



Đánh giá hàm lượng kim loại đồng (Cu), mangan (Mn) và kẽm (Zn) trong thịt cá móm gai dài *Gerres filamentosus* (Cuvier, 1829) ở khu vực sông Gianh, huyện Quảng Trạch, tỉnh Quảng Bình

Evaluation the metal content of copper (Cu), manganese (Mn) and zinc (Zn) in in fish species *Gerres filamentosus* (Cuvier, 1829) in Gianh river at Quang Trach district, Quang Binh province.

Nguyễn Mậu Thành^{1*}, Nguyễn Đức Vượng¹, Nguyễn Nho Dũng², Nguyễn Thanh Bình³, Lê Thu Hà⁴, Nguyễn Đình Luyện⁵

¹Trường Đại học Quảng Bình, 312 Lý Thường Kiệt, Thành phố Đồng Hới, Quảng Bình

²Trường Đại học Thể dục Thể thao Đà Nẵng, 44 Dũng Sĩ, Thành phố Đà Nẵng, Đà Nẵng

³Viện Nghiên cứu Hạt nhân, 01 Nguyễn Tử Lực, Thành phố Đà Lạt, Lâm Đồng

⁴Trường Đại học Nông Lâm, Đại học Huế, 102 Phùng Hưng, Thành phố Huế, Thừa Thiên-Huế

⁵Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi Thành phố Huế, Thừa Thiên-Huế

*Email: thanhhk18@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 20/5/2021

Accepted: 12/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

fish species *Gerres filamentosus* (Cuvier, 1829), metals, Gianh river, F-AAS method

ABSTRACT

In recent years the fish consumption advisories for the population has become of great concern. The flame atomic absorption spectrometry (F-AAS) was applied to determine the copper, manganese and zinc content in fish species *Gerres filamentosus* (Cuvier, 1829) from Gianh river at Quang Trach district, Quang Binh province. This method had a high repeatability with RSD < 4.3%, the recovery from 94 % to 106 %, and low limit of detection. Our results showed that the average concentration of copper, manganese and zinc in fish species *Gerres filamentosus* (Cuvier, 1829) were $0.388 \div 0.601$ mg/kg fresh; $0.261 \div 0.321$ mg/kg fresh and $7.325 \div 10.120$ mg/kg fresh, respectively. These concentration were within the allowed limits according to the regulation No. 46/BYT 2007. Our results give important finding about the consumption limits on certain metals, especially for Cu, Mn and Zn, all for minimizing potential health risks in population and related risk-based consumption limits for adults and children.

Giới thiệu chung

Cá là một trong những nguồn cung cấp protein chính bên cạnh thịt chứa nhiều omega-3, axit béo, axit amin và vitamin rất quan trọng trong việc duy trì sức khỏe và hạnh phúc của con người [1, 2]. Mặc dù có rất nhiều

giá trị dinh dưỡng, cá cũng có thể chứa một lượng kim loại nặng nhất định như đồng (Cu), mangan (Mn) và kẽm (Zn) được tích tụ trong cơ thể của chúng thông qua quá trình tích lũy sinh học [3]. Cá móm gai dài *Gerres filamentosus* (Cuvier, 1829) thuộc họ cá móm Gerridae, sống chủ yếu ở vùng đáy bùn và cửa sông.

Đây là loài cá không những có giá trị về kinh tế mà còn là nguồn thực phẩm toàn diện và giàu đạm cần thiết cho sự phát triển trí tuệ, thể chất của con người [4].

Quá trình đô thị hóa và phát triển nhanh chóng ở Quảng Bình, cùng với sự gia tăng dân số của con người, số lượng các nhà máy và dự án nhà ở cũng đang tăng lên. Sông Gianh là con sông lớn nhất trong số 5 con sông của tỉnh nó bắt nguồn từ khu vực ven núi Cô Pi cao 2017 mét thuộc dãy Trường Sơn, chảy qua các huyện Minh Hóa, Tuyên Hoá, Quảng Trạch, Ba Đồn, Bố Trạch, để đổ ra biển Đông ở Cửa Gianh. Trong những năm gần đây, hoạt động phát triển kinh tế xã hội trong lưu vực sông Gianh diễn ra mạnh mẽ, giải quyết một lượng lớn công ăn việc làm, góp phần nâng cao đời sống cho người dân, đem lại nhiều lợi ích to lớn cho tỉnh. Việc xả nước thải chưa qua xử lý từ các ngành công nghiệp, nhà ở và các hoạt động nông nghiệp thâm canh có thể dẫn đến ô nhiễm nước và cũng có thể góp phần tạo ra các kim loại nặng bất lợi vào sông. Các kim loại nặng tích tụ từ chuỗi thức ăn có thể gây nguy hại không chỉ cho cá mà còn cho sức khỏe con người nếu chúng ta tiêu thụ nó thường xuyên [7].

Có nhiều phương pháp xác định hàm lượng các cation kim loại nặng như phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa, phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử (ICP/AES), phương pháp von-ampe hòa tan anot,... Bên cạnh đó, phương pháp phân tích quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS) có độ chính xác cao, độ lặp tốt và rất nhạy nên được nhiều quốc gia trên thế giới thừa nhận là một phương pháp chuẩn, đã và đang được ứng dụng rộng rãi để xác định hàm lượng vết các kim ở các đối tượng mẫu môi trường khác nhau như: nước, trầm tích, sinh vật, thực phẩm, các mẫu y học, sinh học,... [1, 3].

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Thiết bị, dụng cụ, hóa chất

Các ống nghiệm, cốc thủy tinh chịu nhiệt, bình định mức; cân phân tích, bếp điện, máy xay mẫu chuyên dụng, bộ dao mổ y tế làm bằng inox được dùng để tách thịt ra khỏi xương cá; các micropipette và pipete (Eppendorf). Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Zeenit 700P của hãng Analytika Jena (Đức). Các hóa chất sử dụng đều là loại tinh khiết (PA) của hãng Merck (Đức): Dung dịch chuẩn gốc đồng, mangan và kẽm (1000 ± 2 ppm) chuyên dùng cho phép đo AAS, axit HNO_3 65% và $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, H_2O_2 ... Nước để pha chế hóa chất và rửa dụng cụ là nước cất hai lần.

Lấy mẫu, xử lý mẫu

Các mẫu cá móm được thu thập bằng cách dùng các ngư cụ đánh bắt (lưới, chèo, chài, vợt,...) tại nhiều địa điểm trên sông Gianh chảy qua địa phận huyện Quảng Trạch (đoạn từ thôn Phù Ninh xã Quảng Thanh đến tổ dân phố Nam phường Quảng Thuận với chiều dài khoảng 14,5 km), vào 2 đợt (đợt 1: 10 ÷ 15/12/2019; đợt 2: 6 ÷ 10/3/2020). Mỗi đợt gồm 6 mẫu, mỗi mẫu gồm 8 - 15 cá thể, lấy theo phương pháp tổ hợp, tất cả cá được cho vào túi nhựa sạch có dây kéo hoặc có nắp đậy bằng polyethylene. Ký hiệu mẫu cá móm là CM-VT-ij, trong đó: i = 1 - n (thứ tự đợt lấy mẫu), j = 1 - m (vị trí lấy mẫu).

Mẫu cá được chuyển ngay về phòng thí nghiệm sau khi thu được. Mẫu được xử lý sơ bộ trước khi tiến hành phân tích: Rửa sạch bằng nước cất nhiều lần, sau đó dùng dao inox tách lấy phần thịt. Tiến hành phân hủy mẫu theo phương pháp tro hóa khô [3, 10]: Phần thịt cá được xay nhuyễn, rồi được vô cơ hóa như sau: Đưa lên trên cân phân tích một lượng mẫu chính xác (lượng cân dao động trong khoảng 3 ÷ 5 gam); cho vào cốc nung có nắp, thêm 5 mL HNO_3 65% và 5 mL $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 5%; khuấy đều rồi đun nhẹ trên bếp điện đến than đen. Chuyển cốc nung chứa mẫu vào lò nung, nung ở nhiệt độ 4500C trong vòng 8 giờ; lấy mẫu ra khỏi lò, để nguội và thấm ướn tro bằng một ít nước cất và lặp lại quá trình trên đến khi thu được tro trắng [4]. Chuyển mẫu sang cốc thủy tinh bằng HNO_3 2 M, đun đến cạn để đuổi hết lượng axit dư. Dùng 1 mL HNO_3 0,5 M để hòa tan mẫu và chuyển định lượng vào bình định mức dung tích 50 mL, định mức bằng nước cất, được dung dịch phân tích [1, 3, 6, 8].

Phương pháp phân tích

Để xác định hàm lượng đồng (Cu) mangan (Mn) và kẽm (Zn) trong mẫu thịt cá móm, áp dụng phương pháp F-AAS và chấp nhận những điều kiện hoạt động của thiết bị đã được công bố ở Bảng 1 [1].

Hàm lượng kim loại trong các mẫu cá được định lượng theo phương pháp đường chuẩn: phương trình đường chuẩn có dạng $y = a + bx$, trong đó a là đoạn cắt trên trục tung và b là độ dốc, y và x tương ứng là độ hấp thụ quang và nồng độ của kim loại trong dung dịch phân tích. Trường hợp độ hấp thụ quang của mẫu lớn hơn điểm cực đại của đường chuẩn, cần pha loãng mẫu với hệ số pha loãng phù hợp để đưa độ hấp thụ quang của mẫu vào vùng đường chuẩn (hay khoảng tuyến tính). Hàm lượng Cu, Mn và Zn trong các mẫu

được tính theo khối lượng tươi mg/kg hay ppm, theo công thức [3, 10]: $C = \frac{([C]_2 - [C]_1)d_f \times 50}{m}$ (2.1), trong đó, $[C]_2$ là nồng độ Cu, Mn và Zn trong dung dịch phân

tích; $[C]_1$ là nồng độ trung bình của Cu, Mn và Zn trong dung dịch mẫu trắng; d_f là hệ số pha loãng; m là khối lượng của mẫu phân tích.

Bảng 1: Điều kiện hoạt động của phương pháp F-AAS xác định Cu, Mn và Zn

Thông số	Cu	Mn	Zn
λ (nm)	324,8	279,5	213,9
Khe đo (mm)	1,2	0,2	0,5
Chiều cao buner (mm)	3	6	6
Cường độ đèn (mA)	6	7	4
Hỗn hợp khí đốt	C ₂ H ₂ -KK	KK-C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ -KK
Kiểu đèn	Catot rỗng Cu	Catot rỗng Mn	Catot rỗng Zn
Thời gian chờ (s)	5	5	5

Phương pháp đánh giá rủi ro sức khỏe

Để đánh giá được rủi ro cũng như nguy cơ tiềm ẩn của việc tiêu thụ kim loại nặng qua thịt cá, chúng tôi phân tích dựa trên lượng kim loại nặng tiêu thụ hàng ngày (DIM) và chỉ số rủi ro sức khỏe (HRI). Lượng tiêu thụ hàng ngày (DIM) tính dựa trên công thức [8, 9]: $DIM = \frac{M \times K \times I}{W}$ (2.2), Trong đó, M là nồng độ kim loại

nặng có trong thịt cá (mg/kg), K là tỷ lệ thịt tươi so với thịt đã sấy khô (K = 0,085), I là lượng thịt cá tiêu thụ hàng ngày của người lớn và trẻ em: 24,7 g/người/ngày [9]. W là cân nặng trung bình của người trưởng thành và trẻ em ở Việt Nam là: 51,5 kg và 28,3 kg. Khi đó chỉ số rủi ro sức khỏe (HRI) được tính dựa trên công thức [8, 9]: $HRI = \frac{DIM}{RfD}$ (2.3), Trong đó, RfD là liều

lượng tham chiếu ($RfD_{Cu} = 4 \times 10^{-2}$, $RfD_{Mn} = 15 \times 10^{-2}$, $RfD_{Zn} = 30 \times 10^{-2}$) [10]

Kết quả và thảo luận

Kích thước và khối lượng của cá móm

Bảng 2: Chiều dài tổng và khối lượng của cá móm

Giá trị	Cá móm ở sông Gianh	
	Chiều dài (cm)	Khối lượng (g)
Nhỏ nhất	13,5	75
Lớn nhất	22,3	167
Trung bình	16,5 ± 4,3	105 ± 12

Qua hai đợt lấy mẫu chúng tôi đã thu được 128 cá thể cá móm chia làm 12 mẫu, chiều dài và khối lượng của cá móm thu được ở các khu vực trên sông Gianh qua địa phận huyện Quảng Trạch, tỉnh Quảng Bình tại các thời điểm khảo sát được thể hiện qua Bảng 2.

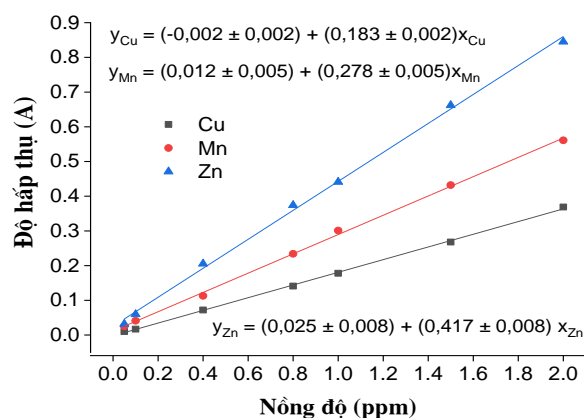
Xây dựng đường chuẩn, khảo sát giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng

Để dựng đường chuẩn, tiến hành đo độ hấp thụ quang của các dung dịch chuẩn đồng, mangan và kẽm, rồi xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa độ hấp thụ quang (A) vào nồng độ dung dịch chuẩn (C), theo nguyên tắc của phương pháp bình phương tối thiểu, sử dụng công cụ Data Analysis của phần mềm Microsoft - Excel 2013 và phần mềm Origin 8.5. Kết quả ở Hình 1 cho thấy, các phương trình có dạng: $y_{Cu} = (-0,002 \pm 0,002) + (0,183 \pm 0,002) \times Cu$; $y_{Mn} = (0,012 \pm 0,005) + (0,278 \pm 0,005) \times Mn$ và $y_{Zn} = (0,025 \pm 0,008) + (0,417 \pm 0,008) \times Zn$. Với y là độ hấp thụ quang và x là hàm lượng đồng, mangan và kẽm tương ứng (ppm). Trong khoảng nồng độ C = 0,005 ÷ 2,0 ppm, giữa y và x có tương quan tuyến tính tốt với $R^2 > 0,9982$.

Qua đồ thị khảo sát ở Hình 1 và Bảng 3 ta thấy, giữa độ hấp thụ và nồng độ của các kim loại đồng, mangan và kẽm có sự tương quan tuyến tính tốt, với $R > 0,9991$ trong khoảng nồng độ từ 0,005 đến 2,0 mg/L. Giới hạn phát hiện (LOD) của phép đo F-AAS trong phép xác định đồng và kẽm đã được xác định theo quy tắc "3 σ ", còn giới hạn định lượng (LOQ) tính theo quy tắc "10 σ " [6].

Bảng 3: Các giá trị a, b, Sy, LOD, LOQ tính từ phương trình đường chuẩn $y = a + bx$

Các giá trị Kim loại	a	B	Sy/x	R	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
Cu	-0,002 ± 0,002	0,183 ± 0,002	0,004	0,9997	0,063	0,210
Mn	0,012 ± 0,005	0,278 ± 0,005	0,008	0,9994	0,081	0,270
Zn	0,025 ± 0,008	0,417 ± 0,008	0,014	0,9991	0,102	0,340



Hình 1: Đường chuẩn xác định hàm lượng Cu, Mn và Zn

Đánh giá độ lặp lại và độ đúng của phép đo

Độ lặp lại được xác định qua độ lệch chuẩn (SD) hay độ lệch chuẩn tương đối (RSD). Tiến hành phân tích 6 mẫu thịt cá móm, rồi lần lượt thêm chuẩn nồng độ đồng, mangan và kẽm vào 6 mẫu đó. Kết quả cho thấy, phương pháp F-AAS khi phân tích mẫu cá móm đạt độ lặp lại tương đối tốt RSD < 2,8% đối với đồng; RSD < 3,6% đối với mangan và RSD < 4,3% đối với kẽm. Do đó phương pháp F-AAS đạt được độ lặp lại cao khi phân tích các kim loại đồng, mangan và kẽm trong thịt cá móm. Bên cạnh đó, độ đúng của phương pháp phân tích đồng, mangan và kẽm được xác định thông qua độ thu hồi (Recovery) theo công thức [6]: $Rev(\%) = \frac{C_2 - C_1}{C_0} \times 100$ (2.4). Trong đó, C0 là nồng độ chất phân tích được thêm vào trong mẫu

thật; C1 là nồng độ chất phân tích trong mẫu thật; C2 là nồng độ chất phân tích trong mẫu thật đã được thêm chuẩn. Kết quả phương pháp xác định đồng thời hàm lượng đồng, mangan và kẽm có độ thu hồi đạt từ 94 ÷ 106%. Vậy, phương pháp F-AAS có thể ứng dụng để phân tích đồng, mangan và kẽm trong các mẫu thịt cá móm

Xác định hàm lượng đồng, mangan và kẽm trong thịt cá móm

Từ những kết quả nghiên cứu phân tích ở trên, chúng tôi áp dụng theo công thức (2.1) để xác định hàm lượng của đồng, mangan và kẽm trong 12 mẫu cá móm thu được ở các khu vực trên sông Gianh qua địa phận huyện Quảng Trạch, tỉnh Quảng Bình và được thể hiện ở Bảng 4.

Bảng 4: Kết quả xác định hàm lượng đồng, mangan và kẽm trong thịt cá móm

Vị trí lấy mẫu	Hàm lượng kim loại (mg/kg)					
	Cu		Mn		Zn	
	Đợt 1	Đợt 2	Đợt 1	Đợt 2	Đợt 1	Đợt 2
CM-VT-1	0,415	0,388	0,286	0,262	8,127	7,951
CM -VT-2	0,436	0,452	0,305	0,316	8,852	9,122
CM -VT-3	0,523	0,601	0,261	0,277	8,113	8,836
CM -VT-4	0,397	0,412	0,321	0,314	7,325	8,143
CM -VT-5	0,443	0,411	0,313	0,283	7,832	9,071
CM -VT-6	0,516	0,475	0,274	0,291	8,021	10,120
Trung bình	0,456 ± 0,063 ^(a)		0,292 ± 0,021		8,459 ± 0,758	

^(a)Giá trị trung bình ± SD (độ lệch chuẩn, n=12)

Từ kết quả ở Bảng 4 cho thấy hàm lượng đồng, mangan và kẽm trung bình trong thịt cá móm là: $0,456 \pm 0,063$ mg/kg tươi đối với Cu; $0,292 \pm 0,021$ mg/kg tươi đối với Mn và $8,459 \pm 0,758$ mg/kg tươi đối với Zn. Các giá trị này đều nằm trong phạm vi cho phép của tiêu chuẩn Việt Nam. Xu hướng tích lũy kim loại ở cá móm được khảo sát là $Mn < Cu < Zn$. Đây là các thông tin cơ bản để phục vụ đánh giá khả năng tích lũy các kim loại nói trên trong thịt cá móm ở các thời điểm và vị trí khảo sát

Cảnh báo rủi ro sức khỏe với hàm lượng kim loại phân tích

Đánh giá rủi ro sức khỏe cung cấp kiến thức định lượng về rủi ro mà mỗi chất gây ô nhiễm gây ra đối với sức khỏe của người tiêu dùng cá. Do đó, để đánh giá được rủi ro cũng như nguy cơ về sức khỏe khi sử dụng thịt cá móm, nghiên cứu này ước tính mức độ phơi nhiễm và xác định các con đường tiếp xúc với đồng, mangan và kẽm. Trong đó, chuỗi thức ăn được lựa chọn vì con người tương tác với các kim loại thông qua việc tiêu thụ sản phẩm cá. Áp dụng công thức (2.2) và (2.3) để tính chỉ số rủi ro sức khỏe (HRI) với hàm lượng phân tích dựa trên DIM, được trình bày trong Bảng 5. Nếu HRI lớn hơn 1, có nghĩa là đối tượng đang nằm trong ngưỡng rủi ro, ngược lại nếu nhỏ hơn 1 thì đối tượng nằm trong vùng an toàn có thể kiểm soát được [9].

Bảng 5: Dự báo chỉ số rủi ro sức khỏe từ việc tiêu dùng cá móm

Kim loại	Mmax (mg/kg)	DIM		HRI	
		Người lớn	Trẻ em	Người lớn	Trẻ em
Cu	0,601	$2,45 \times 10^{-5}$	$4,46 \times 10^{-5}$	$6,25 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-4}$
Mn	0,321	$1,31 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-5}$	$8,67 \times 10^{-5}$	$1,59 \times 10^{-5}$
Zn	10,120	$4,13 \times 10^{-4}$	$7,51 \times 10^{-4}$	$1,38 \times 10^{-4}$	$2,25 \times 10^{-4}$

Kết luận

Đã sử dụng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS) để phân tích các mẫu cá móm thu được ở khu vực sông Gianh qua địa phận huyện Quảng Trạch, tỉnh Quảng Bình. Kết quả cho thấy hàm lượng Cu, Mn và Zn lần lượt là: $0,388 \div 0,601$ mg/kg tươi; $0,261 \div 0,321$ mg/kg tươi và $7,325 \div 10,120$ mg/kg tươi. Hàm lượng Cu, Mn, Zn trong thịt cá móm trong các mẫu thu được thấp hơn so 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. Qua đánh giá rủi ro sức khỏe cho thấy hàm lượng Cu, Mn, Zn đều đang nằm trong ngưỡng có thể kiểm soát tốt nên nguy cơ sức khỏe tiềm ẩn đối với các kim loại này khi ăn cá là không đáng kể

Tài liệu tham khảo

- Pham Luan, 2006, Hanoi National University Publishing House
- A.G.T. Tacon, M. Metian, Rev. Fisheries Sci. 21(1) (2013) 22–38. <https://doi.org/10.1080/10641262.2012.753405>.
- M. Türkmen, A. Türkmen, Y. Tepe, Y. Töre, A. Ateş, Food Chem. 113 (2009) 233-237. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.06.071>
- K. Sivashanthini, Asian Fisheries Sci. 22 (2009) 1149-1162. <https://doi.org/10.33997/j.afs.2009.22.4.009>.
- W. Horwitz, R. Albert, Analyst 122 (1997) 615-617. <https://doi.org/10.1039/A703178E>
- J. Miller, N. Miller Ed, 6th, Pearson Education Limited, England (2010).
- A. Farkas, J. Salanki, I. Varanka, Res. Manag., 5 (2000) 271-279. <https://doi.org/10.1046/j.1440-1770.2000.00127.x>
- MK . Ahmed, MA. Baki, MS . Islam, Environ. Sci. Pollut. Res. 22(20) (2015) 15880–15889. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4813-z>
- A,I, Yaradua, A, J, Alhassan, A, U, Kurfi, A, Nasir, A, Idi, I, U, Muhammad, A, M, Kanadi, Asian J. Fisheries and Aquatic Res., 1(1) (2018) 1-11. <https://doi.org/10.9734/ajfar/2018/v1i1241>
- USEPA, 2009, United States Environmental Protection Agency, Risk-based concentration table, Philadelphia: United States Environmental Protection Agency, Washington.