

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CADIMI TRONG MỘT SỐ LOÀI CÁ NƯỚC NGỌT BẰNG PHƯƠNG PHÁP ICP-OES

Nguyễn Quốc Thắng^{1*}, Lê Văn Tấn¹, Nguyễn Thị Kim Phượng²

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

²Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 20-5-2015; Chấp nhận đăng 21-12-2015

Abstract

Analyses of cadmium concentrations in freshwater fishes were performed using ICP-OES. The emission line, source power, gas flow rate, volume of sample and amount of Cd were optimized. The effects of several foreign ions (Na, K, Ca, Mg, Al, Fe) were also investigated. Linear range was from 2 µg/L to 200 mg/L and linear regression was $y = 1864.9x + 44.675$, with correlation coefficient 0.9999. The limit of detection and limit of quantification were 0.52 and 1.73 µg/L, respectively. Recovery yield of Cd in the spiked *Oreochromis* sp. samples was almost 94.4 %. Concentrations of Cd in fish samples ranged from 22.7 ± 2.9 to 28.6 ± 3.1 µg.kg⁻¹ and lower than permitted level set by Ministry of Health of Vietnam.

Keywords. Cadmium, ICP-OES, freshwater.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, cùng với sự phát triển nhanh chóng của ngành công nghiệp, lượng chất thải vào môi trường cũng tăng lên. Mặc dù nhà nước ta đã có những quy định về tiêu chuẩn chất lượng nước thải, nhưng trên thực tế, nhiều doanh nghiệp chưa thật sự đầu tư xử lý nước thải và chất thải vì rất tốn kém. Do đó, môi trường sống ngày càng bị ô nhiễm với mức độ tăng dần. Sinh vật và nhất là các loài thủy sản sống trong môi trường ô nhiễm sẽ bị ảnh hưởng đến sự sinh trưởng, phát triển [1, 2]. Các kim loại nặng trong nước xâm nhập vào cơ thể động vật qua mang, hệ tiêu hoá và da rồi tích tụ trong cơ thể chúng [3,4,5]. Đa số kim loại nặng không có chức năng sinh học trong cơ thể sinh vật, chúng gây ngộ độc cho sinh vật khi vượt nồng độ cho phép [3, 6].

Thủy sản, nhất là cá, là nguồn thực phẩm quan trọng cung cấp chất đạm trong khẩu phần ăn và cũng là món ăn được nhiều người ưa chuộng vì chứa ít cholesterol. Tuy nhiên, nếu ăn phải những loại thủy sản bị nhiễm kim loại nặng thì sẽ gây nguy hại cho sức khỏe con người.

Cd không phải là kim loại cần thiết, không có chức năng sinh học nhưng lại có độc tính cao [7]. Một số triệu chứng được biết đến khi ngộ độc Cd là tổn thất ở hệ thần kinh và thận, rối loạn chức năng các cơ quan sinh dục và rối loạn các chức năng phối.

Vì vậy, thường xuyên giám sát hàm lượng kim

loại nặng trong các loài thủy sản được nuôi tập trung nhằm đảm bảo nhu cầu về thực phẩm sạch và an toàn cho người tiêu dùng.

Nghiên cứu này nhằm tìm ra quy trình phân tích Cd trong các loại cá và đánh giá khả năng tích tụ của Cd trong thịt cá (cá điêu hồng, cá sặc, cá rô, cá rô phi, cá lóc) sống trên sông khu vực Thanh Đa, quận Bình Thạnh và xã Bình Khánh, huyện Cần Giờ, thành phố Hồ Chí Minh, nhằm góp phần cảnh báo nguy cơ gây hại đến sức khỏe người tiêu thụ.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Một số loài cá nước ngọt sống trên sông khu vực Thanh Đa, quận Bình Thạnh và xã Bình Khánh, huyện Cần Giờ, thành phố Hồ Chí Minh.

2.2. Xử lý mẫu

Mẫu cá sau khi mang về phòng thí nghiệm, được rửa sạch bằng nước để loại bỏ đất và bụi bẩn và tráng lại bằng nước cất trước khi lóc thịt, xay nhuyễn sau đó được tro hoá trong lò nung ở 550 °C, trong 1 giờ, để nguội, hoà tan trong HNO₃ 2 %, chuyển toàn bộ vào bình định mức 25 mL, thêm HNO₃ 2 % rồi định mức đến vạch để định lượng Cd.

Bảng 1: Tên loài cá, số lượng mẫu phân tích (n), số lượng cá thể trong một mẫu

Loài cá	Tên khoa học	N	Số lượng cá thể/mẫu	Ký hiệu
Cá Đìa hồng	<i>Oreochromis</i> sp	2	5	D1-D2
Cá sặc	<i>Trichogaster pectoralis</i>	2	5	S1-S2
Cá lóc	<i>Ophiocephalus maculatus</i>	2	5	L1-L2
Cá rô	<i>Anabas testudineus</i>	2	5	R1-R2
Cá rô phi	<i>Oreochromis niloticus</i>	2	5	P1-P2

2.3. Định lượng Cd trong một số loài cá nước ngọt bằng phương pháp ICP-OES

2.3.1. Tối ưu hóa các thông số của thiết bị (Optima 2100 DV, Perkin Elmer), bao gồm

- Chế độ đo dọc trục và đo xuyên tâm;
- Cường độ các vạch phát xạ của Cd;
- Công suất nguồn (RF);
- Tốc độ khí nebulizer;
- Tốc độ bơm mẫu.

Mỗi khảo sát được thực hiện với ba mức nồng độ của chuẩn Cd là 20 µg/L, 50 µg/L và 100 µg/L. Khi khảo sát một thông số thì thay đổi thông số đó và cố định các thông số khác, đo tín hiệu trên ICP-OES từ đó chọn giá trị tối ưu.

- Khảo sát loại axit và nồng độ C% của axit nền: Pha dung dịch chuẩn Cd trong các dung dịch axit HCl, H₂SO₄, HNO₃ 2 %, đo tín hiệu trên máy, từ đó chọn axit tối ưu; sau đó pha chuẩn Cd trong dung dịch axit tối ưu có nồng độ từ 0,5 % đến 5 % để chọn nồng độ tối ưu.

- Khảo sát ảnh hưởng của các ion kim loại Na, K, Mg, Ca, Al, Fe: Do các ion này thường tồn tại với nồng độ cao trong mẫu nước sông và trong thịt cá nên cần phải khảo sát ảnh hưởng của chúng đến tín hiệu phân tích Cd; cách tiến hành: pha chuẩn Cd có nồng độ 50 µg/L trong các dung dịch chuẩn của các kim loại trên có nồng độ tăng dần từ 10 µg/L đến 5 mg/L, đo tín hiệu trên máy, vẽ đồ thị phụ thuộc tỉ lệ nồng độ ion ảnh hưởng với Cd và cường độ phát xạ, từ đó đưa ra kết luận.

- Đánh giá ảnh hưởng của nền mẫu: Thêm vào mẫu cần phân tích (D1, L1) 50 µg/L chuẩn Cd. Đo tín hiệu số cường độ phát xạ của mẫu cần phân tích không thêm chuẩn, có thêm chuẩn, dùng chuẩn student để so sánh với cường độ phát xạ của dung dịch chuẩn Cd 50 µg/L trong HNO₃ 2 %.

2.3.2. Xây dựng đường chuẩn, tìm giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), độ thu hồi của phương pháp, mức độ ảnh hưởng của nền mẫu

- Đường chuẩn được xây dựng bằng cách đo tín hiệu của các dung dịch chuẩn Cd trong HNO₃ 2% với nồng độ từ 5 µg/L đến 200 µg/L, vẽ đồ thị phụ thuộc giữa nồng độ và cường độ.

- Các giá trị giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) được tính như sau:

$$LOD = \frac{3 \cdot S_{\gamma}}{B} \quad \text{và} \quad LOQ = \frac{10 \cdot S_{\gamma}}{B}$$

Với S_{γ} : sai số chuẩn của ước lượng
B: hệ số B của phương trình hồi quy
($Y = A + B \cdot X$)

- Độ thu hồi: cân 5,000 g mẫu thịt cá D1 tươi, thêm 50 µg kg⁻¹ chuẩn Cd vào các mẫu cá, xử lý mẫu như mục 2.2. Phân tích trên thiết bị ICP-OES. Hiệu suất thu hồi được tính như sau:

$$\% \text{ thu hồi} = \frac{[\text{Mẫu} + \text{chuẩn}] - \text{Mẫu}}{\text{Chuẩn}} \times 100$$

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thông số tối ưu của thiết bị

Kết quả khảo sát các thông số tối ưu của thiết bị được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Thông số tối ưu thiết bị

STT	Thông số	Kết quả
1	Bước sóng	226,502 nm
2	Công suất nguồn	1400 W
3	Lưu lượng khí nebulizer	0,7 L/phút
4	Lưu lượng khí auxiliary	0,2 L/phút
5	Chế độ đo	Đọc trục
6	Tốc độ bơm mẫu	1,5 ml/phút
7	Lưu lượng khí plasma	15 L/phút
8	Axit nền	HNO ₃ 2%

Ảnh hưởng của các ion: ion Na, K làm giảm tín hiệu phân tích Cd, trong đó ion K làm giảm mạnh hơn. Do vạch phát xạ 226,502 nm là vạch phát xạ của ion Cd bậc 1, trong khi thế ion hoá bậc 1 của K là 4,34 eV nhỏ hơn rất nhiều so với thế ion hoá của Cd 6,12 eV nên cạnh tranh ion hoá làm chuyển dịch cân bằng tạo ion Cd dẫn đến cường độ phát xạ của ion Cd giảm. Ion Na có thế ion hoá 5,14 eV lớn hơn K nên làm giảm tín hiệu phân tích Cd ít hơn. Khi tỉ lệ nồng độ Na, K/Cd khoảng 20 thì tín hiệu không còn giảm. Trong khi đó các ion Al, Fe, Ca, Mg có thế ion hoá bậc 1 lần lượt là 5,98; 7,87; 6,11; 7,64 eV nên ảnh hưởng không đáng kể đến tín hiệu phân tích Cd [14].

Ảnh hưởng của nền mẫu được trình bày trong bảng 3. Kết quả cho thấy, $t_{TN} < t_{0,95;4} = 2,78$, sự sai khác giữa cường độ phát xạ Cd trong dung dịch chuẩn và mẫu thêm chuẩn không nhiều, điều này chứng tỏ nền mẫu khi được xử lý bằng phương pháp khô ít ảnh hưởng.

Bảng 3: Ảnh hưởng của nền mẫu

	Cường độ phát xạ Cd (CPS)	
	Mẫu D1	Mẫu L1
Mẫu ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	6290,6	7711,1
Mẫu thêm chuẩn 50 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	28836,5	30287,2
Hiệu số mẫu có và không có thêm chuẩn	22545,8	22576,1
Dung dịch chuẩn 50 $\mu\text{g}/\text{L}$	23242,9	23605,7
t_{TN}	2,53	1,80

3.2. Đánh giá phương pháp phân tích

Từ các thông số tối ưu của thiết bị, dựng đường chuẩn để tìm giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng, độ biến động của phép đo, các kết quả trình bày trong bảng 4. Kết quả cho thấy, giá trị LOD của thiết bị rất nhỏ và độ biến động RSD < 1 % nằm trong giới hạn chấp nhận được.

Bảng 4: Phương trình hồi quy, LOD, LOQ, độ biến động của phép đo

TT	Thông số	Kết quả
1	Khoảng tuyến tính	2 $\mu\text{g}/\text{L}$ -200 mg/L
2	Phương trình hồi quy	$y = 1864,9x + 44,675$
3	Đường chuẩn	5 $\mu\text{g}/\text{L}$ -200 $\mu\text{g}/\text{L}$
4	LOQ ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1,73
5	LOD ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0,52
6	RSD (%)	0,84 %
7	Số lần phân tích	5

Tiến hành định lượng Cd trong mẫu cá Điều hồng không thêm và có thêm 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Cd, xác định được hiệu suất thu hồi của mẫu, kết quả phân tích trình bày trong bảng 5. Kết quả cho thấy, phân hủy mẫu thịt cá bằng phương pháp khô cho hiệu suất thu hồi kim loại cao, đạt 94,4 %.

Đánh giá độ lặp lại của quy trình xử lý mẫu, tiến hành xác định hàm lượng Cd trong mẫu lặp thịt cá P1, tính độ biến động RSD % của các thí nghiệm lặp, kết quả trình bày trong bảng 6. Độ lặp lại của quy trình phá mẫu khá cao, qua 3 lần thí nghiệm lặp, độ sai khác không quá 10 %.

Bảng 5: Hiệu suất thu hồi của quy trình phân hủy mẫu

Kim loại	Nồng độ trong mẫu thực ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Lượng thêm ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Nồng độ xác định được ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Hiệu suất thu hồi (%)
Cd	9,16	50	56,36	94,4

Bảng 6: Độ lặp lại của quy trình xử lý mẫu

Kim loại	Mẫu P1 lần 1	Mẫu P1 lần 2	Mẫu P1 lần 3	%RSD
Cd ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	9,2	8,4	9,9	8,2

Nhìn chung, quy trình xử lý mẫu và phương pháp ICP-OES phù hợp để phân tích Cd trong cá.

3.3. Hàm lượng Cd trong cá sống trên sông khu vực Thành phố Hồ Chí Minh

Hàm lượng Cd trong các mẫu thịt cá được trình bày trong bảng 7.

Bảng 7: Hàm lượng Cd trong thịt các loài cá nước ngọt

STT	Tên thủy sản	Hàm lượng Cd ($\mu\text{g}/\text{kg}$ thịt tươi)
1	Cá Điều hồng	22,7 \pm 2,9
2	Cá phi	27,6 \pm 3,9
3	Cá sặc	28,2 \pm 5,3
4	Cá rô	28,6 \pm 3,1
5	Cá lóc	27,68 \pm 0,68
Tiêu chuẩn cho phép ^(a) : 50 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		

Độ tin cậy 95 %; giá trị trung bình \pm độ lệch chuẩn; ^(a)Quyết định số 46/2007/QĐ - BYT [8].

Hàm lượng Cd trong thịt các loài cá trên khác nhau không nhiều, sự khác nhau về hàm lượng kim loại nặng tùy thuộc vào loài thủy sản, giới tính v.v. [9]. Ngoài ra, các yếu tố khác như: môi trường sinh sống, thức ăn, nhiệt độ và độ mặn nước cũng ảnh hưởng đến mức độ tích tụ kim loại nặng trong thịt thủy sản [9, 10]. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng, các loài thủy sản có thể tích tụ các kim loại nặng trong cơ thể và mức độ tích tụ phụ thuộc vào đặc điểm sinh thái của sinh vật [2, 9].

Lượng Cd trong thịt các loài cá được nghiên cứu thay đổi từ 22,7 \rightarrow 28,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, tương đương hàm lượng Cd trong cá sống trong hồ Trúc Bạch (8 \rightarrow 34 $\mu\text{g}/\text{kg}$) và hồ Thanh Nhàn - Hà Nội (7 \rightarrow 42 $\mu\text{g}/\text{kg}$) [11], cá rô phi và cá mè ở huyện Kim Bảng - Hà

Nam (8 → 54 µg/kg) [12].

So với kim loại nặng khác như Mn, thì hàm lượng Cd khảo sát được nhỏ hơn rất nhiều [13]. Vì độc tính của Mn thấp và Mn có vai trò sinh học trong cơ thể sinh vật [6, 7], trong khi Cd là kim loại nặng, không có vai trò sinh học, gây độc cho sinh vật thậm chí ở nồng độ rất thấp [3, 7] điều này cho thấy cơ thể sống có cơ chế loại trừ các độc chất.

4. KẾT LUẬN

Phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử ghép cặp cao tầng cảm ứng (ICP-OES) là kỹ thuật phân tích phù hợp để định lượng Cd trong các mẫu cá.

Hàm lượng Cd trong tất cả các mẫu cá sống trên sông khu vực Thanh Đa, quận Bình Thạnh và xã Bình Khánh huyện Cần Giờ trong nghiên cứu này đều nằm trong ngưỡng an toàn về kim loại nặng trong thực phẩm theo quy định của Bộ Y tế Việt Nam, do đó chưa có nguy cơ gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người qua tiêu thụ các loài thủy sản này.

Lời cảm ơn. Đề tài nghiên cứu được thực hiện với sự hỗ trợ tài chính của trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh năm 2014.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Muhammad Javed. *Growth Responses of Fish under Chronic Exposure of Waterborne and Dietary Metals*, International Journal of Agriculture & Biology, **14(2)**, 281-285 (2012).
2. Law A. T., Singh A. *Relationships between heavy metal content and body weight of fish from the Kelang estuary, Malaysia*, Marine Pollution Bulletin, **22**, 86-89 (1991).
3. Anna Jakimska, Piotr Konieczka, Krzysztof Skóra, Jacek Namiésnik. *Bioaccumulation of metals in tissues of marine animals, Part 1: the role and impact of heavy metals on organisms*, Polish Journal of Environmental Studies, **20(5)**, 1117-1125 (2011).

4. Tao S., Wen Y., Long A., Dawson R., Cao J., Xu F., *Simulation of acid-base condition and copper speciation in fish gill microenvironment*, Computers and Chemistry, **25**, 215-222 (2001).
5. Luoma SN, Rainbow PS. *Sources and cycles of trace metals*, Metal Contamination in Aquatic Environments, Science and Lateral Management, Cambridge University Press, Cambridge, 47-66 (2008).
6. Stohs SJ., Bagchi D. *Oxidative mechanisms in the toxicity of metals ions*, Free Radical Biology and Medicine, **2**, 321-336 (1995).
7. Eustace I. J. *Zinc, cadmium, copper, and manganese in species of finfish and shellfish caught in the Derwent Estuary, Tasmania*. Aust. Journal Marine and Freshwater Research, **25**, 209-220 (1974).
8. Tiêu chuẩn Việt Nam “Quyết định số 46/2007/QĐ-BYT ngày 19 tháng 12 năm 2007 của Bộ trưởng Bộ Y tế”.
9. Tuzen M. *Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Food Chemistry, **80(1)**, 119-123 (2003).
10. Clearwater S. J., Farag A. M. and Meyer J. S. *Bioavailability and toxicity of diet borne copper and zinc to fish*, Comparative Biochemistry and Physiology part C: Toxicology and Pharmacology, **132**, 269-313 (2002).
11. Trần Thị Phương. *Phân tích và đánh giá hàm lượng kim loại nặng trong một số nhóm sinh vật tại hai hồ Trúc Bạch và Thanh Nhàn của Thành phố Hà Nội*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội (2012).
12. Đinh Ngọc Lợi. *Đánh giá ô nhiễm một số kim loại nặng trong môi trường và thức ăn chăn nuôi tại huyện Kim Bảng - Hà Nam*, Trường Đại học Nông nghiệp Hà Nội (2011).
13. Nguyễn Thị Kim Phượng. *Đánh giá hàm lượng Mn, Cr và Pb trong một số loài nhuyễn thể nuôi tại Cần Giờ, Thành phố Hồ Chí Minh*, Tạp chí Hoá học, **51(4AB)**, 399-402 (2013).
14. Phạm Luận. *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (2006).

Liên hệ: **Nguyễn Quốc Thắng**

Khoa Công nghệ Hoá học

Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

Số 12, đường Nguyễn Văn Bảo, Phường 4, Quận Gò Vấp, Thành phố Hồ Chí Minh

E-mail: thangdhcntphcm@gmail.com.