

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MANGAN VÀ KẼM TRONG CÁ LÓC (*Channa maculata*) NUÔI Ở KHU VỰC XÃ NGƯ THỦY BẮC, HUYỆN LỆ THỦY, TỈNH QUẢNG BÌNH

Nguyễn Mậu Thành¹

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 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 < 3,95%, độ thu hồi 92,83 ÷ 102,36%, giới hạn phát hiện thấp. Kết quả cho thấy hàm lượng trung bình mangan và kẽm trong cá lóc là: (0,361 ÷ 3,018 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, mangan, kẽm, phương pháp AAS

1. Mở đầu

Đã từ lâu cá lóc (*Channa maculata*) không còn xa lạ với chúng ta. 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... Là loại cá cho năng suất cao, sản phẩm giàu dinh dưỡng 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 [1].

Trong cơ thể người, mangan (Mn) duy trì một số men quan trọng và tăng cường quá trình tạo xương, cần cho quá trình tổng hợp protein, làm giảm lượng

đường trong máu tránh khỏi tiểu đường. Ngoài ra, mangan còn kích thích chuyển hóa chất béo, giảm cholesterol góp phần ngăn ngừa xơ vữa động mạch. Tuy nhiên, nếu hàm lượng mangan vượt mức cho phép sẽ dẫn đến hiện tượng ngộ độc, gây rối loạn thần kinh với biểu hiện rung giật kiểu Parkinson [2]. 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 [3].

Những năm trở lại đây tình trạng suy giảm nguồn lợi thủy hải sản trở nên đáng báo động, trong khi đó nhu cầu

¹Trường Đại học Quảng Bình
Email: thanhhk18@gmail.com

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, 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... [4]. Vì vậy, việc xác định, đánh giá hàm lượng mangan 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

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, 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 mangan (1001 ± 2 ppm) và kẽm (1000 ± 2 ppm) chuyên dùng cho phép đo AAS; axit HNO_3 và MgNO_2 đặc, nước cất hai lần.

2.2. Chuẩn bị mẫu

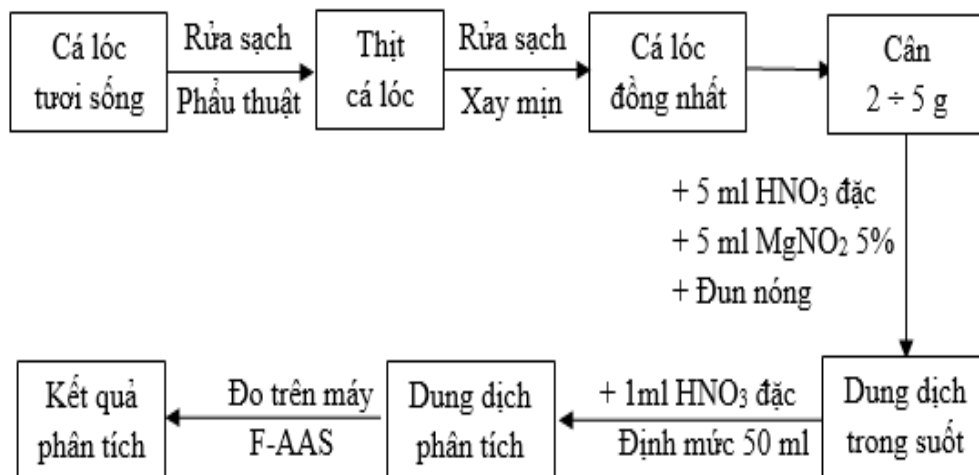
Mẫu cá lóc được lấy ở 8 ao nuôi của 8 hộ dân trong 4 thôn tại xã Ngư Thủy Bắc, huyện Lệ Thủy. Các ao được lựa chọn để lấy mẫu là những ao đang được dùng thường xuyên cho việc nuôi cá lóc và đạt hiệu quả cao. Mẫu cá được ký hiệu là CL_{ij} , trong đó: $i = 1 \div n$ (thứ tự đợt lấy mẫu), $j = 1 \div m$ (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°C nếu chưa tiến hành phân tích ngay [3], [5].

2.3. Phương pháp 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 HNO_3 và MgNO_2). Quy

trình xử lý mẫu, phân tích mangan và kẽm trong thịt cá lóc được thực hiện theo các bước như hình 1.



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

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 [4], như nêu ở bảng 1.

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

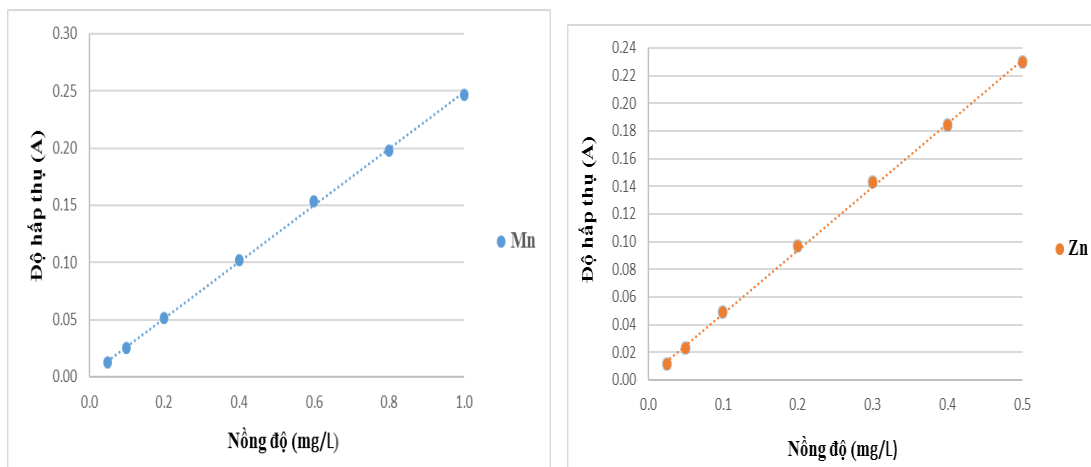
Thông số	Mn	Zn
Bước sóng (nm)	279,5	213,9
Khe đo (nm)	0,2	0,5
Cường độ đèn (mA)	7	4
Chiều cao burner (mm)	5	6
Hỗn hợp khí đốt	KK-C ₂ H ₂	KK-C ₂ H ₂

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 mẫu cá lóc, rồi tiến hành đo độ hấp thụ quang của dung dịch đó.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. 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. Đối với mangan phương trình có dạng: $A_{Mn} = 0,2467 C + 0,0018$, với kẽm phương trình có dạng: $A_{Zn} = 0,459 C + 0,0021$, trong đó C là nồng độ (mg/L).



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

Để xác định giới hạn phát hiện (LOD) và độ nhạy của phương pháp, chúng tôi áp dụng theo quy tắc “3 σ ” [6]. Theo quy tắc này, giới hạn phát hiện được tính như sau: $y = y_b + 3\sigma$ 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 $y = a + bC$ do đó $C = (y - a)/b$. Trong đó, y_b là nồng độ hoặc tín hiệu mẫu trắng; σ_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 $y = a + bC$. 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 [6]:

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

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)
Mn	0,0018	0,2467	0,002	0,9997	0,029	0,097
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 mangan và kẽm đã được xác định. LOD xác định Mn là 0,029 mg/L và Zn là 0,017 mg/L; LOQ xác định Mn và Zn lần lượt là 0,097 mg/L và 0,057 mg/L.

3.2. 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 mangan 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 $RSD < 3,95\%$ đối với mangan và $RSD < 2,18\%$ đối với kẽm. Như vậy phương pháp F-AAS đạt được độ lặp lại tốt khi xác định mangan và kẽm trong thịt cá lóc.

Độ đúng của phương pháp phân tích mangan và kẽm bất kỳ được xác định thông qua độ thu hồi (Recovery) theo công thức [6]:

$$Rev(\%) = \frac{C_2 - C_1}{C_0} \times 100. \text{ Trong đó, } C_0$$

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 mangan và kẽm có độ thu hồi dao động từ 92,83% đến 102,36% là hoàn toàn chấp nhận được. Vậy, phương pháp F-AAS có thể sử dụng xác định mangan và kẽm trong các mẫu thịt cá lóc.

3.3. Xác định hàm lượng mangan và kẽm trong cá lóc

Từ những kết quả nghiên cứu phân tích ở trên, chúng tôi áp dụng theo công

$$\text{thức: } C = \frac{(a - b)d_f \times 50}{m} \text{ để tính và}$$

biểu thị kết quả của mangan 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 mangan và kẽm trong 16 mẫu cá lóc nuôi ở các hộ dân thuộc khu vực xã Ngư Thủy Bắc, huyện Lệ Thủy, tỉnh Quảng Bình được thể hiện ở bảng 3.

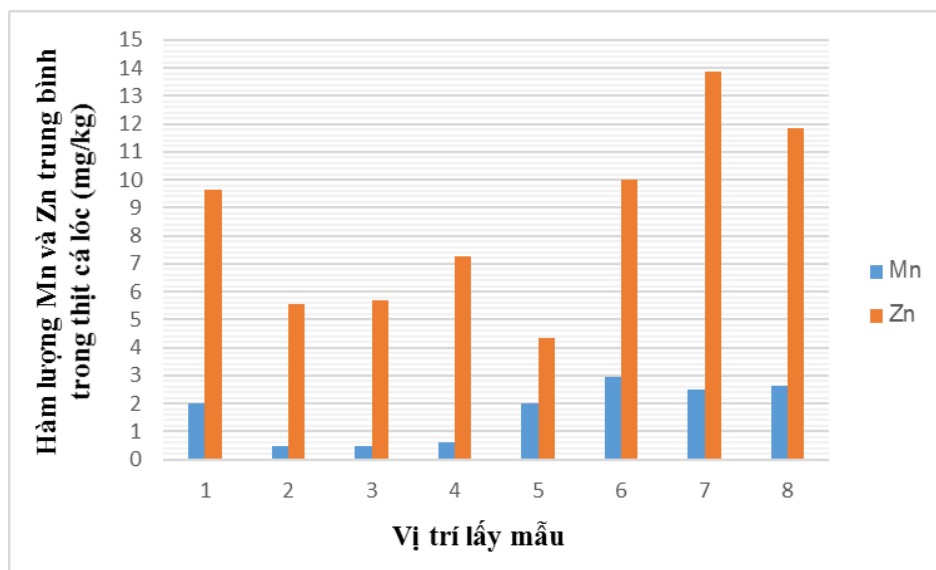
Bảng 3: Kết quả xác định hàm lượng Mn và Zn trong thịt cá lóc

Vị trí lấy mẫu	Hàm lượng kim loại (mg/kg)			
	Mn		Zn	
	Đợt 1	Đợt 2	Đợt 1	Đợt 2
CL-VT ₁	2,056	1,967	9,451	9,861
CL-VT ₂	0,430	0,483	5,052	6,103
CL-VT ₃	0,361	0,572	5,515	5,847
CL-VT ₄	0,511	0,725	7,104	7,405
CL-VT ₅	2,625	1,372	4,163	4,501
CL-VT ₆	3,018	2,906	10,256	9,758
CL-VT ₇	2,679	2,283	14,704	13,027
CL-VT ₈	2,501	2,730	11,683	12,014
Min	0,361		4,163	
Max	3,018		14,704	
Độ lệch chuẩn (S)	1,029		3,270	
Trung bình	1,701		8,528	

Từ kết quả ở bảng 3 cho thấy hàm lượng mangan và kẽm trung bình trong cá lóc là: 1,701 mg/kg tươi đối với Mn; 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 [7]. 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 mangan và kẽm.

3.4. Đánh giá hàm lượng Mn và Zn trung bình trong cá lóc theo thời gian và không gian



Hình 3: Kết quả hàm lượng trung bình của Mn và Zn trong 16 mẫu cá 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 Anova 1 chiều [8]. Từ kết quả thu được, chúng tôi biểu diễn hàm lượng

trung bình của mangan và kẽm qua Hình 3. Dùng chức năng Data Analysis trong Microsoft Excel 2010 để 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: Kết quả phân tích Anova 1 chiều của sự biến động hàm lượng các kim loại

Kim loại	Nguồn phương sai	Tổng bình phương	Bậc tự do	Phương sai	$F_{tính}$	P	$F_{bảng}$ (F_{crit})
Mn	Giữa các vị trí	0,082	1	0,082	0,072	0,792	4,600
	Sai số thí nghiệm	15,796	14	1,128			
	Phương sai tổng	15,878	15				
Zn	Giữa các vị trí	0,022	1	0,022	0,002	0,966	4,600
	Sai số thí nghiệm	160,384	14	11,456			
	Phương sai tổng	160,406	15				

Từ bảng 4 ta thấy, với $P > 0,05$ và $F_{tính} < F_{bảng}$ 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 cá lóc 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 cá lóc thay đổi không đáng kể. Mặt khác địa tầng, cách nuôi và các chỉ tiêu nước trong hồ ở đây khá ổn định.

4. Kết luận

Phương pháp F-AAS là phương pháp thích hợp để xác định hàm lượng mangan 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 cá lóc nuôi ở các hộ dân thuộc khu vực xã Ngư Thủy Bắc, huyện Lệ Thủy, tỉnh Quảng Bình cho thấy hàm lượng mangan và kẽm lần lượt trong khoảng: $0,361 \div 3,018$ mg/kg tươi và $4,163 \div 14,704$ mg/kg tươi.

Đã tiến hành đánh giá sự biến động hàm lượng mangan và kẽm trong thịt cá lóc theo thời gian và vị trí lấy mẫu. Kết quả cho thấy hàm lượng mangan và kẽm ở hai đợt lấy mẫu không khác nhau về mặt thống kê.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ngô Trọng Lư, Thái Bá Hồ (2003), *Kỹ thuật nuôi thủy đặc sản nước ngọt*, Nhà xuất bản Nông nghiệp, Hà Nội
2. Nguyễn Mậu Thành, Võ Thị Kim Dung, Nguyễn Đức Vượng (2016), “Phân tích, đánh giá hàm lượng đồng và mangan trong tôm thẻ chân trắng nuôi ở khu vực

xã Trung Trạch huyện Bố Trạch tỉnh Quảng Bình”, *Tạp chí Khoa học và Giáo dục*, Trường Đại học Sư phạm Huế, Đại học Huế, số 03 (39), tr. 93-100

3. 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), tr. 113-120

4. Phạm Luận (2006), *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia, Hà Nội

5. 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

6. Miller J. C., Miller J. N. (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Ed. 6th, Pearson Education Limited, England

7. 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

8. Miller J. C., Miller J. N. (1998), *Statistics for Analytical Chemistry*, 2th, Ellis Howood Limited, Great Britain

**DETERMINATION THE MANGANESE AND ZINC CONTENT IN
SNAKE-HEAD FISH (*Channa maculata*) AT NGU THUY BAC COMMUNE,
LE THUY DISTRICT, QUANG BINH PROVINCE**

ABSTRACT

The flame atomic absorption spectrometry (F-AAS) is applied to determine the manganese and zinc content in Snake-head fish at Ngu Thuy Bac commune Le Thuy district Quang Binh province. This method has high repeatability with RSD < 3.95%, the recovery from 92.83 % to 102.36%, which is a low limit of detection. This result shows that the average manganese and zinc content in Snake-head fish is (0.361 ÷ 3.018 mg/kg fresh and 4.163 ÷ 14.704 mg/kg fresh) and within the allowed limits according to the regulation No. 46/BYT 2007.

Keywords: Snake-head fish, manganese, zinc, AAS method

(Received: 29/6/2018, Revised: 24/10/2018, Accepted for publication: 19/3/2019)