

# PHÂN TÍCH, ĐÁNH GIÁ HÀM LƯỢNG ĐỒNG VÀ KẼM TRONG CÁ LÓC (*Channa maculata*) NUÔI Ở KHU VỰC XÃ NGƯ THỦY BẮC, HUYỆN LỆ THỦY, TỈNH QUẢNG BÌNH

• Nguyễn Mậu Thành(\*)

## Tóm tắt

*Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS) được áp dụng để xác định hàm lượng đồng và kẽm trong cá lóc nuôi ở khu vực xã Ngư Thủy Bắc, huyện Lệ Thủy, tỉnh Quảng Bình. Phương pháp này cho độ lặp lại cao với RSD < 3,25%, độ thu hồi 94,23 ÷ 102,35%, giới hạn phát hiện thấp. Kết quả cho thấy hàm lượng trung bình của đồng và kẽm trong cá lóc là: (0,206 ÷ 2,037 mg/kg tươi và 4,163 ÷ 14,704 mg/kg tươi), nằm trong giới hạn cho phép theo quy định 46/BYT 2007.*

*Từ khóa: Cá lóc, đồng, kẽm, phương pháp F-AAS.*

### 1. Đặt vấn đề

Cá lóc (*Channa maculata*) là loại thực phẩm giàu dinh dưỡng. Thịt cá lóc có vị ngọt, thơm ngon, có tác dụng khử thấp, trừ phong, bổ khí huyết, ích thận tráng dương, dùng tốt trong trường hợp bị các bệnh về phổi vì có tác dụng trừ đàm, bổ phế. Mặt khác cá lóc ít mỡ, nhiều chất khoáng, vitamin và nhiều kim loại như kẽm, đồng, canxi... nên cá lóc là loại cá được mọi người ưa thích và chọn làm món ăn hằng ngày. Chính vì vậy, trong những năm qua ngành nuôi trồng thủy sản nước ta, trong đó có nuôi cá lóc 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 [3].

Trong cơ thể người, đồng (Cu) được phân bố ở mô của nhiều cơ quan và thường tồn tại ở dạng phức hữu cơ. Đồng có chức năng chính trong nhiều enzym của cơ thể người, là nguyên tố cần thiết cho sự sống ở dạng vết, nhưng ở nồng độ cao nó gây rối loạn dạ dày, bệnh gan, thận. Đồng kích thích cho sự oxi hoá của dầu mỡ, một lượng vết đồng cũng đủ làm thúc đẩy sự phá hủy của các vitamin, làm mất giá trị dinh dưỡng của thức ăn [7]. Bên cạnh đó, kẽm (Zn) là nguyên tố vi lượng đóng một vai trò quan trọng trong quá trình tổng hợp, cấu trúc, bài tiết nhiều hormon và đặc biệt rất quan trọng đối với tuyến tiền liệt. Trong tuyến tiền liệt mạnh khỏe và trong dịch của tuyến tiền liệt tiết ra đều chứa rất nhiều kẽm. Hàm lượng kẽm ở tuyến tiền liệt là nhiều nhất so với các tuyến khác. Việc thiếu kẽm có thể gây phì đại tuyến tiền liệt và viêm tuyến tiền liệt, cùng những thay đổi khác

ở tuyến sinh dục quan trọng này [6].

Những năm trở lại đây tình trạng suy giảm nguồn lợi thủy hải sản trở nên đáng báo động, trong khi đó nhu cầu tiêu dùng của người dân ngày càng lớn. Chính vì thế, ở Quảng Bình đã xuất hiện những vùng chuyên nuôi và cung cấp thủy sản ra thị trường, mà điển hình là xã Ngư Thủy Bắc, huyện Lệ Thủy. Ngư Thủy Bắc là một xã ven biển trên vùng cát, gồm 5 thôn thuộc huyện Lệ Thủy và cách trung tâm thành phố Đồng Hới khoảng 42 km về phía nam. Dân cư trên địa bàn xã thu nhập chủ yếu vào ngư nghiệp và nông nghiệp. Trong số các hộ dân hiện có của xã thì có trên 60% hộ có hồ nuôi cá, mà điển hình là cá lóc, nhưng kiểm soát về chất lượng thì chưa đáng được quan tâm.

Phương pháp phân tích quang phổ hấp thụ nguyên tử là một phương pháp phân tích hiện đại đã và đang được ứng dụng rộng rãi để xác định hàm lượng các nguyên tố vi lượng trong các đối tượng mẫu như: mẫu quặng, mẫu nước, thực phẩm, dược phẩm... [2]. Vì vậy việc phân tích, đánh giá hàm lượng đồng và kẽm trong cá lóc nuôi ở khu vực xã Ngư Thủy Bắc, huyện Lệ Thủy, tỉnh Quảng Bình là việc làm rất cần thiết và có ý nghĩa.

### 2. Nội dung nghiên cứu

#### 2.1. Thực nghiệm

##### 2.1.1. 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; 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 đồng

(\*) Trường Đại học Quảng Bình.

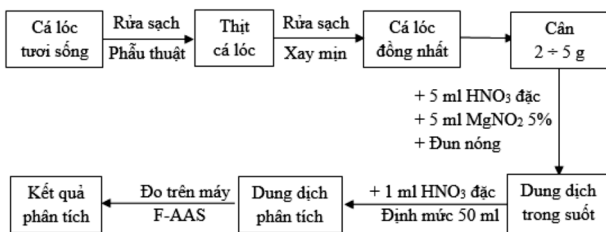
và kẽm ( $1000 \pm 2$  ppm) chuyên dùng cho phép đo F-AAS; axit  $\text{HNO}_3$  và  $\text{MgNO}_2$  đặc, nước cất hai lần.

2.1.2. Chuẩn bị mẫu

Mẫu cá lóc được lấy ở 8 ao nuôi của 8 hộ dân trong 4 thôn tại xã Ngự Thủy Bắc, huyện Lê Thủy. Các ao được lựa chọn để lấy mẫu là những ao đang được dùng thường xuyên cho việc nuôi cá lóc và đạt hiệu quả cao. Mẫu cá được ký hiệu là  $\text{CL}_{ij}$ , 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). 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  $2 \div 5$  cá thể, lấy theo phương pháp tổ hợp. Cá lóc 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  $-20^\circ\text{C}$  nếu chưa tiến hành phân tích ngay [7], [8].

2.1.3. Tiến hành phân tích



Hình 1. Quy trình xử lý mẫu, phân tích Cu và Zn trong thịt cá bằng phương pháp F-AAS

Nghiên cứu tập trung vào sử dụng phương pháp phân tích đồng và kẽm 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  $\text{HNO}_3$  và  $\text{MgNO}_2$ ). Quy trình xử lý mẫu và phân tích đồng và kẽm trong thịt cá lóc được thực hiện theo các bước như Hình 1.

2.1.4. Phương pháp phân tích

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.

Bảng 1. Điều kiện đo F-AAS xác định đồng và kẽm

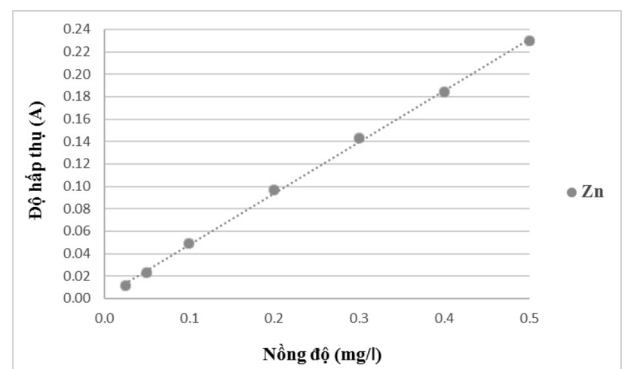
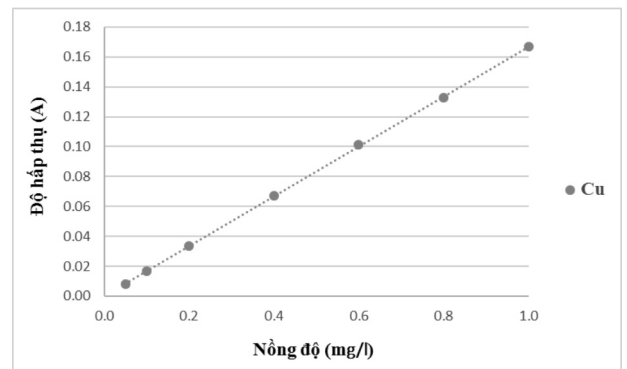
Thông số	Cu	Zn
Bước sóng (nm)	324,8	213,9
Khe đo (nm)	1,2	0,5
Cường độ đèn (mA)	3	4
Chiều cao burner (mm)	6	6
Hỗn hợp khí đốt	KK-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	KK-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

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 đồng và kẽm như khi khảo sát sơ bộ hàm lượng của chúng trong mẫu cá lóc, rồi tiến hành đo độ hấp thụ quang của dung dịch đó.

2.2. Kết quả và thảo luận

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

Đường chuẩn xác định hàm lượng đồng và kẽm được thể hiện trên Hình 2. Đối với đồng phương trình có dạng:  $A_{\text{Cu}} = 0,1667 C + 0,0002$ , với kẽm phương trình có dạng:  $A_{\text{Zn}} = 0,459 C + 0,0021$ , trong đó C là nồng độ (mg/l).



Hình 2. Đường chuẩn xác định hàm lượng đồng và kẽm

Để xác định giới hạn phát hiện (LOD) và độ nhạy của phương pháp, chúng tôi áp dụng theo quy tắc “3σ” [5]. Theo quy tắc này, giới hạn phát hiện được tính như sau:  $y = y_b + 3\sigma_b$  hay  $y = y_b + 3S_b$ . Trong đó:  $y$  là giới hạn phát hiện hoặc tín hiệu ứng với giới hạn phát hiện (biết tín hiệu  $y$  sẽ tính được giới hạn phát hiện từ phương trình đường chuẩn  $y = bC + a$ , do đó  $LOD = (y - a)/b$ );  $y_b$  là nồng độ hoặc tín hiệu mẫu trắng;  $\sigma_b$  (hoặc  $S_b$ ) là độ lệch chuẩn của nồng độ hoặc tín hiệu mẫu trắng. Có thể xác định  $y_b$  và  $S_b$  như sau: tiến hành thí nghiệm để thiết lập phương trình đường chuẩn  $y = bC + a$ . Từ đó xác định  $y_b$  và  $S_b$  bằng cách chấp nhận  $y_b$  là giá trị của  $y$  khi  $C = 0$  thì  $y = a$  và  $S_b = S_y$  theo công thức sau [5]:

$$S_b = S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n - 2}}$$

Ở đây,  $y_i$  là giá trị thực nghiệm của  $y$  và  $Y_i$  là các giá trị tính từ phương trình đường chuẩn của  $y$ . Từ phương trình đường chuẩn, biến đổi ta sẽ tính được LOD theo công thức sau:  $LOD = 3S_y/b$ .

Ở đây,  $b$  là độ dốc của đường chuẩn hồi quy tuyến tính và  $b$  cũng là độ nhạy của phương pháp:  $b = \Delta A / \Delta C$ .

Để tính được giới hạn định lượng (LOQ) của phép đo, chúng tôi sử dụng công thức sau:  $LOQ = 10S_y/b \approx 3,3 LOD$ . Kết quả tính toán LOD và LOQ của phương pháp được trình bày ở Bảng 2.

**Bảng 2. Các giá trị a, b,  $S_y$ , LOD, LOQ tính từ phương trình đường chuẩn  $A = bC + a$**

Các giá trị Kim loại	a	b	$S_y/x$	R	LOD (mg/l)	LOQ (mg/l)
Cu	0,0002	0,1667	0,001	0,9998	0,011	0,037
Zn	0,0021	0,459	0,003	0,9996	0,017	0,057

Từ Bảng 2 ta thấy, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của phép đo F-AAS định lượng hàm lượng Cu và Zn đã được xác định. LOD xác định Cu là 0,011 mg/l và Zn là 0,017 mg/l; LOQ xác định Cu và Zn lần lượt là 0,037 mg/l và 0,057 mg/l.

**2.2.2. 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 4 mẫu cá thu được ở 4 thôn, rồi lần lượt thêm chuẩn đồng và kẽm vào 4 mẫu đó. Kết quả

cho thấy, phương pháp F-AAS khi phân tích mẫu cá đạt độ lặp lại tương đối tốt  $RSD < 3,25\%$  đối với đồng và  $RSD < 2,18\%$  đối với kẽm. Như vậy phương pháp F-AAS đạt được độ lặp lại tốt khi phân tích đồng và kẽm trong cá lóc.

Độ đúng của phương pháp phân tích đồng và kẽm 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 hàm lượng đồng và kẽm có độ thu hồi dao động từ 94,23% đến 102,36% là hoàn toàn chấp nhận được. Vậy, phương pháp F-AAS có thể sử dụng phân tích đồng và kẽm trong các mẫu thịt cá lóc.

**2.2.3. Xác định hàm lượng đồng và kẽm trong cá lóc**

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 hàm lượng của đồng và kẽm trong các mẫu thực. Trong đó:  $a$  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 đồng và kẽm trong 16 mẫu cá lóc nuôi ở các hộ dân thuộc khu vực xã Ngự Thủy Bắc, huyện Lệ Thủy, tỉnh Quảng Bình được thể hiện ở Bảng 3.

**Bảng 3. Kết quả xác định hàm lượng Cu và Zn trong thịt cá lóc nuôi ở xã Ngự Thủy Bắc**

Vị trí lấy mẫu	Hàm lượng kim loại (mg/kg)			
	Cu		Zn	
	Đợt 1	Đợt 2	Đợt 1	Đợt 2
CL-VT <sub>1</sub>	< LOD	0,206	9,451	9,861
CL-VT <sub>2</sub>	0,517	0,710	5,052	6,103
CL-VT <sub>3</sub>	0,698	0,472	5,515	5,847
CL-VT <sub>4</sub>	1,075	1,103	7,104	7,405
CL-VT <sub>5</sub>	< LOD	< LOD	4,163	4,501
CL-VT <sub>6</sub>	0,851	0,904	10,256	9,758
CL-VT <sub>7</sub>	2,037	1,973	14,704	13,027
CL-VT <sub>8</sub>	1,815	1,884	11,683	12,014
<b>Trung bình</b>	<b>1,170</b>		<b>8,528</b>	

Từ kết quả ở Bảng 3 cho thấy hàm lượng đồng và kẽm trung bình trong cá lóc là: 1,170 mg/kg tươi đối với Cu; 8,528 mg/kg tươi đối với Zn và nằm trong phạm vi các tiêu chuẩn cho phép an toàn thực phẩm của Bộ Y tế - 46/BYT 2007 [1]. Kết quả này là một trong những cơ sở khoa học cho thấy, cá lóc nuôi ở khu vực xã Ngự Thủy Bắc có khả năng bổ sung các nguyên tố vi lượng đồng và kẽm.

#### 2.2.4. Đánh giá hàm lượng đồng và kẽm trong cá lóc so với tiêu chuẩn quốc gia

Kết quả so sánh hàm lượng đồng và kẽm trong thịt cá lóc với quy định giới hạn tối đa ô nhiễm sinh học và hoá học trong thực phẩm, được thể hiện ở Bảng 4.

**Bảng 4. Kết quả so sánh hàm lượng Cu và Zn với tiêu chuẩn Việt Nam**

Kim loại	Vị trí lấy mẫu	Hàm lượng trung bình (mg/kg)	Số 46/2007 / QĐ-BYT (mg/kg) [1]	Độ lệch chuẩn (S)	$t_{\text{tính}}$	$t_{\text{lý thuyết}}$ ( $p=0,05$ ; $f=15$ )
Cu	Xã Ngự	1,170	$\leq 30$	0,627	166,276	2,131
Zn	Thủy Bắc	8,528	$\leq 100$	3,270	111,878	2,131

#### Tài liệu tham khảo

- [1]. 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 Bộ Y tế 19/12/2007, Hà Nội.
- [2]. Phạm Luận (2006), *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*, NXB Đại học Quốc gia, Hà Nội.
- [3]. Ngô Trọng Lư (2003), *Kỹ thuật nuôi lươn, ếch, baba, cá lóc*, NXB Nông nghiệp, Hà Nội.
- [4]. Miller J. C., Miller J. N. (1998), *Statistics for Analytical Chemistry*, 2<sup>th</sup>, Ellis Howood Limited, Great Britain.
- [5]. Miller J. C., Miller J. N. (2010), *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Ed. 6<sup>th</sup>, 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), p. 113-120.
- [7]. Nguyễn Mậu Thành (2016), "Xác định, đánh giá hàm lượng chì và đồng 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)), tr. 1-5.
- [8]. Ngô Văn Tứ, Nguyễn Kim Quốc Việt (2009), "Phương pháp von-ampe hoà tan anot xác định Pb<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> trong Vẹm xanh ở đầm Lăng Cô - Thừa Thiên Huế", *Tạp chí Khoa học Đại học Huế*, (số 50), tr. 155-163.

#### ANALYSING AND EVALUATING THE COPPER AND ZINC CONTENT IN SNAKE-HEAD FISH (*Channa maculata*) RAISED IN NGU THUY BAC COMMUNE, LE THUY DISTRICT, QUANG BINH PROVINCE

##### Summary

The flame-atomic absorption spectrometry (F-AAS) is applied to determine the copper and zinc content in Snake-head fish raised in Ngu Thuy Bac commune, Le Thuy district Quang Binh province. This method has a high repeatability with RSD < 3.25%, the recovery from 94.23 % to 102.35%, low limit of detection. The obtained result shows that the average copper and zinc content in the fish is (0.206 ÷ 2.037 mg/kg fresh and 4.163 ÷ 14.704 mg/kg fresh) and within the allowed limits subject to the Regulation No. 46/BYT 2007.

Keywords: Snake-head fish, copper, zinc, F-AAS method.

Ngày nhận bài: 17/01/2017; Ngày nhận lại: 10/4/2017; Ngày duyệt đăng: 07/6/2017.

Qua Bảng 4 cho thấy, các giá trị  $t_{\text{tính}}$  đều lớn hơn  $t_{\text{lý thuyết}}$  ( $p = 0,05$ ;  $f = 15$ ). Điều đó cho thấy hàm lượng đồng và kẽm trung bình trong thịt cá lóc nuôi ở khu vực xã Ngự Thủy Bắc, huyện Lệ Thủy, 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 kẽm trong thịt cá lóc ở đây đều nằm trong phạm vi cho phép của Tiêu chuẩn Việt Nam.

#### 3. Kết luận

Phương pháp F-AAS là phương pháp thích hợp để xác định hàm lượng đồng và kẽm trong các mẫu thịt cá lóc. Kết quả cho thấy, phép xác định có giá trị giới hạn phát hiện thấp, độ đúng và độ lặp lại tốt. Kết quả phân tích các mẫu cá lóc nuôi ở khu vực xã Ngự Thủy Bắc, huyện Lệ Thủy, tỉnh Quảng Bình cho thấy hàm lượng đồng và kẽm lần lượt là: 0,206 ÷ 2,037 mg/kg tươi và 4,163 ÷ 14,704 mg/kg tươi. Đồng thời, nghiên cứu đã so sánh hàm lượng trung bình của đồng và kẽm trong thịt cá lóc với quy định giới hạn tối đa ô nhiễm sinh học và hoá học trong thực phẩm do Bộ Y tế ban hành. Kết quả cho thấy, hàm lượng đồng và kẽm đều thấp hơn./.