

XÁC ĐỊNH, ĐÁNH GIÁ HÀM LƯỢNG MANGAN VÀ KẼM TRONG TÔM THẺ CHÂN TRẮNG (*Litopenaeus vannamei*) NUÔI Ở KHU VỰC XÃ TRẠCH HUYỆN BỐ TRẠCH 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 mangan và kẽm trong tôm thẻ chân trắng (Litopenaeus vannamei) nuôi ở khu vực xã Trạch huyện Bố Trạch tỉnh Quảng Bình. Phương pháp này cho độ lặp lại cao với RSD < 4,85%, độ thu hồi 92,85 ÷ 101,46%, giới hạn phát hiện thấp. Kết quả cho thấy hàm lượng trung bình mangan và kẽm trong tôm thẻ chân trắng tương đối cao (0,87 ÷ 3,05 mg/kg tươi và 7,63 ÷ 20,05 mg/kg tươi), nằm trong giới hạn cho phép theo quy định 46/BYT 2007.

Từ khóa: Tôm thẻ chân trắng, mangan, kẽm, phương pháp AAS.

1. Đặt vấn đề

Tôm được tôn vinh là vua của các loại hải sản bởi giá trị dinh dưỡng cao. Nói đến các loại tôm thì tôm thẻ chân trắng (*Litopenaeus vannamei*) luôn là thực phẩm hải sản rất được ưa chuộng từ trước đến nay, luôn có mặt trong các bữa ăn của mỗi người, lại có thể chế biến được nhiều món từ chúng và giá cả cũng phải chăng. Trong thịt tôm thẻ chân trắng có chứa nhiều vitamin B12, axit béo, Omega 3, kẽm, iốt, photpho, sắt, canxi, magie... Nên trong những năm qua ngành nuôi trồng thủy sản nước ta, đặc biệt là nuôi tôm thẻ chân trắng xuất khẩu, 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 [2].

Mangan (Mn) là kim loại đầu tiên được Gabriel Bertrand xem như nguyên tố vi lượng cơ bản đối với sự sống. Mangan tham gia vào sản xuất tác chất trung gian thần kinh dopamin - một chất dẫn truyền xung thần kinh cảm giác về ý chí và tinh thần sáng tạo của con người. Nếu thiếu mangan, cơ thể sẽ mất cảm giác sung sướng hay đau buồn, giảm khả năng phản xạ của cơ thể. Ngoài ra, mangan còn kích thích chuyển hóa chất béo, giảm cholesterol góp phần ngăn ngừa xơ vữa động mạch [6]. 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 [5].

Trạch là một xã gồm 8 thôn thuộc huyện Bố Trạch cách trung tâm thành phố Đồng Hới khoảng 15 km về phía bắc. Theo thống kê thực tế của xã thì tính đến năm 2015, trên toàn xã có đến 90% dân cư thu nhập phụ thuộc chủ yếu vào nông nghiệp, trong đó có rất nhiều hộ dân nuôi tôm thẻ chân trắng, sản lượng lên đến 250 tấn/năm, 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... [3]. Vì vậy việc xác định, đánh giá hàm lượng mangan và kẽm trong tôm thẻ chân trắng nuôi ở khu vực xã Trạch huyện Bố Trạch 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 Analyst 400 của hãng Perkin Elmer (Mỹ).

Các hóa chất sử dụng có độ tinh khiết PA hãng Merck của Đức: Dung dịch chuẩn gốc mangan

^(*) Nghiên cứu sinh, Trường Đại học Quảng Bình.

(1001 ± 2 ppm) và kẽm (1000 ± 2 ppm) chuyên dùng cho phép đo AAS; axit HNO₃ và HCl đặc, H₂O₂ đặc, nước cất hai lần.

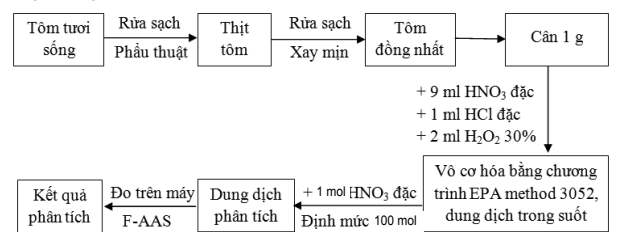
2.1.2. Chuẩn bị mẫu

Mẫu tôm thẻ chân trắng được lấy ở 8 ao nuôi của 8 hộ dân trong 4 thôn (thôn 1, 2, 5 và 7) tại xã Trung Trạch huyện Bồ Trạch. Các ao được lựa chọn để lấy mẫu là những ao đang được dùng thường xuyên cho việc nuôi tôm thẻ chân trắng và đạt hiệu quả cao. Mẫu tôm được ký hiệu là T_{ij}, trong đó: i = 1 ÷ n (thứ tự đợt lấy mẫu), j = 1 ÷ m (vị trí lấy mẫu).

Các mẫu tôm được lấy vào 2 đợt (đợt 1: 01/12/2015 và tôm đã nuôi được 75 ngày tuổi, đợt 2: 27/12/2015). Mỗi đợt gồm 8 mẫu được phân loại theo kích cỡ từ nhỏ đến lớn theo chiều dài, cân nặng của tôm, mỗi mẫu gồm 3 ÷ 6 cá thể, lấy theo phương pháp tổ hợp. Tôm thẻ chân trắng 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 phần vỏ và tráng bằng nước cất, sau đó dùng dao inox tách lấy phần thịt. Mẫu được xay nhuyễn, cất trong tủ lạnh sâu nếu chưa tiến hành phân tích ngay [7].

2.1.3. Tiến hành phân tích

Nghiên cứu tập trung vào sử dụng phương pháp phân tích mangan 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 HNO₃, HCl và H₂O₂). Quy trình xử lý mẫu và phân tích mangan và kẽm trong tôm thẻ chân trắng được thực hiện theo các bước như Hình 1:



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

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. Thực hiện tại Trung tâm Kỹ thuật Đo lường Thử nghiệm - Chi cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng Quảng Bình và chấp nhận những điều kiện hoạt động của thiết bị đã được công bố [3], như nêu ở Bảng 1.

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

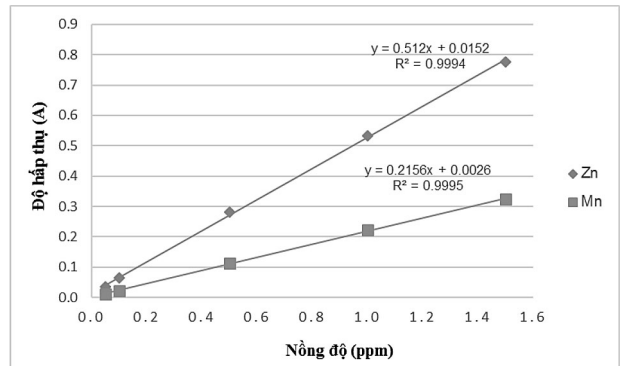
Thông số	Mn	Zn
λ (nm)	279,48	213,86
Khe đo (mm)	2,7/1,8	2,7/1,8
Hỗn hợp khí đốt	KK-C ₂ H ₂	KK-C ₂ H ₂
Kiểu đèn	Catot rỗng mangan	Catot rỗng kẽm
Đèn bổ chính nền	D2	D2

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 mangan và kẽm như khi khảo sát sơ bộ hàm lượng của chúng trong tôm thẻ chân trắng, 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 mangan và kẽm được thể hiện trên Hình 2 và Bảng 2. Đối với mangan phương trình có dạng: A_{Mn} = 0,2156 C + 0,0026, với kẽm phương trình có dạng: A_{Zn} = 0,512 C + 0,0152, trong đó C là nồng độ (ppm).



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

Bảng 2. Các giá trị a, b, S_{y/x}, LOD, LOQ tính từ phương trình đường chuẩn A= bC + a

Các giá trị	a	b	S _{y/x}	R	LOD, ppm	LOQ, ppm
Mn	0,0026	0,2156	0,004	0,9997	0,049	0,163
Zn	0,0152	0,512	0,009	0,9997	0,052	0,173

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phép đo F-AAS định lượng hàm lượng Mn và Zn đã được xác định theo quy tắc “3σ”

[4]. Cụ thể, từ Bảng 2 ta thấy LOD xác định Mn là 0,049 ppm và Zn là 0,052 ppm; LOQ xác định Mn và Zn lần lượt là 0,163 ppm và 0,173 ppm.

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 tôm, rồi lần lượt thêm chuẩn mangan và kẽm vào 4 mẫu đó. Kết quả cho thấy, phương pháp F-AAS khi phân tích mẫu tôm đạt độ lặp lại tương đối tốt RSD < 4,85% đối với mangan và RSD < 1,96% đối với kẽm. Như vậy phương pháp F-AAS đạt được độ lặp lại tốt khi phân tích mangan và kẽm trong tôm thẻ chân trắng.

Độ đúng của phương pháp phân tích mangan và kẽm bất kỳ được xác định thông qua độ thu hồi (Recovery) theo công thức [4]:

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

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 đã được thêm chuẩn. Kết quả phương pháp xác định hàm lượng mangan và kẽm có độ thu hồi dao động từ 92,85% đến 101,46% là hoàn toàn chấp nhận được. Vậy, phương pháp F-AAS có thể sử dụng phân tích mangan và kẽm trong các mẫu tôm thẻ chân trắng.

2.2.3. *Xác định hàm lượng mangan và kẽm trong tôm thẻ chân trắng*

Bảng 3. Kết quả xác định hàm lượng Mn và Zn trong thịt tôm nuôi ở xã Trung Trạch

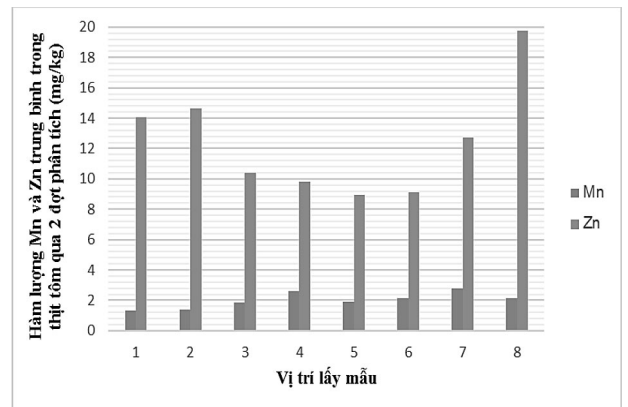
Vị trí lấy mẫu	Hàm lượng kim loại (mg/kg)			
	Mn		Zn	
	Đợt 1	Đợt 2	Đợt 1	Đợt 2
T-VT-1	0,87	1,82	15,30	12,82
T-VT-2	1,16	1,55	13,10	16,15
T-VT-3	1,23	2,51	9,31	11,51
T-VT-4	2,57	2,68	10,97	8,67
T-VT-5	1,63	2,23	7,63	10,23
T-VT-6	1,87	2,34	8,87	9,35
T-VT-7	2,45	3,05	12,45	13,05
T-VT-8	2,05	2,19	20,05	19,52
Trung bình	2,01		12,44	

Kết quả xác định hàm lượng của mangan và kẽm trong 16 mẫu tôm thẻ chân trắng nuôi ở các hộ dân khu vực xã Trung Trạch huyện Bồ Trạch tỉnh Quảng Bình được thể hiện ở Bảng 3.

Từ kết quả ở Bảng 3 cho thấy hàm lượng mangan và kẽm trung bình trong tôm thẻ chân trắng là: 2,01 mg/kg tươi đối với Mn; 12,44 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, tôm nuôi ở khu vực xã Trung Trạch có giá trị dinh dưỡng, đặc biệt là bổ sung các nguyên tố vi lượng mangan và kẽm.

2.2.4. *Đánh giá hàm lượng mangan và kẽm trong tôm thẻ chân trắng*

a. *Đánh giá hàm lượng Mn và Zn trung bình trong tôm theo thời gian và không gian*



Hình 3. Kết quả hàm lượng trung bình của Mn và Zn trong 16 mẫu tôm ở 8 vị trí

Để đánh giá hàm lượng trung bình của mangan và kẽm theo vị trí với thời gian lấy mẫu (tức theo không gian và thời gian) chúng tôi áp dụng phương pháp thống kê vào xử lý số liệu. Từ kết quả thu được, chúng tôi biểu diễn qua Hình 3. Dùng Data Analysis trong Microsoft Excel 2010 và áp dụng phương pháp Anova 1 chiều đánh giá sự khác nhau về hàm lượng các kim loại giữa hai đợt lấy mẫu, thu được các kết quả ở Bảng 4.

Bảng 4. Các giá trị thống kê so sánh $F_{tính}$ và $F_{bảng}$

Kim loại	Min	Max	Độ lệch chuẩn (S)	Độ lệch chuẩn tương đối RSD (%)	$F_{tính}$	P	$F_{bảng} (F_{crit})$
Mn	0,87	3,05	0,61	30,13	4,267	0,058	4,6
Zn	7,63	20,05	3,73	29,96	0,055	0,817	4,6

Từ Bảng 4 ta thấy, $P > 0,05$ và $F_{\text{tính}} < F_{\text{bảng}}$ thì không có sự sai khác và không có ý nghĩa về sai khác. Hay nói cách khác hàm lượng mangan và kẽm trong mẫu tôm ở hai đợt lấy mẫu không khác nhau về mặt thống kê.

Nguyên nhân của sự không khác nhau ở trên có thể giải thích do thời gian lấy mẫu gần nhau nên kích thước và khối lượng tôm thẻ chân trắng thay đổi không đáng kể. Mặt khác địa tầng, cách nuôi và các chỉ tiêu nước trong hồ ở đây khá ổn định.

b. So sánh hàm lượng Mn và Zn trong tôm trên 2 khu vực xã Trung Trạch

Để so sánh hàm lượng mangan và kẽm trung bình trên 2 khu vực xã Trung Trạch huyện Bô Trạch, chúng tôi lấy giá trị hàm lượng mangan và kẽm sau khi phân tích thu được ở vị trí thôn 1 và 2 (Đông - Bắc; ký hiệu: VT_{1,2}) đem so sánh với hàm lượng thu được ở vị trí thôn 5 và 7 (Đông - Nam; ký hiệu: VT_{5,7}), có khác nhau không. Chúng tôi tiến hành so sánh hai giá trị phương sai S_1^2 và S_2^2 (từ tập số liệu hàm lượng mangan và kẽm trong tôm thẻ chân trắng phân tích ở đợt 1 và đợt 2). Kết quả thu được thể hiện qua Bảng 5.

Bảng 5. Bảng thống kê giá trị mangan và kẽm trong tôm trên 2 khu vực xã Trung Trạch

Kim loại	Vị trí lấy mẫu	Hàm lượng trung bình (mg/kg)	Phương sai (S ²)	Phương sai mới (S ² _{pooled})	Độ lệch chuẩn (S _{pooled})	t _{tính}	t _{lý thuyết} (p = 0,05; f = 6)
Mn	T-VT _{1,2}	1,798	0,361	0,245	0,495	1,23	2,447
	T-VT _{5,7}	2,228	0,129				
Zn	T-VT _{1,2}	12,23	6,07	15,92	3,99	0,147	2,447
	T-VT _{5,7}	12,65	25,76				

Từ kết quả ở Bảng 5 cho thấy t_{tính} đều nhỏ hơn t_{lý thuyết} tương ứng với mức ý nghĩa p = 0,05; f = 6. Tức là hàm lượng mangan và kẽm trong tôm ở 2 khu vực xã Trung Trạch là không khác nhau đáng kể về mặt thống kê với p < 0,05. Hay nói cách khác, vị trí lấy mẫu ảnh hưởng không đáng kể đến kết quả phân tích hàm lượng mangan và kẽm trong thịt tôm.

3. Kết luận

Phương pháp F-AAS xác định hàm lượng mangan và kẽm trong 16 mẫu tôm thẻ chân trắng có giới hạn phát hiện thấp, độ lặp lại và độ đúng tốt.

Kết quả phân tích các mẫu tôm thẻ chân trắng

nuôi ở khu vực xã Trung Trạch huyện Bô Trạch tỉnh Quảng Bình, cho thấy hàm lượng mangan và kẽm lần lượt là 0,87 ÷ 3,05 mg/kg tươi và 7,63 ÷ 20,05 mg/kg tươi, đạt tiêu chuẩn cho phép về an toàn thực phẩm. Với hàm lượng này thì đây là loại thực phẩm tốt có khả năng cung cấp các vi lượng mangan và kẽm.

Đã tiến hành đánh giá sự biến động hàm lượng mangan và kẽm theo thời gian và vị trí lấy mẫu, so sánh hàm lượng mangan và kẽm trên 2 khu vực của xã. Kết quả cho thấy hàm lượng mangan và kẽm ở 2 khu vực cũng như hai đợt lấy mẫu không khác nhau về mặt thống kê./.

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 ngày 19/12/2007, Hà Nội.
- [2]. Thái Bá Hồ và Ngô Trọng Lư (2003), *Kỹ thuật nuôi tôm thẻ chân trắng*, NXB Nông nghiệp, Hà Nội.
- [3]. Phạm Luận (2006), *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*, NXB Đại học Quốc gia, Hà Nội.
- [4]. Miller J. C., Miller J. N. (1998), *Statistics for Analytical Chemistry*, 2th, Ellis Howood Limited, Great Britain.
- [5]. 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, 4 (4), p. 113-120.

[6]. Nguyễn Mậu Thành, Hoàng Thị Cẩm Chương, Nguyễn Đức Vượng (2015), “Xác định, đánh giá hàm lượng sắt và mangan trong nước giếng sinh hoạt tại một vài hộ dân trên địa bàn xã Lộc Ninh - Đồng Hới - Quảng Bình”, *Tạp chí Khoa học và Giáo dục*, Đại học Sư phạm Đà Nẵng, 15 (02), tr. 21-25.

[7]. Ngô Văn Tứ, Nguyễn Kim Quốc Việt (2009), “Phương pháp von-ampe hoà tan anot xác định PbII, CdII, ZnII trong Vẹm xanh ở đầm Lăng Cô - Thừa Thiên Huế”, *Tạp chí Khoa học Đại học Huế*, (số 50), tr. 155-163.

DETERMINING AND EVALUATING THE MANGANESE AND ZINC CONTENT IN WHITE LEG SHRIMP (*Litopenaeus vannamei*) RAISED AT TRUNG TRACH COMMUNE, BO TRACH DISTRICT, QUANG BINH PROVINCE

Summary

The flame atomic absorption spectrometry (F-AAS) is applied to determine the manganese and zinc content in white-leg shrimp (*Litopenaeus vannamei*) raised at Trung Trach commune Bo Trach district Quang Binh province. This method has high repeatability with RSD < 4.85%, the recovery from 92.85% to 101.46%, low limit of detection. This result shows that the average manganese and zinc content in white leg shrimp is relatively high (0.87 ÷ 3.05 mg/kg fresh and 7.63 ÷ 20.05 mg/kg fresh) and within the allowed limits according to the regulation No. 46/BYT 2007.

Keywords: White-leg shrimp, manganese, zinc, AAS method.

Ngày nhận bài: 24/3/2016; Ngày nhận lại: 13/5/2016; Ngày duyệt đăng: 27/6/2016.