

**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI CÁC DẠNG ASEN VÔ CƠ VÀ HỮU
CƠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ SỬ DỤNG KỸ
THUẬT HIĐRUA HÓA (HVG- AAS) KẾT HỢP VỚI THUẬT TOÁN HỒI QUI
ĐA BIẾN**

**I. KHẢO SÁT TÍNH CỘNG TÍNH VÀ XÂY DỰNG MÔ HÌNH HỒI QUI ĐA
BIẾN TUYẾN TÍNH**

Đến tòa soạn 5 - 12 - 2013

Tạ Thị Thảo, Nguyễn Thị Thu Hằng,

Khoa Hoá Học - Trường ĐHKHTN – ĐHQG Hà Nội.

Phạm Hồng Chuyên

Khoa KHCN – Trường ĐH Công Nghệ Giao thông Vận tải

SUMMARY

SPECIATION AND SIMULTANEOUS DETERMINATION OF ARSENIC (III),
ARSENIC (V), MONOMETHYLARSONATE AND DIMETHYLARSINATE BY
HYDRIDE VAPOR GENERATION- ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY
USING MULTIVARIATE REGRESSION ANALYSIS

**I. INVESTIGATION OF COLINEARITY AND SETTING UP MULTIVARIATE
CALIBRATION**

Speciation in analytical chemistry have a difficulty in separating each specie to determinate them, by using multivariate regression analysis we can simultaneous determinate them without separating. In this study, investigation linear and setup multivariate calibration were base on results in study conditions for the reduction of arsenic species. The results measuring absorption of eight blank solutions in every acide media HCl 6M, 1M and tetric/tactrate buffer (pH 2, 3, 4) were used to calculate LOD (limit of detection) and LOQ (limit of quantitation) values, with As(III) the LOD is 0,1ppb and the LOQ is 0,34ppb; for As(V) 0,6ppb- 2ppb, for MMA 0,15ppb-0,5ppb, for DMA 0,1ppb-0,34ppb. In experiments investigation linearing indicated that each species arsenic have investigated highly with each other, the linear range for As(III) 0,2-10ppb, As(V) 1-40ppb, MMA 0,5-15ppb, DMA 0,5-30ppb. In another experiment,

the absorptions of 40 solutions contained four species arsenic in linear range were measured at five acidic media and used to calculating coefficients of multivariate calibration by inverse least squares (ILS) method and principal component regression (PCR) method. With PCR, two initial principal component (PC) contains 99,8% variance, are chosen to change origin data and built multivariate regression model. All functions were programmed and run by Matlab software.

1. MỞ ĐẦU

Asen và các hợp chất của Asen là những chất có độc tính cao, tuy nhiên độc tính của chúng rất khác nhau tùy theo dạng tồn tại. Việc phân tích xác định hàm lượng của từng dạng hợp chất có ý nghĩa rất quan trọng không chỉ trong việc đánh giá độc tính sinh học mà còn giúp cho việc nghiên cứu chuyển hóa các dạng của chúng với các quá trình sinh, địa, hóa và môi trường. Phương pháp phân tích dạng phổ biến hiện nay là dùng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) để tách các dạng ra khỏi nhau và để tăng độ nhạy, có thể ghép nối với các detector khối phổ plasma cao tần cảm ứng (ICP – MS), hấp thụ nguyên tử (HPLC – AAS) [1,2,3,4]. Trong điều kiện của Việt Nam hiện nay, các phòng thí nghiệm khó có thể trang bị được các loại thiết bị ghép nối này, việc gửi mẫu đi phân tích ở nước ngoài gặp khó khăn về bảo quản mẫu và chi phí phân tích quá cao. Với việc vận dụng toán, thống kê vào hóa học phân tích (Chemometrics), có thể xác định đồng thời các dạng hợp chất có hóa trị khác nhau mà không cần tách loại nếu sử dụng mô hình toán thống kê để xử lý ma trận tín hiệu đo [2,5]. Khi đó các dạng vô cơ

và hữu cơ của asen bị hidrua hóa thành asin trong các môi trường khác nhau với tốc độ khử khác nhau, sau đó dùng thuật toán hồi qui đa biến để xử lý tín hiệu phổ hấp thụ nguyên tử của asin sau khi nguyên tử hóa.

Trong bài báo trước [6], chúng tôi đã trình bày kết quả nghiên cứu hiệu suất khử 4 dạng As (As(III) vô cơ, As(V) vô cơ, DMA(V) và MMA(V)) bằng NaBH_4 trong 5 môi trường phản ứng khác nhau là HCl 6M, HCl 1M, môi trường đệm tartaric – tartrat nồng độ 1M có pH = 2, 3, 4 làm cơ sở cho phép xác định đồng thời theo các kỹ thuật có sử dụng phép bình phương tối thiểu nghịch đảo. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày tiếp kết quả khảo sát tính cộng tính của các dạng asen và xây dựng các phương trình hồi qui đa biến tuyến tính sử dụng thuật toán ILS (bình phương tối thiểu) và PCR (phân tích cấu tử chính) [2,6].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các loại hoá chất được sử dụng là loại tinh khiết phân tích (P.A) và các dung dịch được pha chế bằng nước cất 2 lần đã đề ion.

Các dung dịch chuẩn gốc có nồng độ 1000ppm được pha từ hóa chất tinh khiết đặt mua của hãng Merck (Đức) và được bảo quản trong tủ lạnh ở 4⁰C.

Các dung dịch đệm tactric – tactrat 1M có pH = 2, 3, 4: pha chế từ axit tactric và muối kali natri tactrat và hiệu chỉnh bằng máy đo pH. Các dung dịch chuẩn các dạng arsen dùng để khảo sát khoảng tuyến tính được pha từ các dung dịch chuẩn gốc. Phổ hấp thụ nguyên tử của As được xác định bằng máy Shimadzu AAS 6800 của Nhật Bản cùng bộ Hidrua hóa HG-1.

2.2. Cơ sở lý thuyết của phương pháp xác định đồng thời các dạng arsen

Tín hiệu phân tích dưới dạng độ hấp thụ của nguyên tử arsen thu được từ quá trình hidrua hóa các dung dịch chứa tất cả các dạng As ở các môi trường phản ứng khác nhau (ma trận tín hiệu phân tích Y) có mối quan hệ tuyến tính với nồng độ các dạng As cùng tồn tại trong một dung dịch (ma trận nồng độ X) theo phương trình: $Y = kX + C$. Trong đó, k là ma trận hệ số hồi qui của phương trình, C là ma trận sai

số của mô hình. Để xác định nồng độ các dạng As trong cùng một dung dịch, trước hết cần xây dựng được phương trình hồi qui trên. Từ ma trận X và ma trận Y tương ứng, có thể dùng các thuật toán như ILS hoặc PCR để xác định các hệ số k, từ đó khi đã có tín hiệu phân tích của một mẫu nào đó ta có thể tính được nồng độ các dạng As trong dung dịch đó dựa vào phương trình hồi qui đã xây dựng được.

2.3. Cách tiến hành

Pha các dung dịch chuẩn chứa các dạng As (As(III), As(V), DMA, MMA) có nồng độ khác nhau, đo tín hiệu các dung dịch này ở các điều kiện khử và nguyên tử hóa như bảng 1 ở 5 môi trường phản ứng là HCl 6M, HCl 1M, môi trường đệm tactric/tactrat 1M có pH = 2, 3, 4. Nhập số liệu ma trận nồng độ các chất và ma trận tín hiệu đo vào phần mềm Matlab, chạy chương trình tính toán ma trận hệ số hồi qui trên phần mềm và sử dụng ma trận này để tìm nồng độ các dạng trong mẫu [2].

Bảng 1. Các điều kiện đo phổ AAS của As

Vạch phổ	193,7 nm	Tốc độ dòng NaBH ₄ và HCl	2 ml/phút
Nồng độ NaBH ₄	1%	Tốc độ bơm mẫu	6 ml/phút
Tốc độ bơm nhu động	50 vòng/phút	Lưu lượng khí đốt	1,8 lít/phút
Chiều cao Buner	16mm	Cường độ dòng đèn HCL	7mA

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khoảng tuyến tính xác định các dạng As riêng rẽ

Ở nghiên cứu trước [6], chúng tôi thấy

hiệu suất khử các dạng As(III) hay As(V) ổn định nhất và tốt nhất là môi trường HCl 6M, đối với các dạng DMA và MMA ở môi trường pH=2 là tốt nhất.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đưa ra kết quả xây dựng đường chuẩn xác định từng dạng As ở các môi trường HCl 6M và đệm tetric/tactrat có pH=2, để chọn khoảng tuyến tính xây dựng ma trận nồng độ xác định đồng thời các dạng arsen. Các kết quả khảo sát và tính toán được trình bày trong bảng 2.

Như vậy, với cả 4 dạng As ở các vùng

nồng độ nhất định có tương quan tuyến tính cao giữa tín hiệu đo và nồng độ các dạng, thể hiện các hệ số tương quan $R \approx 1$. Do tín hiệu của các dạng ở các môi trường phản ứng khác cũng có tương quan tuyến tính tương tự nên chúng tôi sử dụng kết quả trên để xây dựng ma trận nồng độ, từ đó xây dựng mô hình hồi qui.

Bảng 2. Khoảng tuyến tính và đường chuẩn xác định riêng các dạng As

Môi trường	Hợp chất	Khoảng tuyến tính	Phương trình hồi qui đầy đủ (C_{As} : ppb)	Giá trị hệ số tương quan R
HCl 6M	As(III)	0,2 – 10ppb	$A = (0,00153 \pm 0,00116) + (0,0319 \pm 0,00023)C_{As(III)}$	R = 0,9994
	As(V)	1 – 40ppb	$A = (-0,0005 \pm 0,0001) + (0,00834 \pm 0,00006)C_{As(V)}$	R = 0,9995
Tetric/Tactrat pH=2	DMA	0,5 – 30ppb	$A = (-0,00269 \pm 0,00064) + (0,0108 \pm 0,00004)C_{DMA}$	R = 0,9997
	MMA	0,5 – 15ppb	$A = (-0,0004 \pm 0,0005) + (0,0240 \pm 0,00007)C_{MMA}$	R = 0,9999

3.2. Kiểm tra tính cộng tính của các dạng arsen khi xác định đồng thời

Tiến hành pha các dung dịch chứa các dạng arsen riêng rẽ, sau đó thêm lần lượt các dạng arsen khác sao cho tổng nồng độ nằm trong khoảng tuyến tính của các

dạng đó. Các thí nghiệm kiểm tra tính cộng tính được này được đo phổ AAS ở môi trường phản ứng hidrua hóa HCl 6M, ở các môi trường khác các dạng cũng có tính cộng tính tương tự, kết quả thể hiện qua bảng 3.

Bảng 3. Kết quả kiểm tra độ cộng tính của các dạng As

Hợp chất chính	Thành phần thêm	Đường biểu diễn mối quan hệ $A - C_{As}$	Hệ số tương quan
As(III)	Không thêm	$A = 0,0015 + 0,0319C_{As(III)}$	0,9994
	4ppb As(V)	$A = 0,0344 + 0,0319C_{As(III)}$	0,9992
	2ppb As(V), 1ppb DMA và MMA	$A = 0,0544 + 0,0318C_{As(III)}$	0,9996
As(V)	Không thêm	$A = -0,0005 + 0,00834C_{As(V)}$	0,9995
	1ppb As(III)	$A = 0,0315 + 0,00835C_{As(V)}$	0,9992
	1ppb As(III), DMA và MMA	$A = 0,0665 + 0,00832C_{As(V)}$	0,9991
DMA	Không thêm	$A = -0,0027 + 0,0108C_{DMA}$	0,9997
	1ppb As(V)	$A = 0,0306 + 0,0107C_{DMA}$	0,9996
	2ppb As(V), 1ppb As(III) và MMA	$A = 0,0716 + 0,0107C_{DMA}$	0,9996
MMA	Không thêm	$A = -0,0004 + 0,0240C_{MMA}$	0,9999
	1ppb As(III)	$A = 0,0306 + 0,0243C_{MMA}$	0,9993
	5ppb As(V), 1ppb DMA và As(III)	$A = 0,0851 + 0,0237C_{MMA}$	0,9995

Các phương trình xây dựng được cho thấy có mối quan hệ rất tuyến tính giữa tín hiệu đo A và nồng độ từng dạng As (có $R \cong 1$), các hệ số góc của mỗi nhóm đường biểu diễn mối quan hệ của mỗi dạng có giá trị sai lệch không đáng kể, có thể coi là song song với nhau. Như vậy, hệ đo này đã thỏa mãn yêu cầu cộng tính.

3.3. Xây dựng mô hình hồi qui đa biến tuyến tính

Với các kết quả khảo sát trên, chúng tôi tiến hành thiết lập ma trận nồng độ 5 cột 40 hàng có chứa cả 4 dạng asen, mỗi dạng có nồng độ biến đổi từ 0,5ppb đến 12ppb (thông số này có thể thay đổi sao cho không vượt quá xa khoảng tuyến tính), các kết quả trình bày ở dạng ma

trận được chuyển vào phần mềm Matlab theo 2 phương pháp lựa chọn là ILS và

PCR. Kết quả tính hệ số hồi qui theo hai mô hình thể hiện qua bảng 4.

Bảng 4. Ma trận hệ số hồi qui của mô hình

Môi trường	Phương pháp ILS				Phương pháp PCR			
	As(III)	As(V)	DMA	MMA	As(III)	As(V)	DMA	MMA
HCl 6M	43,1760	94,8460	-7,7169	-46,6880	2,0021	5,9652	3,4076	2,0147
HCl 1M	-41,6330	-108,8700	-28,0360	106,6600	2,3598	7,0310	4,0164	2,3746
Đệm pH=2	-1,3006	40,4890	5,1507	-14,0230	2,5166	7,4981	4,2832	2,5324
Đệm pH=3	0,8911	14,7460	1,6825	-7,1677	1,7609	5,2464	2,9970	1,7719
Đệm pH=4	29,8970	-0,3355	88,6550	-79,5170	1,1304	3,3680	1,9240	1,1375

Kết quả tính các PC và phương sai của từng PC theo phương pháp PCR được dẫn ra ở bảng 5 và 6.

Bảng 5. Hệ số của các PC tính theo hàm SVD

Thành phần	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
HCl 6M	-0,4445	0,7282	-0,0551	0,4976	0,1468
HCl 1M	-0,5239	0,2576	-0,0115	-0,7728	-0,2487
pH = 2	-0,5587	-0,4515	0,5819	0,2967	-0,2394
pH = 3	-0,3909	-0,3996	-0,8070	0,1709	-0,0840
pH = 4	-0,2510	-0,1998	0,0832	-0,1948	0,9232

Bảng 6. Phương sai của các PC

STT PC	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Giá trị phương sai	13,0337	0,1388	0,0132	0,0088	13,0337
% phương sai	98,7790	1,0516	0,0998	0,0667	0,0028

Từ các số liệu tính toán % phương sai các PC, chúng tôi nhận thấy, với hai PC đầu, ma trận hàm mục tiêu A trong không

gian mới đó chiếm 99,8% phương sai tập số liệu gốc, tức là chiếm 99,8% thông tin từ tập dữ liệu ban đầu. % đóng góp vào

PC1 của tín hiệu đo tại 5 thời điểm xấp xỉ nhau cho thấy vai trò của giá trị đo tại các thời điểm này như nhau trong không gian mới. Ba PC sau chiếm lượng rất nhỏ các thông tin của hàm mục tiêu, có thể bỏ qua trong quá trình xây dựng không gian mới biểu diễn tập số liệu. Về mặt lý thuyết, các PC sau chứa ít thông tin của tập số liệu gốc, đồng thời các PC này sẽ chứa sai số ngẫu nhiên trong quá trình đo của tập số liệu, nếu chọn cả các PC này để đưa vào quá trình tính toán sẽ không loại trừ được sai số trên. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn 2 PC đầu (chiếm 99,8% phương sai) để chuyển hóa tập số liệu gốc và xây dựng mô hình hồi qui trong không gian mới với hai PC này.

Để đánh giá phương pháp nào cho kết quả tốt hơn và áp dụng để phân tích mẫu thực tế, chúng tôi sẽ trình bày trong nội dung của bài báo khác.

3.4. Giới hạn định lượng LOD và giới hạn phát hiện LOQ trong xác định đồng thời

Để đánh giá giá trị sử dụng của phương

pháp hồi qui đa biến tuyến tính, chúng tôi tiến hành xác định các giá trị LOD và LOQ. Các bước tiến hành như sau: pha 8 mẫu trắng tương ứng với 4 dạng asen, mỗi dạng có 2 mẫu trắng. Kết quả đo là bảng ma trận độ hấp thụ nguyên tử (Abs) 5 cột 8 hàng (5x8) được nhập vào phần mềm matlab, công thức tính LOD, LOQ theo phương pháp đa biến như sau:

$$LOD = \frac{3 \| \varepsilon \|}{\| bk \|} ; \quad LOQ = \frac{10 \| \varepsilon \|}{\| bk \|}$$

Trong đó $\| \varepsilon \|$ là kí hiệu ma trận, bk ma trận của hệ số hồi quy tương ứng với cấu tử phân tích, nó được xác định thông qua phương pháp hồi quy đa biến như ở mục 3.3; còn ε là tín hiệu mẫu trắng của thiết bị phân tích. Câu lệnh chạy trong phần mềm matlab như sau: $LOD = 3 * \text{norm}(Z) / \text{norm}(M)$; $LOQ = 10 * \text{norm}(Z) / \text{norm}(M)$, với Z là ma trận phổ hấp thụ nguyên tử của asen trong các mẫu trắng, M là ma trận hệ số hồi qui tính theo phương pháp ILS hoặc PCR như ở mục 3.3. Kết quả tính toán thể hiện qua bảng 7.

Bảng 7. Kết quả tính LOD và LOQ theo các phương pháp hồi qui đa biến

Môi trường	Theo phương pháp PCR								Theo phương pháp ILS							
	As(III)		As(V)		DMA		MMA		As(III)		As(V)		DMA		MMA	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
6M	0,04	0,15	0,20	0,60	0,15	0,50	0,06	0,30	0,03	0,17	0,23	0,51	0,10	0,18	0,08	0,25
1M	0,04	0,15	0,20	0,60	0,05	0,15	0,04	0,12	0,04	0,18	0,18	0,58	0,03	0,21	0,02	0,07
pH=2	0,06	0,20	0,31	1,00	0,04	0,12	0,07	0,22	0,08	0,26	0,41	0,77	0,07	0,17	0,07	0,24
pH=3	0,05	0,17	0,30	1,00	0,03	0,11	0,07	0,22	0,07	0,11	0,27	0,91	0,05	0,08	0,09	0,22
pH=4	0,10	0,34	0,60	2,00	0,06	0,20	0,10	0,34	0,06	0,03	0,40	2,03	0,09	0,21	0,11	0,31

So sánh kết quả tính theo hai phương pháp, chúng tôi thấy kết quả tính LOD, LOQ sử dụng thuật toán PCR cho kết quả cao hơn khi sử dụng thuật toán ILS, vì vậy chúng tôi chọn các giá trị cao nhất trong bảng 7 làm giới hạn định lượng và giới hạn phát hiện các dạng asen dùng phương pháp hồi qui đa biến, trên cơ sở đánh giá khả năng áp dụng mô hình vào phân tích mẫu thực tế, nếu các mẫu thực tế mà có hàm lượng asen nằm dưới khoảng này thì không sử dụng mô hình để xác định đồng thời các dạng asen được.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã xác định được khoảng tuyến tính, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng cho phép xác định riêng rẽ từng dạng As trên bằng phương pháp HVG – AAS và có kết luận về các đại lượng này cho phương pháp xác định đồng thời các dạng As: khoảng tuyến tính của As(III) từ 0,2 – 10ppb, LOD = 0,1ppb, LOQ = 0,34ppb; As(V) tuyến tính trong khoảng 1 – 40ppb, LOD = 0,6ppb, LOQ = 2ppb; DMA tuyến tính trong khoảng nồng độ 0,5 – 30ppb, LOD = 0,15ppb, LOQ = 0,5ppb; MMA có khoảng tuyến tính từ 0,5 – 15ppb, LOD = 0,1ppb, LOQ = 0,34ppb. Khả năng cộng tính trong tín hiệu đo trên toàn vùng tuyến tính của các dạng này đều cao, hoàn toàn thỏa mãn điều kiện của phương pháp hồi qui đa biến tuyến tính xác định đồng thời các cấu tử trong dung dịch.

Nghiên cứu cũng xây dựng được ma trận nồng độ từ đó thiết lập phương trình hồi qui đa biến sử dụng kỹ thuật phổ riêng phần và áp dụng phần mềm Matlab để tính toán ma trận hệ số hồi qui dựa trên thuật toán ILS và PCR.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Phương Thanh. *Xác định một số dạng As trong mẫu sinh học, thực phẩm và môi trường bằng kỹ thuật HPLC – HG – AAS*. Luận văn Thạc sĩ. Đại học KHTN – ĐHQG Hà Nội (2008)
2. R. Torralba, M. Bonilla, L. V. Perez - Arribas, A. Palacios and C. Chmara. Speciation and simultaneous determination of arsenic(III), arsenic(V), monomethylarsonate and dimethylarsinate by atomic absorption using inverse least squares multivariate calibration. *Spectrochimica Acta*, Vol. 498 893-899, (1994),
3. A.J. Bednar, J.R. Garbarino, M.R. Burkhardt, J.F. Ranville, T.R. Wildeman. Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis, *Water Research*, Vol.38, 355–364. (2004)
4. M. Morita, J. S. Edmonds. Determination of Arsenic species in Environmental and Biological samples, *Pure and Applied Chemistry*, Vol.64(4), 575 – 590. (1992)
5. R. Cornelis, H. Crews, J. Caruso and K. Heumann. *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and*

Methodology. John Wiley & Sons Ltd
ISBN: 0-471-49214-0 (2003)

6. Nguyễn Thị Thu Hằng, Tạ Thị Thảo, Phạm Hồng Chuyên, Chu Xuân Anh. Nghiên cứu xác định đồng thời các dạng asen 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 qui đa biến. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*- Tập 15, số 4 – trang 230-236, 2010.

7. Nguyễn Thị Thu Hằng. *Nghiên cứu các điều kiện xác định các dạng Asen bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử*. Luận văn Thạc sĩ. Đại học KHTN – ĐHQG Hà Nội (2008).

NGHIÊN CỨU MỘT SỐ YẾU TỐ....(tiếp theo tr.45)

4. Lei Xu, Ruixia Yuan, Yaoguang Guo, Dongxue Xiao, Yuan Cao, Zhaohui Wang, Liu. Sulfate radical-induced degradation of 2,4,6-trichlorophenol: A denovo formation of chlorinated compounds. *Chemical Engineering Journal* 217, pp 169-173 (2012).

5. M Farrokhi1, A RMesdaghinia, A Ryazdanbakhsh, Snasser. Characteristics of Fenton's Oxidation of 2,4,6 Trichlorophenol. *Iranian J Env Health Sci Eng*, Vol.1, No.1, pp 13-19 (2004).

6. Valerie J. Brown. Environmental Health Perspectives. Fe-TAML: Catalyst for Cleanup, V114, No11, (2006)

7. Y.R.Wang, W.Chu. Photo-assisted degradation of 2,4,5-trichlorophenol by Electro-Fe(II)/Oxone process using a sacrificial iron anode: Performance optimization and reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal* 215-216, pp 643-650 (2012).

8. Nguyễn Bá Trinh. *Chuyển hóa các chất hữu cơ độc trong môi trường* (2004)