

# PHÂN TÍCH, ĐÁNH GIÁ HÀM LƯỢNG ĐỒNG VÀ SẮT TRONG HÀU Ở KHU VỰC SÔNG GIANH THỊ XÃ BA ĐỒN, TỈNH QUẢNG BÌNH

• ThS. Nguyễn Mậu Thành<sup>(\*)</sup>

## Tóm tắt

*Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) đã được áp dụng để xác định hàm lượng đồng và sắt trong hàu ở khu vực sông Gianh thị xã Ba Đồn, tỉnh Quảng Bình. Phương pháp này cho độ lặp lại cao với RSD < 3,08%, độ thu hồi 94,6 ÷ 105,5%, giới hạn phát hiện thấp. Kết quả cho thấy hàm lượng trung bình đồng và sắt trong hàu xác định được tương đối cao (13,33 ÷ 19,56 µg/g tươi và 21,15 ÷ 29,97 µg/g tươi), mức độ an toàn nằm trong giới hạn cho phép theo quy định 46/BYT-2007.*

*Từ khóa: Sông Gianh, hàu, đồng, sắt, phương pháp AAS.*

### 1. Đặt vấn đề

Sông Gianh là con sông chảy trên địa phận tỉnh Quảng Bình, bắt nguồn từ khu vực ven núi Cô Pi cao 2017 m 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. Đây là một địa danh khá nổi tiếng và là vùng cung cấp nguồn hải sản phong phú, trong đó có hàu, sử dụng làm nguyên liệu cho nhiều món ăn đặc sản.

Hàu (*Crassostrea rivularis*) là loài động vật nhuyễn thể thuộc nhóm thân mềm hai mảnh vỏ thường sống ở các ghềnh đá ven bờ biển hay khá phổ biến ở nhiều cửa sông. Thịt hàu được xếp vào loại thực phẩm có giá trị dinh dưỡng cao, giàu đạm amino-acide tyrosine. Nhờ chất này mà não bộ có thể tăng cường chuyển hóa năng lượng trí tuệ, giảm stress và có tác dụng kích thích, điều tiết tốt tâm trạng. Trong thịt hàu có chứa nhiều vitamin A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>... sắt, canxi, đồng, magie, iot và hơn 16 chất vi dinh dưỡng, đặc biệt là vitamin E, sắt và kẽm [2], [3]. Sắt (Fe) là một trong những yếu tố vi lượng rất cần thiết cho cơ thể. Cơ thể được cung cấp đầy đủ sắt sẽ giúp bạn khỏe mạnh và tràn đầy năng lượng. Đây là khoáng chất thiết yếu cho cuộc sống, đặc biệt là cho người lớn trong thời kỳ thai sản và trẻ em ở những năm tháng đầu đời. Nhưng nếu thiếu hụt sắt sẽ gây ra mệt mỏi, cơ thể suy nhược, thiếu máu, sự trao đổi chất cũng chậm lại... Mặt khác 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 huỷ của các vitamin, làm mất giá trị dinh dưỡng của thức ăn [6].

Tuy nhiên, vấn đề kiểm soát chất lượng an toàn thực phẩm đối với các sản phẩm này vẫn chưa được quan tâm đúng mức. Ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường tự nhiên, đặc biệt trong nước biển, sông, hồ là một vấn đề ảnh hưởng đến sự tích lũy kim loại nặng đối với các loài nhuyễn thể. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng các loại động vật có thể tích tụ một số chất ô nhiễm, ô nhiễm môi trường được đánh giá thông qua cơ thể sống. Khả năng tích lũy lâu dài làm giảm chất lượng thủy sản và gây hại cho con người thông qua dây chuyền thực phẩm [3]. Vì vậy trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu phân tích, đánh giá hàm lượng đồng và sắt trong hàu ở khu vực sông Gianh thị xã Ba Đồn, tỉnh Quảng Bình bằng phương pháp F-AAS.

### 2. Nội dung nghiên cứu

#### 2.1. Thực nghiệm

##### 2.1.1. Dụng cụ, thiết bị và hóa chất

Dụng cụ, thiết bị: Các ống nghiệm thủy tinh chịu nhiệt 30 ml có nắp xoáy; Cốc thủy tinh chịu nhiệt, thể tích 100 ml, 250 ml, 1000 ml; Bình định mức thủy tinh, thể tích 25 ml, 50 ml, 100 ml, 1000 ml; bếp điện; máy xay; bộ dao mổ y tế; Các pipette Eppendorf và đầu hút. Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử Analyst 400 của hãng Perkin Elmer tích hợp ba kỹ thuật ngọn lửa.

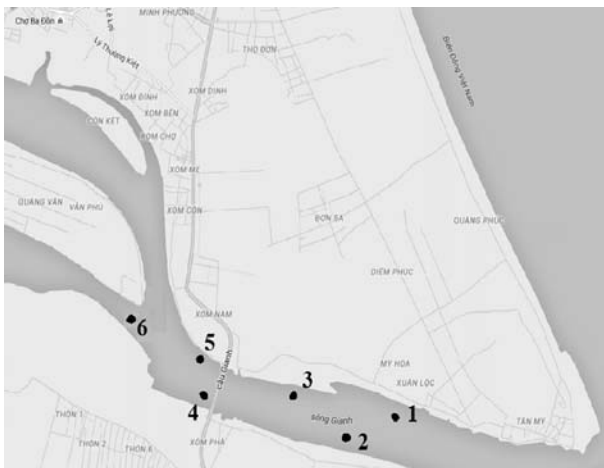
Hoá chất: Các hóa chất dung dịch chuẩn sắt (998 ± 2 ppm), đồng (1000 ± 2 ppm) sử dụng có độ tinh khiết PA hãng Merck của Đức; axit HNO<sub>3</sub> đặc, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đặc, nước cất.

##### 2.1.2. Chuẩn bị mẫu

Sáu vị trí lấy mẫu (1 ÷ 6) được trình bày trên

<sup>(\*)</sup> Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quảng Bình.

Hình 1, mẫu được lấy ở trạng thái sống, sau đó được cọ rửa sạch trước khi tiến hành đo các chỉ tiêu. Các mẫu hào được lấy 2 lần (lần 1 vào ngày 04/7/2015, lần 2 vào ngày 09/8/2015). Mỗi lần gồm 6 mẫu được phân loại theo kích cỡ từ nhỏ đến lớn theo chiều dài của hào, mỗi mẫu gồm 5 ÷ 10 cá thể, lấy theo phương pháp tổ hợp. Mẫu hào được chuyển ngay về phòng thí nghiệm sau khi lấy mẫu và được xử lý sơ bộ trước khi tiến hành phân tích: Ngâm trong khoảng thời gian 24 giờ, 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 [8].

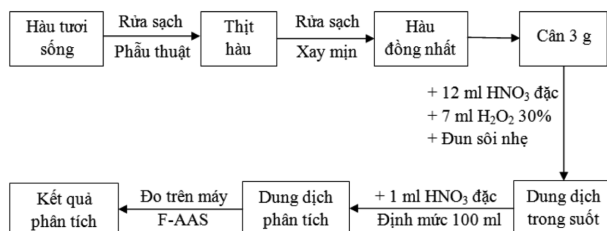


Hình 1. Vị trí các khu vực lấy mẫu hào

Các mẫu hào được ký hiệu  $H_{ij}$ , trong đó:  $i = 1 \div n$  (thứ tự đợt lấy mẫu),  $j = 1 \div m$  (vị trí lấy mẫu).

### 2.1.3. Tiến hành phân tích

Nghiên cứu tập trung vào xây dựng phương pháp phân tích đồng và sắt trên thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử bằng kỹ thuật xử lý mẫu ướt (phá mẫu bằng hỗn hợp  $HNO_3$  và  $H_2O_2$ ). Quy trình xử lý mẫu và phân tích đồng, sắt trong hào được thực hiện theo các bước như Hình 2 [6]:



Hình 2. Quy trình xử lý mẫu, phân tích Cu và Fe trong hào bằng phương pháp F-AAS

### 2.1.4. Phương pháp phân tích

Trong nghiên cứu này, áp dụng kỹ thuật phân tích quang phổ hấp thụ nguyên tử với 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 [5], như nêu ở Bảng 1.

Bảng 1. Điều kiện đo F-AAS xác định đồng và sắt trong hào

| Thông số         | Cu              | Fe             |
|------------------|-----------------|----------------|
| $\lambda$ (nm)   | 324,75          | 248,33         |
| Khe đo (mm)      | 2,7/1,8         | 2,7/1,8        |
| Hỗn hợp khí đốt  | KK- $C_2H_2$    | KK- $C_2H_2$   |
| Kiểu đèn         | Catot rỗng đồng | Catot rỗng sắt |
| 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 đồng và sắt như khi khảo sát sơ bộ hàm lượng của chúng trong hào, rồi tiến hành đo độ hấp thụ quang của dung dịch đó.

### 2.2. Kết quả và thảo luận

#### 2.2.1. Kích thước và khối lượng của hào

Qua hai đợt lấy mẫu chúng tôi đã thu được 86 mẫu hào, kích thước và khối lượng của hào ở khu vực sông Gianh thị xã Ba Đồn tại thời điểm khảo sát được thể hiện qua Bảng 2.

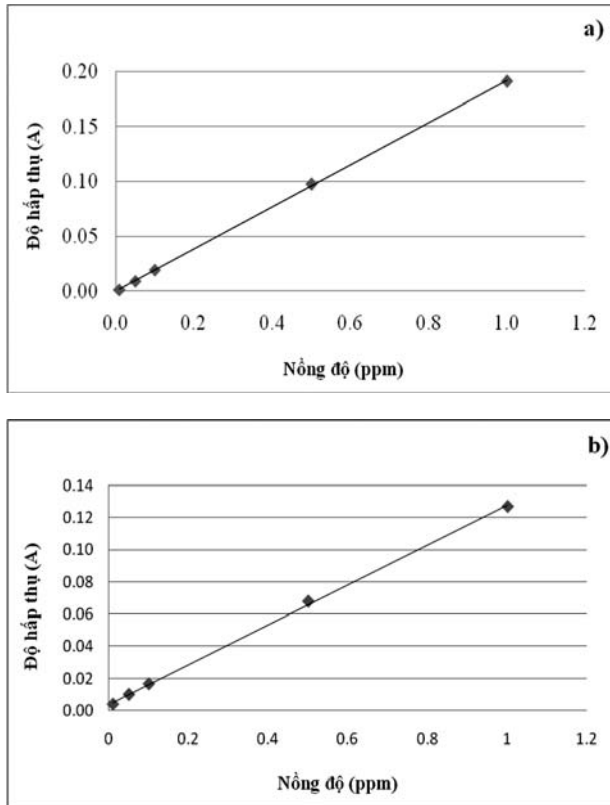
Bảng 2. Kích thước và khối lượng của hào thu tại cửa sông Gianh

| Giá trị    | Hào cửa sông    |                  |
|------------|-----------------|------------------|
|            | Kích thước (cm) | Khối lượng (g)   |
| Minimum    | 2,95            | 39,48            |
| Maximum    | 5,87            | 45,61            |
| Trung bình | $4,65 \pm 0,51$ | $42,31 \pm 0,65$ |

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

Đường chuẩn xác định hàm lượng đồng và sắt được thể hiện trên Hình 3. Đối với đồng phương trình có dạng:  $A_{Cu} = 0,191.C + 0,00003$  (hệ số tương quan  $R_{Cu} = 0,999$ ), với sắt phương trình có dạng  $A_{Fe} = 0,124.C + 0,003$  (hệ số tương quan  $R_{Fe} = 0,998$ ), trong đó C là hàm lượng (ppm). Nồng độ của đồng cũng như sắt có sự tương quan tuyến tính tốt trong khoảng nồng độ  $0,01 \div 1,10$  ppm. Giới

hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) của phép đo F-AAS trong phép xác định đồng và sắt đã được xác định. LOD xác định đồng là 0,016 ppm và sắt là 0,035 ppm; LOQ xác định đồng và sắt lần lượt là 0,048 ppm và 0,105 ppm.



Hình 3. Đường chuẩn xác định Cu a) và Fe b)

2.2.3. 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 6 mẫu hào, rồi lần lượt thêm chuẩn đồng và sắt vào 6 mẫu đó. Kết quả cho thấy, phương pháp F-AAS khi phân tích mẫu hào đạt độ lặp lại tương đối tốt  $RSD < 3,08\%$  đối với đồng và  $RSD < 2,36\%$  đối với sắt. Như vậy phương pháp F-AAS đạt được độ lặp lại tốt khi phân tích đồng và sắt trong hào.

Độ đúng của phương pháp phân tích đồng và sắt bất kỳ được xác định thông qua độ thu hồi (Recovery) theo công thức:

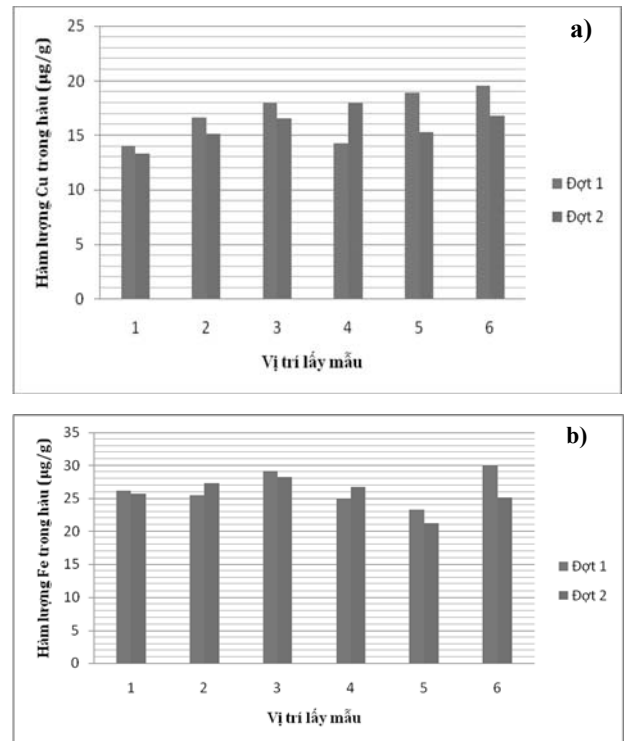
$$Rev(\%) = \frac{x_2}{x_0 + x_1} \times 100.$$

Trong đó,  $x_0$  là nồng độ chất phân tích trong mẫu;  $x_1$  là nồng độ chất chuẩn thêm vào mẫu;  $x_2$  là

nồng độ xác định được trong mẫu đã thêm chuẩn. Kết quả phương pháp xác định hàm lượng đồng và sắt có độ thu hồi lần lượt đạt từ  $94,6 \div 105,5\%$ . Vậy, phương pháp F-AAS có thể áp dụng phân tích đồng và sắt trong các mẫu hào.

2.2.4. Xác định hàm lượng đồng và sắt trong hào ở khu vực sông Gianh

Áp dụng các điều kiện thí nghiệm thích hợp, tiến hành phân tích. Kết quả xác định được hàm lượng của đồng và sắt trong 12 mẫu hào ở khu vực sông Gianh thị xã Ba Đồn, tỉnh Quảng Bình được biểu diễn trên Hình 4.

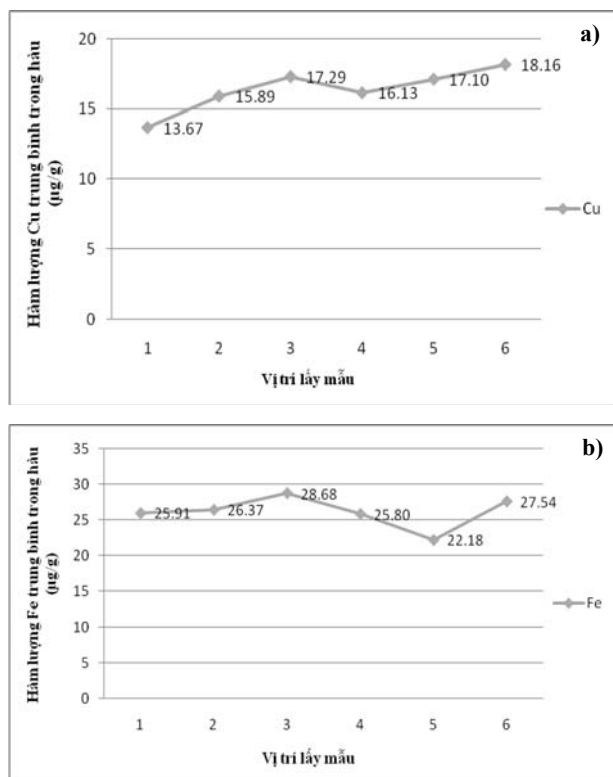


Hình 4. Kết quả xác định hàm lượng Cu a) và Fe b) trong hào ở sông Gianh

Từ kết quả trên Hình 4 cho thấy hàm lượng đồng và sắt trung bình trong hào là tương đối cao ( $16,37 \mu\text{g/g}$  tươi đối với Cu và  $26,08 \mu\text{g/g}$  tươi đối với Fe) 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, thịt hào ở khu vực sông Gianh thị xã Ba Đồn có giá trị dinh dưỡng cao, đặc biệt là chất sắt và đồng.

2.2.5. Đánh giá hàm lượng đồng và sắt trong hào ở khu vực sông Gianh

a. Đánh giá hàm lượng đồng và sắt trung bình trong hào tại thời điểm khảo sát



**Hình 5. Kết quả hàm lượng trung bình của Cu a) và Fe b) trong 12 mẫu hào ở 6 vị trí**

Để đánh giá hàm lượng trung bình của đồng và sắt theo vị trí với thời gian lấy mẫu chúng tôi áp dụng phương pháp thống kê vào xử lý số liệu. Từ kết quả thu được, chúng tôi biểu diễn qua Hình 5. Dùng Data Analysis trong Microsoft Excel 2010, áp dụng phương pháp Anova 1 chiều đánh giá sự

**Bảng 4. Bảng thống kê giá trị đồng và sắt trong hào trên 2 khu vực sông Gianh**

| Kim loại | Vị trí lấy mẫu      | Hàm lượng trung bình (µg/g) | Phương sai (S <sup>2</sup> ) | Phương sai mới (S <sup>2</sup> <sub>pooled</sub> ) | Độ lệch chuẩn (S <sub>pooled</sub> ) | F <sub>tính</sub> | F <sub>lý thuyết</sub> | t <sub>tính</sub> | t <sub>lý thuyết</sub> (p= 0,05; f=4) |
|----------|---------------------|-----------------------------|------------------------------|--|--------------------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|---------------------------------------|
| Cu       | VT <sub>1,3,5</sub> | 16,02                       | 4,16                         | 36,0   | 6,0                                  | 16,34             | 15,45                  | 0,76              | 4,303                                 |
|          | VT <sub>2,4,6</sub> | 12,31                       | 68,0                         |  |                                      |                   |                        |                   |                                       |
| Fe       | VT <sub>1,3,5</sub> | 25,59                       | 10,67                        | 5,73   | 2,39                                 | 13,54             | 15,44                  | - 0,5             | 2,776                                 |
|          | VT <sub>2,4,6</sub> | 26,57                       | 0,788                        |  |                                      |                   |                        |                   |                                       |

Từ bảng trên ta thấy t<sub>lý thuyết</sub> đều lớn hơn t<sub>tính</sub>, nên hàm lượng đồng và sắt trung bình trong hào là không khác nhau đáng kể về mặt thống kê với mức ý nghĩa p < 0,05. Kết quả cho thấy giá trị đồng trong hào ở khu vực Đông – Bắc bờ sông cao hơn giá trị đồng trong hào ở khu vực Đông – Nam bờ sông. Ngược lại giá trị sắt trong hào ở

khác nhau về hàm lượng các kim loại giữa hai đợt lấy mẫu, thu được các kết quả ở Bảng 3.

**Bảng 3. Các giá trị thống kê so sánh F<sub>tính</sub> và F<sub>bảng</sub>**

| Me | Min  | Max  | Độ lệch chuẩn (S) | Độ lệch chuẩn tương đối RSD (%) | F <sub>tính</sub> | P    | F <sub>bảng</sub> (Fcrit) |
|----|------|------|-------------------|---------------------------------|-------------------|------|---------------------------|
| Cu | 13,3 | 19,6 | 2,01              | 12,26                           | 0,82              | 0,39 | 4,96                      |
| Fe | 21,2 | 30,0 | 2,46              | 9,44                            | 0,27              | 0,62 | 4,96                      |

Ghi chú: Me là hàm lượng trung bình của kim loại trong hào.

Từ Bảng 3 ta thấy, hàm lượng đồng và sắt trong mẫu hào ở hai lần lấy mẫu không khác nhau về mặt thống kê. Nguyên nhân có thể giải thích do địa tầng, các chỉ tiêu nước ở đây khá ổn định, mặt khác thời gian lấy mẫu gần nhau và chưa có sự biến đổi rõ rệt về lượng mưa.

*b. So sánh hàm lượng đồng và sắt trên 2 khu vực sông Gianh*

Để so sánh hàm lượng đồng và sắt trung bình trên 2 khu vực sông Gianh chúng tôi lấy giá trị hàm lượng đồng và sắt sau khi phân tích thu được ở vị trí 1, 3 và 5 (Đông - Bắc bờ sông; ký hiệu: VT<sub>1,3,5</sub>) đem so sánh với hàm lượng thu được ở vị trí 2, 4 và 6 (Đông - Nam bờ sông; ký hiệu: VT<sub>2,4,6</sub>). Sở dĩ chúng tôi làm như vậy là vì khi lấy mẫu, hào thu được chủ yếu tập trung khu vực 2 bên bờ sông, đây có lẽ là đặc điểm sinh sống của hào. Mặt khác ở giữa sông chúng tôi lấy mẫu cũng gặp nhiều khó khăn hơn. Kết quả thu được thể hiện qua Bảng 4.

khu vực Đông – Bắc bờ sông thấp hơn giá trị sắt trong hào ở khu vực Đông – Nam bờ sông tại các vị trí khảo sát.

**3. Kết luận**

Phương pháp F-AAS xác định hàm lượng đồng và sắt trong 12 mẫu hào có độ lặp lại, độ chính xác cao và giới hạn phát hiện thấp.

Kết quả phân tích các mẫu hào ở khu vực sông Gianh thị xã Ba Đồn, tỉnh Quảng Bình, cho thấy hàm lượng đồng và sắt trung bình cao lần lượt là  $13,33 \div 19,56 \mu\text{g/g}$  tươi và  $21,15 \div 29,97 \mu\text{g/g}$  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 đồng và sắt.

Nghiên cứu đã tiến hành đánh giá sự biến động hàm lượng đồng, sắt theo thời gian và vị trí lấy mẫu, so sánh hàm lượng đồng và sắt trên 2 bờ sông. Kết quả cho thấy hàm lượng đồng và sắt ở 2 bên bờ sông khác nhau không đáng kể về mặt thống kê./.

### Tài liệu tham khảo

[1]. Bộ Y tế, *Quy 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.

[2]. Đặng Thúy Bình, Nguyễn Thanh Sơn, Nguyễn Thị Thu Nga (2006), “Nghiên cứu sự tích lũy kim loại nặng trong Ốc hương và một số đối tượng thủy sản (Vẹm, Hải sâm, Rong sụn) tại đảo Điệp Sơn, Vịnh Vân Phong, Khánh Hòa”, *Tạp chí Khoa học - Công nghệ Thủy sản*, Trường Đại học Nha Trang, (số 03-04), tr. 55-62.

[3]. Nguyễn Chính (1996), *Một số loài động vật nhuyễn thể (Mollusca) có giá trị kinh tế ở biển Việt Nam*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.

[4]. Nguyễn Văn Khánh, Phạm Văn Hiệp (2009), “Nghiên cứu sự tích lũy kim loại nặng Cadmium (Cd) và Chì (Pb) của loại Hến (Corbicula SP.) vùng cửa sông ở Thành phố Đà Nẵng”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, Đại học Đà Nẵng, 1 (30), tr. 83-89.

[5]. Phạm Luận (2006), *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*, NXB Đại học Quốc gia, Hà Nội.

[6]. Lê Thị Mùi (2008), “Sự tích tụ Chì và Đồng trong một số loài nhuyễn thể hai mảnh vỏ vùng ven biển Đà Nẵng”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, Đại học Đà Nẵng, 4 (27), tr. 49-54.

[7]. Nguyễn Mậu Thành, Hoàng Thị Cẩm Chương, Nguyễn Đức Vương (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.

[8]. Ngô Văn Tứ, Nguyễn Kim Quốc Việt (2009), “Phương pháp von-ampe hoà tan anot xác định  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  trong Vẹm xanh ở đầm Lăng Cô - Thừa Thiên Huế”, *Tạp chí Khoa học, Đại học Huế*, (số 50), tr. 155-163.

## ANALYSING AND MEASURING COPPER AND IRON CONTENT IN OYSTERS IN GIANH RIVER AT BA DON TOWN, QUANG BINH PROVINCE

### Summary

The atomic absorption spectrophotometric method (AAS) has been applied to determine the copper and iron content in oysters in Gianh River in Ba Don Town, Quang Binh province. This method has a high repeatability of  $\text{RSD} < 3.08\%$ , recovery between  $94.6 \div 105.5\%$ , and low detection limit. This result shows that the average copper and iron content in oysters is relatively high ( $13.33 \div 19.56 \mu\text{g/g}$  fresh and  $21.15 \div 29.97 \mu\text{g/g}$  fresh, respectively), the safety level is within the allowed limits under the regulation No. 46/BYT 2007.

Key words: Gianh River, oysters, copper, iron, AAS method

Ngày nhận bài: 30/9/2015; Ngày nhận lại: 23/10/2015; Ngày duyệt đăng: 22/12/2015.