

Phân tích, đánh giá hàm lượng một số kim loại trong thịt cá diêu hồng (*oreochromis. spp*) nuôi ở khu vực phường Bắc Nghĩa, thành phố Đồng Hới, tỉnh Quảng Bình

Analysis, and evaluation of the metal contents in red tilapia (oreochromis. spp) cultured at Bac Nghia ward, Dong Hoi city, Quang Binh province

Nguyễn Mậu Thành¹

Tóm tắt Phương pháp quang phổ hấp thụ ngọn lửa (*flame atomic absorption spectrometry (F-AAS)*) được áp dụng để xác định hàm lượng cadimi, đồng, chì và mangan trong thịt cá diêu hồng nuôi ở khu vực phường Bắc Nghĩa, thành phố Đồng Hới, tỉnh Quảng Bình. Phương pháp này cho độ lặp lại cao với $RSD < 3,25\%$, độ thu hồi $91,75 \div 103,37\%$, giới hạn phát hiện thấp. Kết quả này cho thấy hàm lượng của đồng, chì, mangan và cadimi trong thịt cá diêu hồng là: $(0,157 \div 4,315 \text{ mg/kg tươi}; 0,037 \div 0,065 \text{ mg/kg tươi}; 0,798 \div 2,056 \text{ mg/kg và } < \text{LOD})$, nằm trong giới hạn cho phép theo quy định 46/BYT 2007.

Từ khóa: Cá diêu hồng, cadimi, đồng, chì, mangan, phương pháp F-AAS

Abstract The flame atomic absorption spectrometry (F-AAS) was applied to determine the content of cadmium, copper, lead and manganese in red tilapia cultured at Bac Nghia ward, Dong Hoi city, Quang Binh province. This method exhibited high repeatability ($RSD < 3.25\%$), the recovery of $91.75 - 103.37\%$, and low detection limit. This result showed that the average content of copper, lead, manganese and cadmium in red tilapia were $(0.157 \div 4.315 \text{ mg/kg fresh weight}; 0.037 \div 0.065 \text{ mg/kg fresh weight}; 0.798 \div 2.056 \text{ mg/kg fresh weight and } < \text{LOD, respectively})$ and within the allowed limits according to the regulation No. 46/BYT 2007.

Keywords: Red tilapia, cadmium, copper, lead, manganese, F-AAS method

1. MỞ ĐẦU

Cá diêu hồng (*Oreochromis. spp*) hay còn gọi là cá rô phi đỏ đã không còn xa lạ gì với chúng ta. Đây là loại cá có màu sắc đỏ hồng đẹp, thịt cá diêu hồng vị ngọt, tính bình, không độc, có tác dụng bổ khí huyết, ích tỳ vị, lợi ngũ tạng,... Dùng bổ dưỡng cho nhiều bệnh chứng hư nhược, nhất là người già suy nhược, trẻ em còi cọc chậm lớn.... Mặt khác cá diêu hồng nhiều chất khoáng, vitamin và nhiều nguyên tố vi

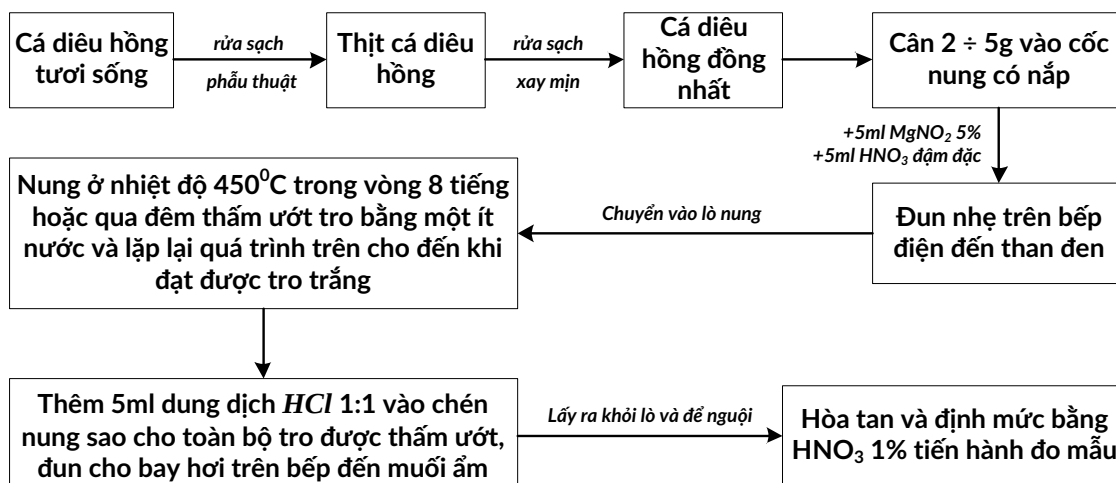
lượng như kẽm, đồng, canxi, mangan,... Là loại cá cho năng suất cao, sản phẩm giàu dinh dưỡng, nên cá diêu hồng là loại cá được mọi người ưa chuộng. Chính vì vậy, trong những năm qua ngành nuôi trồng thủy sản nước ta, trong đó việc nuôi cá diêu hồng, phát triển mạnh mẽ và trở thành một ngành kinh tế quan trọng, có động lực lớn trong việc thúc đẩy và phát triển kinh tế [1].

Những năm trở lại đây tình trạng suy giảm nguồn lợi thủy hải sản tự nhiên trở nên đáng báo động, trong khi đó nhu cầu tiêu dùng của người dân ngày càng lớn. Cũng từ đó, ở Quảng Bình đã xuất hiện những vùng chuyên nuôi và cung cấp thủy sản ra thị trường, trong đó có phường Bắc Nghĩa. Bắc Nghĩa là một phường thuộc thành phố Đồng Hới, theo thống kê của phường thì tính đến năm 2016, trên toàn phường có đến 66,8% diện tích đất nông nghiệp. Các hộ dân chủ yếu tập trung nuôi cá diêu hồng, nhưng việc kiểm soát về chất lượng sản phẩm thì chưa được quan tâm đúng mức. Cadimi, đồng, chì và mangan, ... là những nguyên tố vi lượng cần thiết cho cơ thể con người. Bên cạnh đó, một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng các loại động vật trong đó có loài cá ăn tạp, chúng có thể tích tụ một số chất ô nhiễm. Khả năng tích lũy kim loại lâu dài đến vượt mức cho phép sẽ làm giảm chất lượng thủy sản và gây hại cho con người thông qua dây chuyền thực phẩm [7].

Hiện nay, các phương pháp thường dùng để xác định hàm lượng các kim loại trong nước, thực phẩm, dược phẩm,... là phương pháp plasma cảm ứng ghép nối khối phổ (ICP-MS), phương pháp von-ampe, phương pháp UV-VIS, ... [2]. Tuy nhiên, so với các phương pháp này thì phương pháp phân tích quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) có nhiều ưu điểm như: Có độ nhạy và độ chọn lọc cao, tốn ít mẫu phân tích, thời gian phân tích nhanh. Các động tác thực hiện nhẹ nhàng, nhanh chóng. Bằng phương pháp này ta có thể xác định đồng thời hay liên tiếp nhiều nguyên tố trong cùng một mẫu. Kết quả phân tích ổn định, sai số nhỏ và hơn nữa là phù hợp với điều kiện cơ sở vật chất tại cơ sở. Vì vậy việc phân tích, đánh giá hàm lượng một số nguyên tố vi lượng trong thịt cá diêu hồng nuôi ở khu vực phường Bắc Nghĩa, thành phố Đồng Hới, tỉnh Quảng Bình bằng phương pháp

¹ Trường Đại học Quảng Bình, Quảng Bình, Việt Nam
✉ nguyenmauthanh@gmail.com

F-AAS là việc làm rất cần thiết và có ý nghĩa.



Hình 1. Quy trình xử lý mẫu, phân tích các kim loại trong thịt cá điêu hồng bằng phương pháp F-AAS

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và hóa chất

Các ống nghiệm, cốc thủy tinh chịu nhiệt, bình định mức; Cân phân tích, bếp điện, máy xay, bộ dao mổ y tế; máy đo pH của hãng Mettler Toledo; Các micropipette Eppendorf và đầu hút. Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Zeenit 700P của hãng Analytik Jena (Đức).

Các hóa chất sử dụng có độ tinh khiết PA hãng Merck của Đức: Dung dịch chuẩn gốc cadimi, đồng (1000 ± 2 ppm); chì và mangan (1001 ± 2 ppm) chuyên dùng cho phép đo AAS; axit HNO_3 , HCl và MgNO_2 đặc, nước cất hai lần.

2.2. Chuẩn bị mẫu

Mẫu cá điêu hồng (DH) được lấy ở 8 ao nuôi của 8 hộ dân trong 4 tổ dân phố tại phường Bắc Nghĩa, thành phố Đồng Hới. Các ao được lựa chọn để lấy mẫu là những ao đang được dùng thường xuyên cho việc nuôi cá điêu hồng và đạt hiệu quả cao. Mẫu cá được ký hiệu là DH_{ij} , trong đó: $i = 1 \div n$ (thứ tự đợt lấy mẫu), $j = 1 \div m$ (vị trí lấy mẫu).

Các mẫu cá được lấy vào 2 đợt (đợt 1: 05/12/2016 và cá đã nuôi trung bình được 5 tháng tuổi, đợt 2: 02/1/2017 và được nuôi cùng lứa với cá ở đợt 1). Mỗi đợt gồm 8 mẫu được phân loại theo kích cỡ từ nhỏ đến lớn theo chiều dài, cân nặng của cá, mỗi mẫu gồm $2 \div 7$ cá thể, lấy theo phương pháp tổ hợp. Cá điêu hồng được lấy ở trạng thái sống rồi chuyển ngay về phòng thí nghiệm và được xử lý sơ bộ trước khi tiến hành phân tích các chỉ tiêu: Rửa sạch và tráng bằng nước cất, sau đó dùng dao inox tách lấy phần thịt. Mẫu được xay nhuyễn, cất trong tủ lạnh sâu ở nhiệt độ -

20°C nếu chưa tiến hành phân tích ngay [6], [8].

2.3. Phương pháp phân tích

Nghiên cứu tập trung vào sử dụng phương pháp phân tích cadimi, đồng, chì và mangan trên thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử. Với dung dịch phân tích được xử lý bằng kỹ thuật xử lý mẫu ướt (phá mẫu bằng hỗn hợp HNO_3 và MgNO_2). Quy trình xử lý mẫu và phân tích cadimi, đồng, chì và mangan trong thịt cá điêu hồng được thực hiện theo các bước như Hình 1. [7], [8].

Bảng 1. Điều kiện đo F-AAS xác định cadimi, đồng, chì và mangan [2]

Thông số	Kim loại			
	Cd	Cu	Pb	Mn
Bước sóng (nm)	228,8	324,8	283,3	279,5
Khe đo (nm)	1,2	1,2	0,8	0,2
Cường độ đèn (mA)	3	3	4	7
Chiều cao burner (mm)	6	6	6	5
Hỗn hợp khí đốt	KK-C ₂ H ₂	KK-C ₂ H ₂	KK-C ₂ H ₂	KK-C ₂ H ₂

Áp dụng kỹ thuật phân tích quang phổ hấp thụ nguyên tử với dung dịch phân tích thu được từ kỹ thuật phá mẫu ướt và chấp nhận những điều kiện hoạt động của thiết bị đã được công bố [2], như nêu ở Bảng 1.

Để xác định hàm lượng của một nguyên tố trong mẫu phân tích theo phép đo F-AAS chúng tôi thực hiện theo phương pháp đường chuẩn. Lấy một thể tích xác định ở dung dịch mẫu pha loãng theo các hệ số pha loãng phù hợp với cadimi, đồng, chì và mangan như khi khảo sát sơ bộ hàm lượng của chúng trong mẫu cá điêu hồng, rồi tiến hành đo độ hấp thụ quang của dung dịch đó.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kích thước và khối lượng của cá điêu hồng

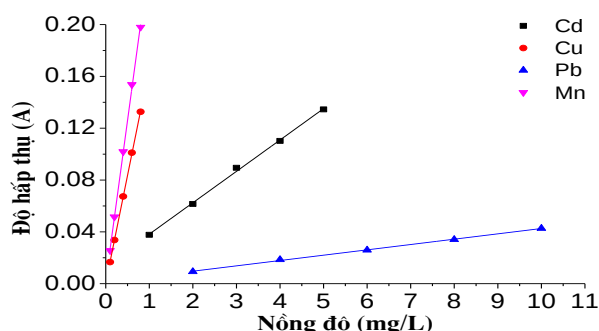
Qua hai đợt lấy mẫu chúng tôi đã thu được 58 cá thể cá điêu hồng chia làm 16 mẫu, chiều dài và khối lượng của cá điêu hồng nuôi ở hộ dân thuộc khu vực phường Bắc Nghĩa, thành phố Đồng Hới, tỉnh Quảng Bình tại các thời điểm khảo sát được thể hiện qua Bảng 2.

Bảng 2. Chiều dài và khối lượng của cá điêu hồng

Giá trị	Cá điêu hồng nuôi	
	Chiều dài (cm)	Khối lượng (g)
Minimum	26,5	350,9
Maximum	34,8	895,4
Trung bình	30 ± 0,4	569 ± 0,5

3.2. Xây dựng đường chuẩn, khảo sát giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng

Đường chuẩn xác định hàm lượng các kim loại được thể hiện trên Hình 2. Đối với cadimi, phương trình có dạng: $A_{Cd} = 0,0255 C + 0,010$; đồng: $A_{Cu} = 0,1667 C + 0,0002$; chì: $A_{Pb} = 0,0039 C + 0,0021$ và đối với mangan: $A_{Mn} = 0,2467 C + 0,0018$ (trong đó C là nồng độ, mg/L).



Hình 2. Đường chuẩn xác định cadimi, đồng, chì và mangan

Bảng 3. Các giá trị a, b, $S_{y/x}$, LOD, LOQ tính từ phương trình đường chuẩn $A = bC + a$

Kim loại	Các giá trị					
	a	b	$S_{y/x}$	R	LOD, ppm	LOQ, ppm
Cd	0,0100	0,0255	0,002	0,9999	0,012	0,040
Cu	0,0002	0,1667	0,003	0,9987	0,013	0,043
Pb	0,0021	0,0039	0,001	0,9987	0,034	0,113
Mn	0,0018	0,2467	0,002	0,9997	0,029	0,097

Qua đồ thị khảo sát ở Hình 2 và Bảng 3 ta thấy, giữa độ hấp thụ và nồng độ có sự tương quan tuyến tính

tốt, với $R > 0,9987$ trong khoảng nồng độ từ 0,001 đến 5,0 mg/L đối với cadimi; 0,05 đến 0,8 mg/L đối với đồng; 0,001 đến 10 mg/L đối với chì và 1,0 đến 5,0 mg/L đối với mangan. Giới hạn phát hiện (LOD) của phép đo F-AAS trong phép xác định cadimi, đồng, chì và mangan đã được xác định theo quy tắc “3σ”, còn giới hạn định lượng (LOQ) tính theo quy tắc “10σ” [5].

3.3. Đánh giá độ lặp lại và độ đúng của phép đo

Độ lặp lại được xác định qua độ lệch chuẩn (S) hay độ lệch chuẩn tương đối (RSD). Tiến hành phân tích 8 mẫu thịt cá điêu hồng, rồi lần lượt thêm chuẩn cadimi, đồng, chì và mangan vào 8 mẫu đó. Kết quả cho thấy, phương pháp F-AAS khi phân tích mẫu cá điêu hồng đạt độ lặp lại tương đối tốt, cụ thể: $RSD < 4,12\%$ đối với cadimi; $RSD < 3,25\%$ đối với đồng; $RSD < 3,86\%$ đối với chì và $RSD < 4,16\%$ đối với mangan. Như vậy phương pháp F-AAS đạt được độ lặp lại cao khi phân tích các kim loại cadimi, đồng, chì và mangan trong thịt cá điêu hồng.

Độ đúng của phương pháp phân tích cadimi, đồng, chì và mangan bất kỳ được xác định thông qua độ thu hồi (Recovery) theo công thức [5]:

$$Re\ v(\%) = \frac{C_2 - C_1}{C_0} \times 100.$$

Trong đó:

C_0 là nồng độ chất phân tích được thêm vào trong mẫu thật;

C_1 là nồng độ chất phân tích trong mẫu thật;

C_2 là nồng độ chất phân tích trong mẫu thật đã được thêm chuẩn.

Kết quả phương pháp xác định đồng thời hàm lượng cadimi, đồng, chì và mangan có độ thu hồi lần lượt đạt từ 91,75 ÷ 103,37%. Vậy, phương pháp F-AAS có thể ứng dụng để phân tích cadimi, đồng, chì và mangan trong các mẫu thịt cá điêu hồng nghiên cứu.

3.4. Xác định hàm lượng cadimi, đồng, chì và mangan trong thịt cá điêu hồng

Từ những kết quả nghiên cứu phân tích ở trên, chúng tôi áp dụng theo công thức: $C = \frac{(a-b)d_f \times 50}{m}$ để

tính và biểu thị kết quả của cadimi, đồng, chì và mangan trong các mẫu thực. Trong đó:

Bảng 4. Kết quả xác định hàm lượng các kim loại trong thịt cá diêu hồng nuôi ở phường Bắc Nghĩa

Vị trí lấy mẫu	Hàm lượng kim loại (mg/kg)							
	Cd		Cu		Pb		Mn	
	Đợt 1	Đợt 2	Đợt 1	Đợt 2	Đợt 1	Đợt 2	Đợt 1	Đợt 2
C _{DH-VT-1}	< LOD	< LOD	4,272	4,315	0,065	0,063	1,820	1,501
C _{DH-VT-2}	< LOD	< LOD	1,052	1,128	< LOD	0,042	0,953	1,085
C _{DH-VT-3}	< LOD	< LOD	0,166	0,183	< LOD	< LOD	0,806	0,798
C _{DH-VT-4}	< LOD	< LOD	2,105	1,906	< LOD	0,037	2,056	1,983
C _{DH-VT-5}	< LOD	< LOD	0,157	0,135	0,053	0,062	0,940	1,372
C _{DH-VT-6}	< LOD	< LOD	0,361	0,326	< LOD	< LOD	1,017	0,960
C _{DH-VT-7}	< LOD	< LOD	0,157	0,178	< LOD	< LOD	0,882	0,928
C _{DH-VT-8}	< LOD	< LOD	0,526	0,553	< LOD	< LOD	1,532	1,573
Trung bình	< LOD		1,095		0,054		1,263	

a là nồng độ trong dung dịch phân tích;

b là nồng độ trung bình trong dung dịch trắng;

d_f là hệ số pha loãng;

m là khối lượng của mẫu phân tích.

Kết quả xác định hàm lượng của cadimi, đồng, chì và mangan trong 16 mẫu thịt cá diêu hồng nuôi ở các hộ dân thuộc khu vực phường Bắc Nghĩa, thành phố Đồng Hới, tỉnh Quảng Bình được thể hiện ở Bảng 4.

Từ kết quả ở Bảng 4 cho thấy hàm lượng cadimi, đồng, chì và mangan trung bình trong cá diêu hồng là: 1,095 mg/kg tươi đối với Cu; 0,054 mg/kg tươi đối với Pb và 1,263 mg/kg tươi đối với Mn, riêng hàm lượng cadimi trong thịt cá nhỏ hơn giới hạn phát hiện và hàm lượng các kim loại nằm trong phạm vi các tiêu chuẩn cho phép an toàn thực phẩm của Bộ Y Tế - 46/BYT 2007 [3]. Kết quả này là một trong những cơ sở khoa học cho thấy, cá diêu hồng nuôi ở khu vực phường Bắc Nghĩa có khả năng bổ sung các nguyên tố vi lượng đồng, chì và mangan.

3.5. Đánh giá hàm lượng các kim loại trong thịt cá diêu hồng so với tiêu chuẩn quốc gia

Kết quả so sánh hàm lượng cadimi, đồng, chì và mangan trong thịt cá diêu hồng với quy định giới hạn tối đa ô nhiễm sinh học và hoá học trong thực phẩm, được thể hiện ở Bảng 5.

Qua Bảng 5 cho thấy, đối với kim loại đồng và chì thì các giá trị $t_{\text{tính}}$ đều lớn hơn $t_{\text{lý thuyết}}$. Điều đó cho thấy hàm lượng đồng và chì trung bình trong thịt cá diêu hồng nuôi ở các hộ dân thuộc khu vực phường Bắc Nghĩa, thành phố Đồng Hới, tỉnh Quảng Bình là không khác nhau đáng kể về mặt thống kê với mức ý nghĩa $p < 0,05$. Cụ thể hàm lượng đồng và chì trong

thịt cá diêu hồng ở đây đều nằm trong phạm vi cho phép của tiêu chuẩn Việt Nam. Riêng với mangan thì chưa có trong quy định giới hạn tối đa ô nhiễm sinh học và hoá học trong thực phẩm, ban hành kèm theo quyết định số 46/2007/QĐ-BYT của Bộ trưởng Bộ Y tế ngày 19/12/2007 nên không tính được giá trị $t_{\text{tính}}$. Tuy nhiên so với số liệu của Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) [9] giá trị trung bình cho phép mangan trong thịt, gia cầm, cá và trứng nằm trong khoảng $0,10 \div 3,99$ thì giá trị mangan trong thịt cá diêu hồng ở trên đều nằm trong phạm vi cho phép.

Bảng 5. Kết quả so sánh hàm lượng các kim loại với tiêu chuẩn Việt Nam

Vị trí lấy mẫu	Kim loại	Hàm lượng TB (mg/kg)	Số 46/2007/QĐ-BYT (mg/kg) [3]	Độ lệch chuẩn (S)	$t_{\text{tính}}$	$t_{\text{lý thuyết}}$ (p; f)
	Cd	< LOD	$\leq 0,05$	-	-	-
Phường Bắc Nghĩa	Cu	1,095	≤ 30	1,393	83,000	2,131 (0,05; 15)
	Pb	0,054	$\leq 0,2$	0,012	30,308	2,571 (0,05; 5)
	Mn	1,263	Chưa có	-	-	-

4. KẾT LUẬN

Việc nghiên cứu quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS) để xác định hàm lượng của các kim loại trong thịt cá diêu hồng cho thấy, đây là phương pháp phù hợp cho phép phân tích có độ lặp lại, độ chính xác cao và giới hạn phát hiện thấp.

Kết quả phân tích các mẫu cá diêu hồng nuôi ở các hộ dân thuộc khu vực phường Bắc Nghĩa, thành phố Đồng Hới, tỉnh Quảng Bình cho thấy hàm lượng đồng, chì và mangan lần lượt là: $0,157 \div 4,315$ mg/kg tươi;

0,037 ÷ 0,065 mg/kg tươi; 0,798 ÷ 2,056 mg/kg tươi và nhỏ hơn giới hạn phát hiện đối với cadimi. Đây là các thông tin cơ bản để phục vụ đánh giá khả năng tích lũy các kim loại nói trên trong thịt cá điêu hồng ở các thời điểm và vị trí khảo sát.

Đã so sánh hàm lượng trung bình của cadimi, đồng, chì và mangan trong thịt cá điêu hồng với quy định giới hạn tối đa ô nhiễm sinh học và hoá học trong thực phẩm do Bộ Y tế ban hành và WHO. Kết quả cho thấy, hàm lượng cadimi, đồng, chì và mangan đều thấp hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Thanh Thủy, Đinh Thành (2014). Kỹ thuật nuôi cá điêu hồng trong lồng. Nhà xuất bản Nông nghiệp, Hà Nội
2. Phạm Luận (2006). Phương pháp phân tích phổ nguyên tử, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia, Hà Nội.
3. Bộ Y Tế (2007). Quy định giới hạn tối đa ô nhiễm sinh học và hoá học trong thực phẩm. Ban hành kèm theo quyết định số 46/2007/QĐ-BYT của Bộ trưởng BYT 19/12/2007. Hà Nội.
4. Miller J. C., Miller J. N. (1998). Statistics for Analytical Chemistry, 2th, Ellis Howood Limited, Great Britain.
5. Miller J. C., Miller J. N. (2010), Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Ed. 6th, Pearson Education Limited, England.
6. Nguyen Mau Thanh, Nguyen Duc Vuong, Nguyen Dinh Luyen (2015). "Using AAS method to determine and evaluate the iron and zinc content in oysters in Nhat Le river in Quan Hau town Quang Binh province". Journal of Science, An Giang University, Part D: Natural Sciences, Technology and Environment, Special Issue, Vol. 4 (4), 113 – 120.
7. Nguyễn Mậu Thành (2016). "Xác định, đánh giá hàm lượng chì và đồng trong trong nghêu ở khu vực sông Gianh bằng phương pháp F-AAS", Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, Hội Hóa học Việt Nam, số 4 (36), trang 1-5.
8. Ngô Văn Tứ, Nguyễn Kim Quốc Việt (2009). "Phương pháp von-ampe hoà tan anot xác định Pb^{II}, Cd^{II}, Zn^{II} trong Vẹm xanh ở đầm Lăng Cô - Thừa Thiên Huế". Tạp chí Khoa học, Đại học Huế, số 50, tr.155-163.
9. World Health Organization (2011). Publications of the World Health Organization can be obtained from WHO Press, World Health Organization, 20 Avenue Appia, 1211 Geneva 27. Switzerland.

