta^2\text{H}$  và  $\delta^{18}\text{O}$  được thực hiện trên thiết bị phổ kế hấp thụ laser LWIA - 24D. 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.

## **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 số khối của đồng vị nặng của nguyên tố E (H hoặc O),  $R_{\text{mẫu}}$  là tỷ số của đồng vị nặng so với đồng vị nhẹ ( $^2\text{H}/^1\text{H}$  hoặc  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) trong mẫu đo,  $R_{\text{chuẩn}}$  là tỷ số của đồng vị nặng với đồng vị nhẹ ( $^2\text{H}/^1\text{H}$  hoặc  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) trong mẫu chuẩn V-SMOW (Standard Mean Ocean Water - SMOW là mẫu chuẩn do IAEA cung cấp).

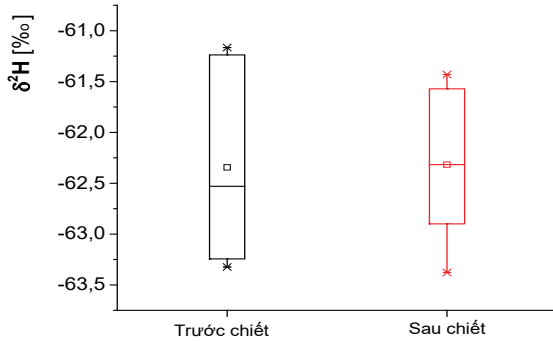
## **Kết quả và thảo luận**

### **Đánh giá phương pháp chiết chân không - đông lạnh ảnh hưởng đến thành phần đồng vị của mẫu được chiết**

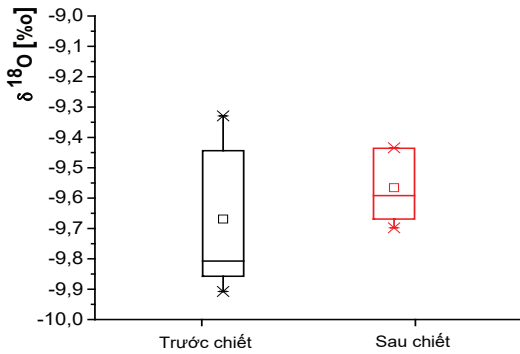
Để thực hiện đánh giá này, nhóm nghiên cứu đã thực hiện phân tích mẫu nước máy tại phòng thí nghiệm và so sánh giá trị  $\delta^2\text{H}$  và  $\delta^{18}\text{O}$  của nước máy tại phòng thí nghiệm trước và sau quá trình chiết chân không đông lạnh. Mẫu trước khi chiết và mẫu sau khi chiết được thực hiện phân tích thành phần đồng vị  $\delta^2\text{H}$  và  $\delta^{18}\text{O}$  trên hệ phổ kế laser 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 1, hình 2). 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 1, bảng 2).



Hình 1. So sánh giá trị  $\delta^2\text{H}$  trước và sau quá trình chiết mẫu chân không - đông lạnh.



Hình 2. So sánh giá trị  $\delta^{18}\text{O}$  trước và sau quá trình chiết mẫu chân không - đông lạnh.

Bảng 1. Mô tả thống kê giá trị  $\delta^2\text{H}$  của nước máy tại phòng thí nghiệm trước và sau quá trình chiết mẫu chân không - đông lạnh.

Phạm vi phân tán	Trước chiết $\delta^2\text{H}$	Sau chiết $\delta^2\text{H}$
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 2. Mô tả thống kê giá trị  $\delta^{18}\text{O}$  của nước máy tại phòng thí nghiệm trước và sau quá trình chiết mẫu chân không - đông lạnh.

Phạm vi phân tán	Trước chiết $\delta^{18}\text{O}$	Sau chiết $\delta^{18}\text{O}$
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.

**Khảo sát, đánh giá khả năng tách nước từ quả táo của phương pháp chiết chân không - đông lạnh**

Dựa theo hướng dẫn của IAEA [10], 15 mẫu táo tươi được tiến hành theo đúng quy trình chiết chân không - đông lạnh để tính lượng nước thu được khi chiết 2 (g) mẫu táo 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 3).

Bảng 3. Kết quả đánh giá lượng nước thu được và ổn định của phương pháp chiết.

Loại táo	$m_{1\text{nước}}$ (g)	$m_{2\text{nước}}$ (g)	$m_{3\text{nước}}$ (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
<b><math>m_{\text{trung bình}}</math> (g)</b>	<b>1,34</b>	<b>1,33</b>	<b>1,34</b>
<b>Độ lệch chuẩn</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>
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
<b>m<sub>trung bình</sub> (g)</b>	<b>1,21</b>	<b>1,22</b>	<b>1,21</b>
<b>Độ lệch chuẩn</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>
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
<b>m<sub>trung bình</sub> (g)</b>	<b>1,46</b>	<b>1,46</b>	<b>1,45</b>
<b>Độ lệch chuẩn</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>

**Nghiên cứu độ chính xác của phép phân tích thực hiện trên phổ kế laser**

Theo TCVN 6910 1-6:2002 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 [11]. Do đó, để xác định độ chính xác của phép đo, nhóm nghiên cứu đã thực hiện phép đo lặp lại với các chuẩn (STD 2C, STD 3C, STD 4C) và mẫu thí nghiệm đã được xác nhận giá trị thành phần đồng vị tại phòng thí nghiệm thủy văn đồng vị ở Viên (Áo). Mỗi mẫu đo được lặp lại 6 lần để tính toán độ chụm được mô tả bằng độ lệch chuẩn và độ đúng được 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. Kết quả đạt được (bảng 4, bảng 5) cho thấy, độ lệch chuẩn đều nhỏ hơn 0,3% đối với phép đo δ<sup>2</sup>H và nhỏ hơn 0,1% đối với phép đo δ<sup>18</sup>O. Độ chệch bias đối với các phép đo đều rất nhỏ, đạt giá trị xung quanh ±1%.

**Bảng 4. Kết quả thực hiện kiểm tra độ chính xác của phép đo δ<sup>2</sup>H.**

Tên mẫu	STD 2C	STD 3C	STD 4C	Mẫu sông Hồng	Mẫu Cát Bà	
	δ <sup>2</sup> H <sub>vsmow</sub> %	δ <sup>2</sup> H <sub>vsmow</sub> %	δ <sup>2</sup> H <sub>vsmow</sub> %	δ <sup>2</sup> H <sub>vsmow</sub> %	δ <sup>2</sup> H <sub>vsmow</sub> %	
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 <sub>IAEA validated</sub>	-14,84 <sub>IAEA validated</sub>	
Độ chệch bias %	-0,16	0,17	0,08	0,11	-0,12	

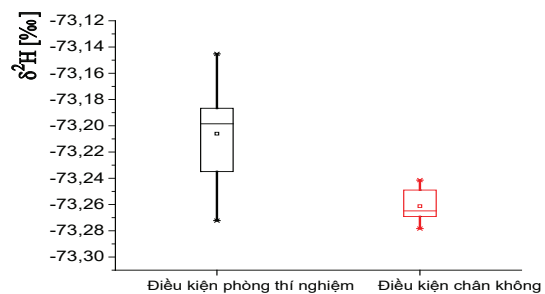
**Bảng 5. Kết quả thực hiện kiểm tra độ chính xác của phép đo δ<sup>18</sup>O.**

Tên mẫu	STD 2C	STD 3C	STD 4C	Mẫu sông Hồng	Mẫu Cát Bà	
	δ <sup>18</sup> O <sub>vsmow</sub> %	δ <sup>18</sup> O <sub>vsmow</sub> %	δ <sup>18</sup> O <sub>vsmow</sub> %	δ <sup>18</sup> O <sub>vsmow</sub> %	δ <sup>18</sup> O <sub>vsmow</sub> %	
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 <sub>IAEA validated</sub>	-2,22 <sub>IAEA validated</sub>	
Độ chệch bias %	0,06	-0,22	0,13	-1,32	-0,94	

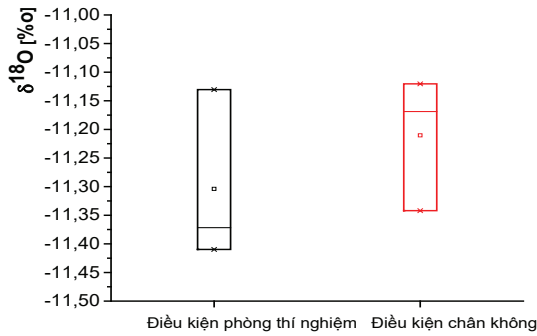
Các giá trị gốc của mẫu thực hiện kiểm tra độ chính xác đều đã được chứng nhận bởi nhà cung cấp Los Gatos và IAEA với sai số tính theo độ lệch chuẩn ±0,5‰ với δ<sup>2</sup>H và ±0,15‰ với δ<sup>18</sup>O. Kết quả trình bày ở bảng 4 và bảng 5 cho thấy, độ lệch chuẩn đạt được lớn nhất ±0,13‰ đối với phép đo giá trị δ<sup>2</sup>H và ±0,09 đối với δ<sup>18</sup>O. Từ các kết quả kiểm tra độ lệch chuẩn và độ chệch bias, chúng ta có thể khẳng định độ chính xác 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.

**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 với nhiệt độ dao động trong khoảng 21 đến 23°C, độ ẩm khoảng 60% và 5 mẫu táo được chuẩn bị trong buồng sạch hút chân không. Các mẫu táo được chuẩn bị từ cùng 1 quả táo được mua từ cửa hàng, được chiết nước và giá trị đồng vị δ<sup>2</sup>H và δ<sup>18</sup>O. Kết quả đo được tính toán và kiểm định t-test với mức ý nghĩa α=5%, p<0,05 và trình bày ở hình 3, hình 4 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 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.



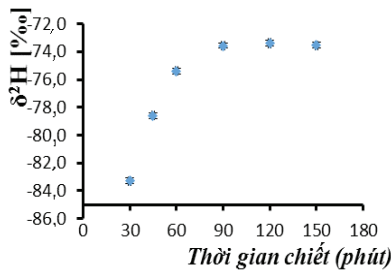
**Hình 3. So sánh giá trị thành phần đồng vị δ<sup>2</sup>H của mẫu nước chiết trong hai điều kiện môi trường chuẩn bị mẫu khác nhau.**



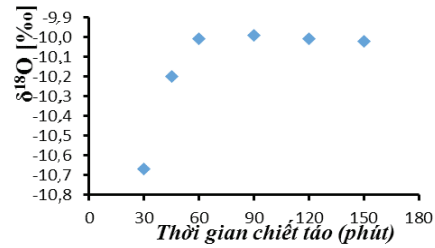
Hình 4. So sánh giá trị tỷ số đồng vị  $\delta^{18}\text{O}$  của mẫu nước chiết trong hai điều kiện môi trường chuẩn bị mẫu khác nhau.

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

Để thực hiện kiểm tra này, nhóm nghiên cứu đã 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 [9, 12, 13] 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 bên 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 5 và hình 6). Do đó, dựa trên kết quả thực nghiệm và tài liệu hướng dẫn của IAEA, nhóm nghiên cứu lựa chọn thời gian chiết mẫu nước từ quả táo cho nghiên cứu là 2 giờ cho cả hai loại đồng vị Hydro và Oxy.



Hình 5. Kết quả giá trị tỷ số đồng vị  $\delta^2\text{H}$  trong mẫu táo chiết chân không - đông lạnh theo thời gian.



Hình 6. Kết quả giá trị tỷ số đồng vị  $\delta^{18}\text{O}$  trong mẫu táo chiết chân không - đông lạnh theo thời gian.

**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 nghiên cứu này, mỗi mẫu được thực hiện chiết và phân tích 6 lần. Các kết quả được trình bày trong bảng 6 và bảng 7. 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 phép phân tích thành phần đồng vị  $\delta^{18}\text{O}$  trong các mẫu đều nhỏ hơn 0,1‰ với sai số chuẩn nhỏ hơn 0,1‰. 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 phổ kế lazer đạt yêu cầu theo các tiêu chuẩn IAEA và phù hợp với các nghiên cứu đã công bố trên thế giới [14].

Bảng 6. 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	
	$\delta^2\text{H}_{\text{vsmow}}$ ‰	$\delta^2\text{H}_{\text{vsmow}}$ ‰	$\delta^2\text{H}_{\text{vsmow}}$ ‰	$\delta^2\text{H}_{\text{vsmow}}$ ‰	
1	-113,58	-97,65	-73,38	-54,52	
	-113,60	-97,42	-73,37	-54,60	
Số lần phân tích	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 7. 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	
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{ovsmow}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{ovsmow}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{ovsmow}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{ovsmow}}$ ‰	
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 và Newzland 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.

### 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 xác thực nguồn gốc địa lý của sản phẩm táo nhập khẩu, nhóm nghiên cứu đã xây dựng được phương pháp xử lý chiết chân không - đông lạnh trong 2 giờ, phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm để chiết nước từ quả táo tươi cho phân tích thành phần đồng vị  $\delta^2\text{H}$  và  $\delta^{18}\text{O}$  sử dụng hệ phổ kế hấp thụ lazer LWIA - 24D. Kết quả phân tích thành phần đồng vị bền của nguyên tố Hydro, Oxy trên hệ phổ kế hấp thụ lazer LWIA - 24D cho thấy, phương pháp chiết ổn định, nước chiết thu được không bị phân tách đồng vị, đảm bảo cho phân tích tỷ số đồng vị bền.

Kết quả phân tích trên hệ phổ kế lazer cho thấy, độ lệch chuẩn đạt được lớn nhất là  $\pm 0,13\%$  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 kết quả phân tích  $\delta^2\text{H}$  và  $\delta^{18}\text{O}$  của nước trong các mẫu táo từ các vùng địa lý khác nhau như từ Mỹ, từ Newzland cho thấy có sự khác nhau rõ rệt về giá trị thành phần đồng vị. Đây là cơ sở khoa học để hỗ trợ các nhà quản lý thị trường xác thực nguồn gốc địa lý các sản phẩm táo nhập khẩu dựa trên thành phần đồng vị bền trong nước táo.

### 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 này được thực hiện từ sự hỗ trợ của đề tài thuộc Bộ Khoa học và Công nghệ. Nghiên cứu sinh được hỗ trợ bởi chương trình học bổng đào tạo tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Kahmen, E. Schefuß, D. Sachse (2013), "Leaf water deuterium enrichment shapes leaf wax n-alkane  $\delta\text{D}$  values of angiosperm plants I: Experimental evidence and mechanistic insight", *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, **111**, pp.39-49.
- [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] S. Kelly, S. Heaton, J. Hoogewerff (2005), "Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis", *Trends in Food Science & Technology.*, **16(12)**, pp.555-567.
- [6] P.R. Ashurst, M.J. Dennis (1996), *Food Authentication*, Blackie Academic & Professional, Doi.org/10.1002/food.19970410121.
- [7] A. Rossmann (2001), "Determination of stable isotope ratios in food analysis", *Food Reviews International*, **17(3)**, pp.347-381.
- [8] 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**, pp.1031-1044.
- [9] N. Orłowski, 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**, pp.179-193.
- [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] Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6910 1-6:2002, Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo.
- [12] L. Araguás-Araguás, K. Rozanski, R. Gonfiantini, D. Louvat (1995), "Isotope effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analyses", *Journal of Hydrology*, **168**, pp.159-171.
- [13] A.G. West, S.J. Patricson, and J.R. Ehleringer (2006), "Water extraxtion times for plant and soil materials used in stable isotope analysis", *Rapid Commun. Mass sp.*, **20**, pp.1317-1321.
- [14] D. Penna, B. Stenni, M. Sanda, S. Wrede, T.A. Bogaard, A. Gobbi, M. Borga, B.M.C. Fischer, M. Bonazza, and Z. Charova (2010), "One the reproducibility and repeatability of lazer absorption spectroscopy measurements for  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  isotopic analysis", *Hydro. Earth Syst. Sci.*, **14**, pp.1551-1566.