

Xác định hàm lượng các nguyên tố kim loại trong mô thịt của một số loài cá phổ biến vùng cửa sông Bạch Đằng, Hải Phòng

Phạm Thị Kha*, Vũ Mạnh Hùng, Lê Văn Nam, Cao Thị Thu Trang, Trần Mạnh Hà

Viện Tài nguyên và Môi trường biển, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 246 Đà Nẵng, phường Cầu Tre, quận Ngô Quyền, TP Hải Phòng, Việt Nam

Ngày nhận bài 12/1/2023; ngày chuyển phản biện 16/1/2023; ngày nhận phản biện 13/2/2023; ngày chấp nhận đăng 16/2/2023

Tóm tắt:

Bài báo trình bày các kết quả nghiên cứu về hàm lượng các kim loại magie (Mg), sắt (Fe), kẽm (Zn), đồng (Cu), Mangan (Mn), Asen (As), Cadimi (Cd), thủy ngân (Hg) trong 3 loài cá phổ biến ở khu vực: cá trích bầu (*Escualosa thoracata*), lườn cạnh đuôi phượng (*Coilia mystus*) và đối mục (*Mugil cephalus*) trong đợt thu mẫu năm 2020 tại vùng cửa sông Bạch Đằng - Hải Phòng. Kết quả phân tích cho thấy, hàm lượng các nguyên tố kim loại trong mẫu cá dao động như sau: Mg: 854,19-1718,01 mg/kg khô; Fe: 32,60-167,89 mg/kg khô; Zn: 26,33-108,47 mg/kg khô; Mn: 0,92-25,46 mg/kg khô; Cu: 1,63-9,33 mg/kg khô; As: 0,56-13,11 mg/kg khô; Hg: 0,00-0,40 mg/kg khô; Cd: 0,01-0,10 mg/kg khô. Hàm lượng các nguyên tố kim loại trong 3 loài cá khu vực nằm trong giới hạn theo QCVN 8-2:2011/BYT đồng thời cũng thuộc giới hạn của Ủy ban châu Âu 2006 và giới hạn của Tổ chức Lương thực và Nông nghiệp Liên hợp quốc/Tổ chức Y tế thế giới (FAO/WHO) (1989). Các mẫu nghiên cứu chỉ ra mối tương quan đáng kể giữa Fe-Cu, Zn-Cu, Hg-Cd. Cá lườn cạnh đuôi phượng tích lũy nồng độ cao của Mn, Mg, Hg, Cd; cá trích bầu tích lũy nồng độ cao của Fe, Zn, Cu; cá đối mục tích tụ hàm lượng thấp kim loại As.

Từ khóa: cá, *Coilia mystus*, *Escualosa thoracata*, *Mugil cephalus*, nguyên tố kim loại, vùng cửa sông Bạch Đằng.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.10, 4.5

Determination of metal popular fishes in Bach Dang estuary, Hai Phong city

Thi Kha Pham*, Manh Hung Vu, Van Nam Le, Thi Thu Trang Cao, Manh Ha Tran

Institute of Marine Environment and Resources, Vietnam Academy of Science and Technology,
246 Da Nang Street, Cau Tre Ward, Ngo Quyen District, Hai Phong City, Vietnam

Received 12 January 2023; revised 13 February 2023; accepted 16 February 2023

Abstract:

This article presents the research results on the content of the macronutrients Magnesium (Mg), iron (Fe), zinc (Zn), copper (Cu), Manganese (Mn), Arsenic (As), Cadmium (Cd), mercury (Hg) in 3 fish species: The white sardine (*Escualosa thoracata*), phoenix-tailed anchovy (*Coilia mystus*) and Sea Mullet (*Mugil cephalus*) based on samples collected in 2020 from the Bach Dang estuary in Hai Phong. The analysis results showed that the metal content in fish samples in the area ranged from 854.19 to 1718.01 mg/kg dry weight for Mg; Fe from 32.60 to 167.89 mg/kg dry weight; Zn from 26.33 to 108.47 mg/kg dry weight; Mn from 0.92 to 25.46 mg/kg dry weight; Cu from 1.63 to 9.33 mg/kg dry weight; As from 0.56 to 13.11 mg/kg dry weight; Hg from 0.00 to 0.40 mg/kg dry weight; Cd from 0.01 to 0.10 mg/kg dry weight. The concentrations of metal elements in the three fish species fall within the limits specified by QCVN 8-2:2011/BYT, as well as the limits set by the European Commission (EC) in 2006 and the guidelines established by the Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization (FAO/WHO) (1989). The correlation analysed samples showed a significant correlation between Fe-Cu, Zn-Cu, Hg-Cd. *Coilia mystus* accumulate high concentrations of Mn, Mg, Hg, Cd; *Escualosa thoracata* accumulate high concentrations of Fe, Zn, Cu; *Mugil cephalus* accumulates low levels of metal As.

Keywords: Bach Dang estuary, *Coilia mystus*, *Escualosa thoracata*, fish, *Mugil cephalus*, trace elements.

Classification numbers: 1.4, 2.10, 4.5

*Tác giả liên hệ: Email: khapt@imer.ac.vn

1. Đặt vấn đề

Các nguyên tố cần thiết cho cơ thể sống bao gồm 4 nhóm nguyên tố: nhóm 1 là 4 nguyên tố hữu cơ cơ bản: H, C, O và N; nhóm 2 là các nguyên tố đại lượng: Na, Mg, K, Ca, P, S và Cl; nhóm 3 là các nguyên tố vi lượng cần thiết: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Se và I; nhóm 4 là các nguyên tố chưa xác định chức năng sinh hóa cụ thể: Li, V, Cr, B, F, Si và As [1].

Các nguyên tố kim loại vi lượng cần thiết Fe, Mn, Zn, Cu có vai trò rất quan trọng đối với sinh vật và con người. Thiếu sắt có thể dẫn đến thiếu máu và suy giảm sự phát triển trí tuệ, tuy vậy nồng độ sắt cao hơn 60 mg/kg/khẩu phần ăn có thể gây suy đa cơ quan, hôn mê, co giật, thậm chí tử vong [2]. Mn là một nguyên tố cần thiết như một chất chống oxy hóa, bổ máu, điều hòa lượng đường và phát triển xương, tuy nhiên, Mn cao có thể ảnh hưởng đến sức khỏe con người, gây ra bệnh giống hội chứng Parkinson [3]. Zn là một vi chất dinh dưỡng cần thiết để duy trì các chức năng sinh học nhất định cho động vật và con người. Tuy nhiên, nồng độ Zn cao có thể dẫn đến chán ăn, chậm lớn, chậm phát triển, thay đổi da, hôn mê và các bất thường về miễn dịch [4]. Cu thường tồn tại dạng phức chất hữu cơ trong mô của các cơ thể sinh vật, tuy nhiên nếu tiếp xúc với Cu trong thời gian dài có thể ảnh hưởng đến sức khỏe, gây tổn thương gan và thận [5].

Ngoài ra, trong cơ thể sinh vật tồn tại các nguyên tố kim loại độc hại như As, Cd và Hg. As tồn tại dạng hữu cơ và vô cơ trong sinh vật, dạng hữu cơ ít độc hại hơn dạng vô cơ. As có thể gây ung thư, thậm chí tử vong nếu ở nồng độ cao, phơi nhiễm As ở nồng độ thấp có thể gây buồn nôn, giảm sản xuất tế bào máu đỏ và trắng, bất thường nhịp tim [6]. Cd là một nguyên tố không cần thiết đối với hầu hết các sinh vật sống. Cd có thể gây suy thận, làm mềm xương, thậm chí gây ra ung thư tuyến tiền liệt do tiếp xúc lâu dài hoặc dùng liều cao [7]. Hg là một nguyên tố độc do có ái lực mạnh với nguyên tử lưu huỳnh trong cấu trúc protein enzyme của cơ thể sống. Sự tích tụ Hg cao trong các sinh vật có thể gây suy thận, giảm trí nhớ, tê liệt, thể chất run và rối loạn chức năng thần kinh, hoặc các bệnh khác (ví dụ: Minamata) [8].

Cá là một trong những loài hải sản giàu đạm và protein, cung cấp các nguyên tố vi lượng cần thiết (Mg, Zn, Fe, Cu, Mn...) như chất dinh dưỡng cho cơ thể con người, ngoài ra trong mô thịt cá còn chứa các nguyên tố vi lượng độc hại (As, Cd, Hg...). Vì vậy, khi con người tiêu thụ cá, các nguyên tố kim loại được hấp thụ và tích lũy trong cá sẽ ảnh hưởng đến sức khỏe. Có rất nhiều nghiên cứu về tích tụ

các nguyên tố kim loại trong các loại thủy sản và sử dụng chúng như chỉ thị sinh học cho việc đánh giá chất lượng môi trường [9-12].

Vùng cửa sông Bạch Đằng (Hải Phòng) có đặc trưng hình phễu, là phần hạ lưu cuối cùng trước khi đổ ra biển của hệ thống sông Thái Bình. Đây là một khu vực trọng điểm phát triển kinh tế của Hải Phòng cũng như khu vực Bắc Bộ. Các hoạt động công nghiệp, nông nghiệp, đô thị hóa, nuôi trồng, đánh bắt thủy hải sản và đặc biệt là các hoạt động của cảng biển đã gây sức ép cho môi trường, ảnh hưởng đến nguồn lợi thủy hải sản cũng như đa dạng sinh học của khu vực [11].

Chất lượng nước và trầm tích ở vùng cửa sông Bạch Đằng là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hàm lượng kim loại. Kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy, môi trường nước vùng cửa sông Bạch Đằng đã có dấu hiệu ô nhiễm bởi chất rắn lơ lửng, dầu mỡ, dinh dưỡng nitrat, amoni và kim loại nặng As [12]. Hàm lượng của các nguyên tố kim loại vi lượng như Cu, Zn, Pb, As, Cd và Hg trong trầm tích khu vực cũng đã được nghiên cứu [13]. Theo đó, nồng độ Cu (8,13-768,95 mg/kg), Pb (8,59-83,65 mg/kg), As (7,35-31,13 mg/kg), Zn (34,61-140,91 mg/kg) và Cd (0,02-0,44 mg/kg) thấp hơn giới hạn theo QCVN 43:2017/BTNMT về chất lượng trầm tích nước mặn, lợ. Sự có mặt với nồng độ cao của các nguyên tố này có thể ảnh hưởng đến đời sống và chất lượng nguồn thủy sản khu vực lân cận. Vì vậy, việc đánh giá hàm lượng nguyên tố kim loại trong thủy sản khu vực là rất quan trọng. Tuy nhiên, nghiên cứu về tích lũy sinh học nguyên tố kim loại vi lượng trong thủy sản ở khu vực vẫn còn hạn chế.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi áp dụng phương pháp xử lý mẫu sinh vật bằng lò vi sóng và phân tích các kim loại bằng phương pháp quang phổ nguồn plasma cảm ứng cao tần kết nối khối phổ (ICP-MS), để đánh giá các nguyên tố kim loại vi lượng (Mg, Cu, Fe, Zn, Mn, As, Cd và Hg) trong 3 loài cá phổ biến trong khu vực là trích bầu, lênh canh đuôi phượng và đối mục. Kết quả nghiên cứu góp phần cung cấp cơ sở khoa học cho quản lý quy hoạch để bảo vệ, phát triển bền vững nguồn lợi thủy sản khu vực và phát triển nuôi trồng thủy sản trên địa bàn nghiên cứu.

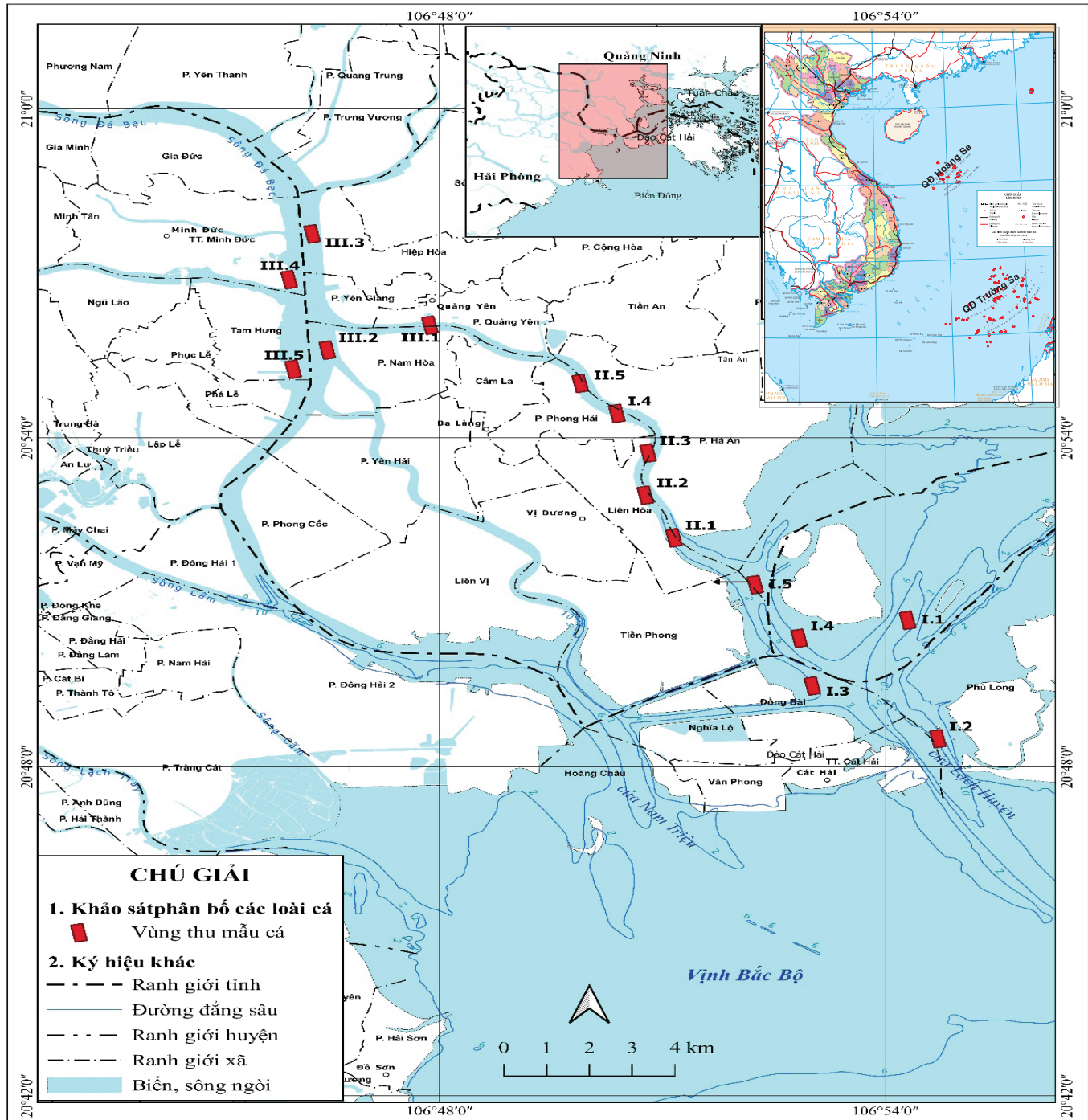
2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Khu vực thu mẫu

Vùng cửa sông Bạch Đằng với tọa độ địa lý: 106°37'-107°00'E và 20°37'-21°00'N, diện tích trong ô bản đồ là 1650 m². Khu vực cửa sông Bạch Đằng nằm ở vùng chuyển

tiếp giữa tỉnh Quảng Ninh và TP Hải Phòng. Khu vực tả ngạn (bên trái) chủ yếu thuộc địa phận thị xã Quảng Yên, một phần liên quan đến thị xã Uông Bí và huyện Hoành Bồ (Quảng Ninh); khu vực hữu ngạn (bên phải) chủ yếu thuộc về huyện Thủy Nguyên, Cát Hải và các quận nội thành (Hồng Bàng, Ngô Quyền, Hải An) của TP Hải Phòng (hình 1).

Tổng số 34 mẫu cá thuộc 3 loài: trích bầu, lênh canh đuôi phượng và đối mực được thu thập ở vùng cửa sông Bạch Đằng, trong đó có 11 mẫu cá trích bầu, 11 mẫu lênh canh đuôi phượng và 12 mẫu đối mực. Các mẫu cá được thu thập trong đợt khảo sát mùa khô và mùa mưa năm 2020. Mẫu cá sau khi thu được rửa sạch bằng nước cất siêu sạch, đựng trong các túi nhựa rồi lưu giữ trong tủ lạnh ở -20°C trước khi phân tích.



Hình 1. Sơ đồ khu vực thu mẫu vùng cửa sông Bạch Đằng.

2.2. Xử lý mẫu và phân tích

Phương pháp xử lý và phân tích mẫu được thực hiện theo SMWW3125 [14].

Xử lý mẫu: Dùng dao tách phần cơ thịt cá, đông khô lạnh mô thịt cá trong thiết bị đông khô lạnh FreeZone của Hãng Labconco (Hoa Kỳ). Mẫu sau đông khô lạnh, được nghiền nhỏ thành bột, cân khối lượng trước khi tiến hành phá mẫu. Cân 0,25-0,5 g mẫu bột khô, thêm 8 ml dung dịch phá mẫu $H_2O:HNO_3:HCl$ với tỷ lệ 3:4:0,25 (v/v) sử dụng axit HNO_3 đậm đặc 68% (Merck, Đức), HCl đậm đặc 37% (Merck, Đức) và 1 ml H_2O_2 30% (Merck, Đức) vào bom phá mẫu bằng Teflon, sau đó mẫu được đông hoá trong thiết bị phá mẫu lò vi sóng Microwave Digestion System Multiwave (Hãng CEM model Mars 6). Sau khi chờ mẫu đạt nhiệt độ phòng 25°C, mẫu trong bom phá mẫu bằng Teflon được chuyển sang bình định mức 25 ml, được làm đầy bằng nước cất để ion độ dẫn điện 18 MΩ, sau đó mẫu được lọc qua giấy lọc kích cỡ 0,45 μm (Whatman, Merck, Đức) trước khi đo trên thiết bị ICP-MS Agilent.

Mẫu được dẫn vào buồng hóa hơi để sol khí hóa dung dịch mẫu, sau đó dẫn thể sol khí mẫu vào plasma ICP. Trong plasma ICP sẽ xảy ra các quá trình dung môi bay hơi, để lại các hạt mẫu dạng bột mịn (hạt 1 μm), nhờ có sự nung nóng và hóa hơi, các phân tử được nguyên tử hóa thành nguyên tử tự do dạng hơi. Sau đó, các nguyên tử được ion hóa thành các ion điện tích 1+ (Me^{1+} , $Z=1$). Các ion Me^{1+} này là phần tử sẽ tạo ra phổ khối của các nguyên tố có trong mẫu, dựa theo số khối m/Z sẽ cho một pic phổ khối tương ứng, detector phát hiện và ghi lại các phổ.

Mẫu được phân tích trên hệ ICP-MS 7700 của Agilent, sử dụng mode Heli để loại nhiễu đa phân tử và có sử dụng nội chuẩn (Sc, Ge, Rh, In, Tb, Lu và Bi) trong quá trình phân tích. Trước khi chạy mẫu tiến hành chạy các mẫu chất chuẩn, mẫu blank và mẫu kiểm soát sử dụng vật liệu chuẩn DORM -4.

2.3. Xử lý số liệu

Để đánh giá mức độ tương quan của 8 nguyên tố kim loại vi lượng trong 33 mẫu cá, sử dụng phần mềm XLSTAT để tính hệ số tương quan Pearson, phân tích thành phần chính PCA được sử dụng để xác định đại diện các biến cho từng nhóm (cá trích bạc, cá lênh canh đuôi phượng và cá đối mực).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Hàm lượng các nguyên tố vi lượng cần thiết trong mẫu cá

Hàm lượng trung bình các nguyên tố vi lượng cần thiết trong các mẫu cá được trình bày ở bảng 1. Kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng Fe trong cá trích bầu 71,48±28,08 mg/kg, lênh canh đuôi phượng 70,75±21,85 mg/kg và đối mực 87,05±36,49 mg/kg. Chưa có tiêu chuẩn nào giới hạn hàm lượng Fe trong các loài hải sản.

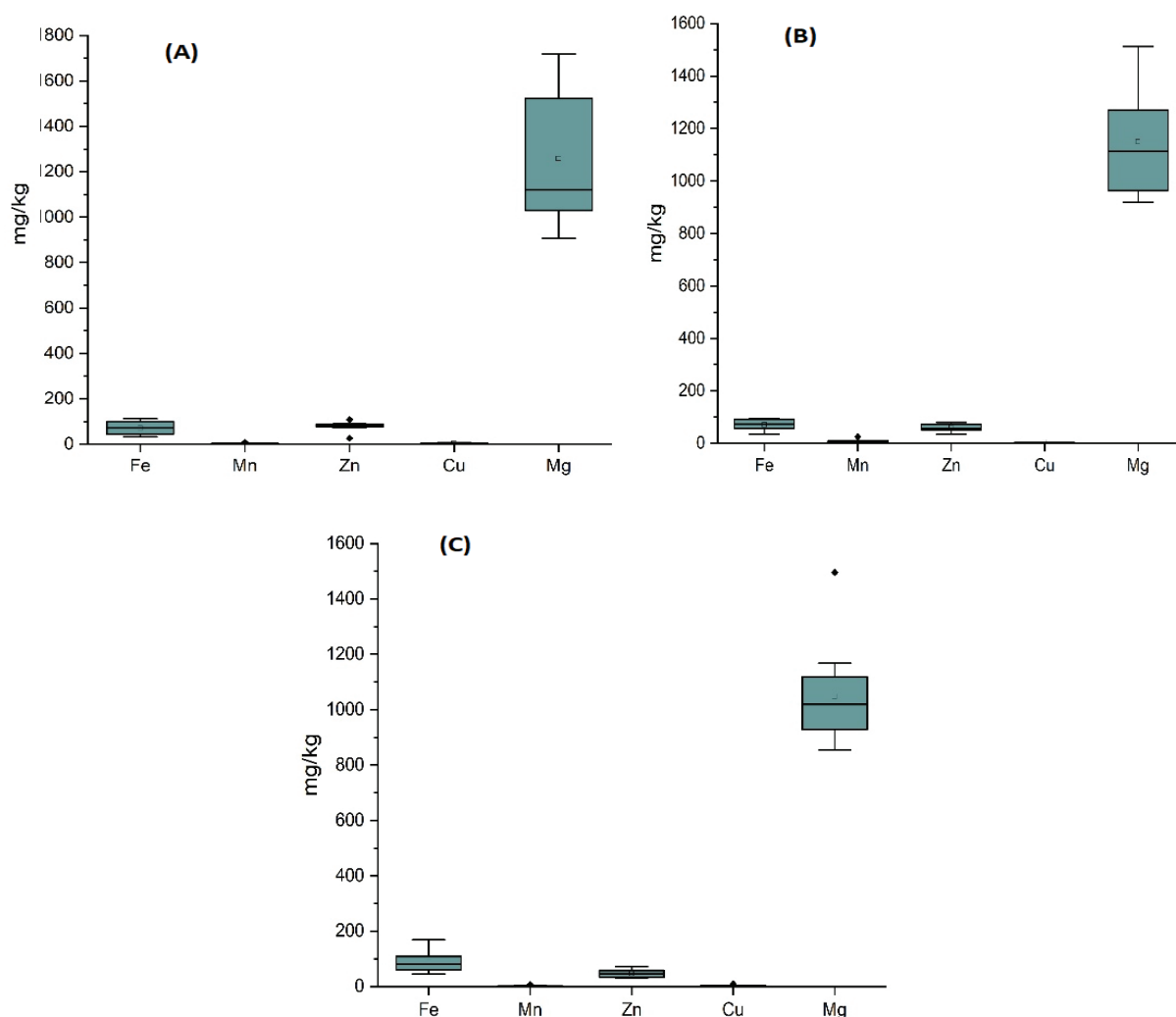
Kết quả ở bảng 1, hình 2 cho thấy, hàm lượng Mn trong cá trích bầu 3,95±2,03 mg/kg, lênh canh đuôi phượng 8,28±6,41 mg/kg và đối mực 2,33±1,65 mg/kg. Chưa có tiêu chuẩn nào giới hạn hàm lượng Mn trong các loài hải sản. Hàm lượng Zn trong cá trích bầu 80,41±20,09 mg/kg, lênh canh đuôi phượng 59,60±14,12 mg/kg và đối mực 47,70±14,39 mg/kg. Hàm lượng Cu trong cá trích 3,86±1,54 mg/kg, lênh canh đuôi phượng 3,04±0,87 mg/kg và đối mực 3,58±1,91 mg/kg. Hàm lượng này thấp hơn giới hạn 30 mg/kg theo QCVN 8-2:2011/BYT. Hàm lượng Mg trong cá trích bầu 1257,35±271,09 mg/kg, lênh canh đuôi phượng 1149,60±181,00 mg/kg và đối mực 1046,15±173,36 mg/kg.

Như vậy, hàm lượng trung bình của Mg cao nhất trong cả 3 mẫu cá. Trong mẫu cá trích bầu, hàm lượng trung bình của các kim loại giảm dần theo thứ tự: $Mg > Zn > Fe > Mn > Cu$; trong mẫu cá lênh canh đuôi phượng, hàm lượng trung bình kim loại giảm theo thứ tự: $Mg > Fe > Zn > Mn > Cu$; trong mẫu

Bảng 1. Hàm lượng (mg/kg khô) của nguyên tố vi lượng cần thiết trong 3 loài cá vùng cửa sông Bạch Đằng.

Loài		Fe	Mn	Zn	Cu	Mg
Cá trích bạc	Trung bình	71,48	3,95	80,41	3,86	1257,35
	Min-Max	32,60-112,49	2,17-8,86	26,33-108,47	1,63-6,43	906,09-1718,01
Cá lênh canh đuôi phượng	Trung bình	70,75	8,28	59,60	3,04	1149,60
	Dao động	34,85-94,90	2,38-25,46	33,94- 80,77	1,78-4,64	918,25-1513,00
Cá đối mực	Trung bình	87,05	2,33	47,70	3,58	1046,15
	Dao động	44,83-168,79	0,92-6,81	31,32-71,91	1,98-9,33	854,19-1495,86
QCVN 8-2:2011/BYT		-	-	-	30	
QĐ 46-2007/BYT		-	-	100		
FAO/WHO (1989)				50	30	

Ghi chú: QCVN 802:2011/BYT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia đối với giới hạn ô nhiễm kim loại nặng trong thực phẩm. QĐ 46-2007/BYT: Quyết định quy định giới hạn tối đa ô nhiễm sinh học và hóa học trong thực phẩm.



Hình 2. Hàm lượng các nguyên tố vi lượng Fe, Mn, Zn, Cu, Mg trong cá trích bầu (A), lành canh đuôi phượng (B) và đối mục (C).

cá đối mục, hàm lượng trung bình kim loại nặng giảm theo thứ tự: $Mg > Fe > Zn > Cu > Mn$. Cá trích bầu chứa hàm lượng cao các nguyên tố Mg, Zn, Cu và Fe. Cá lành canh đuôi phượng chứa hàm lượng cao các nguyên tố vi lượng Fe và Cu. Cá đối mục chứa hàm lượng cao nguyên tố vi lượng Fe cần thiết cho cơ thể.

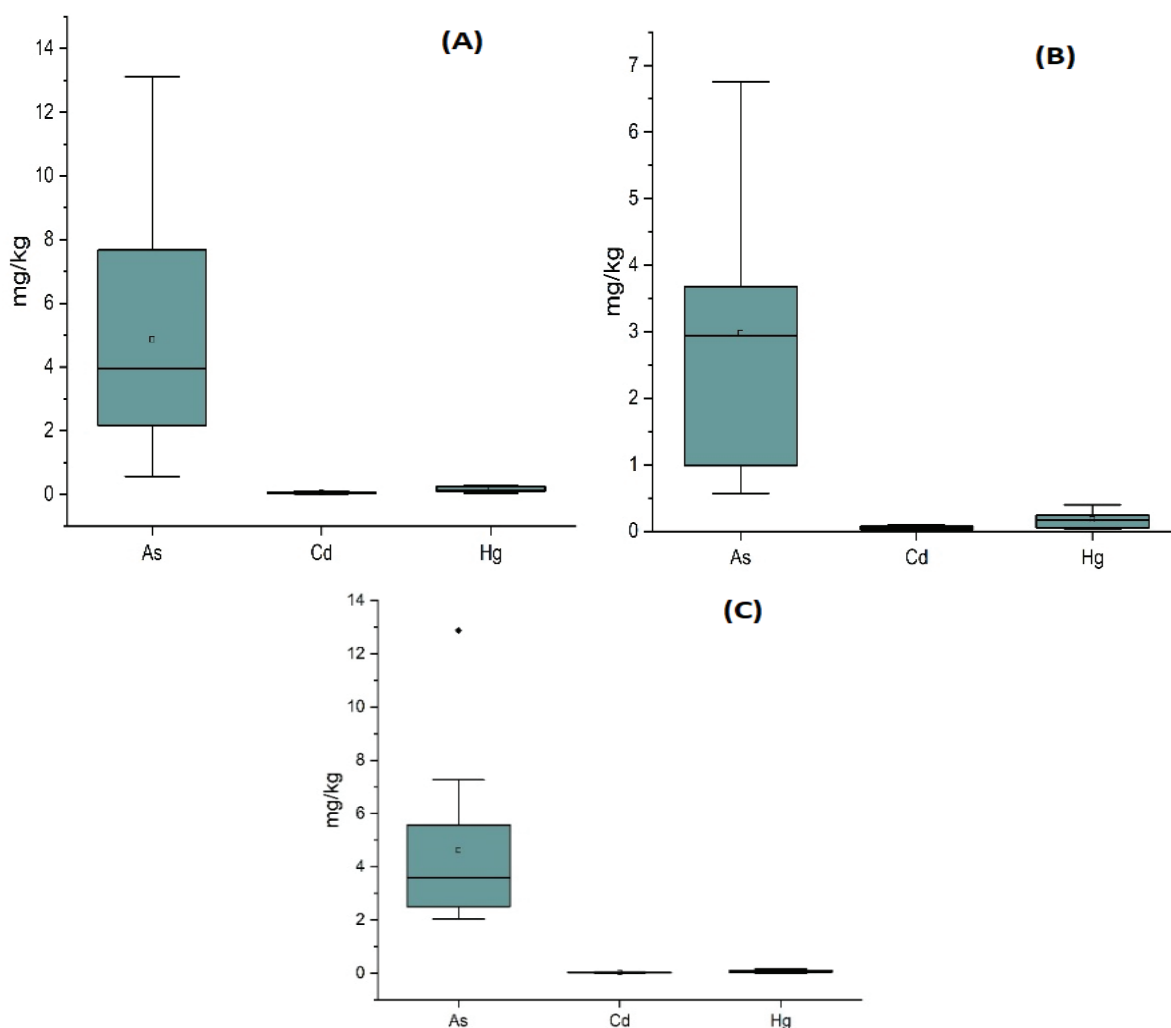
3.2. Hàm lượng các nguyên tố vi lượng độc hại trong mẫu cá

Hàm lượng trung bình các nguyên tố vi lượng độc hại trong các mẫu cá được trình bày ở bảng 2, hình 3. Kết quả cho thấy, hàm lượng As trong cá trích bầu $4,85 \pm 3,68$ mg/kg, lành canh đuôi phượng $2,97 \pm 1,91$ mg/kg và đối mục $4,62 \pm 3,07$ mg/kg. Trong kết quả này, As phân tích dạng tổng, vì vậy kết quả này không thể so sánh với tiêu chuẩn của Bộ Y tế theo QĐ 46-2007/BYT (tiêu chuẩn quy định hàm lượng giới hạn 2 mg/kg trong cá đối với As vô cơ).

Bảng 2. Hàm lượng (mg/kg khô) của nguyên tố vi lượng độc hại trong 3 loài cá vùng cửa sông Bạch Đằng.

Loại		As	Cd	Hg
Cá trích bầu	Trung bình	4,85	0,05	0,15
	Min - Max	0,56-13,11	0,01-0,09	0,03-0,28
Cá lành canh đuôi phượng	Trung bình	2,97	0,05	0,18
	Dao động	0,57-6,75	0,02-0,10	0,03-0,40
Cá đối mục	Trung bình	4,62	0,02	0,08
	Dao động	2,04-12,88	0,01-0,05	0,00-0,16
QCVN 8-2:2011/BYT	-	0,1	1	
QĐ 46-2007/BYT	2*	0,05	0,5	
FAO/WHO (1989)	-	0,1	0,3	
EC 2006	-	0,05	0,5	

*: hàm lượng As vô cơ trong cá.



Hình 3. Hàm lượng As, Cd, Hg trong cá trích bầu (A), lênh canh đuôi phượng (B) và đối mực (C).

Hàm lượng Cd trong cá trích bầu là $0,05 \pm 0,02$ mg/kg, lênh canh đuôi phượng $0,05 \pm 0,03$ và đối mực $0,02 \pm 0,01$ mg/kg. Theo QCVN 8-2:2011/BYT giới hạn hàm lượng Cd trong cá 0,1 mg/kg, theo QĐ 46-2007/BYT giới hạn hàm lượng Cd trong cá là 0,05 mg/kg, theo FAO/WHO (1989) giới hạn hàm lượng Cd trong cá là 0,05 mg/kg, thì hàm lượng Cd trong 3 loài cá khu vực cửa sông Bạch Đằng thấp hơn giá trị giới hạn.

Hàm lượng Hg trong cá trích bầu là $0,15 \pm 0,09$ mg/kg, lênh canh đuôi phượng $0,05 \pm 0,03$ mg/kg và đối mực $0,02 \pm 0,01$ mg/kg. Hàm lượng này thấp hơn giới hạn theo QĐ/46-2007/BYT (0,5 mg/kg), theo QCVN 8-2:2011/BYT (1,0 mg/kg), của châu Âu năm 2006 [15] và FAO/WHO (1989).

Như vậy, hàm lượng trung bình của As cao nhất trong 3 loài cá. Thứ tự giảm dần hàm lượng các kim loại trong 3

loài cá: $As > Hg > Cd$. Trong 3 loài cá thì hàm lượng Cd và Hg trong loài cá đối mực thấp nhất, hàm lượng As thấp nhất trong cá lênh canh đuôi phượng.

3.3. Mối quan hệ giữa tích tụ các nguyên tố kim loại và các loài cá

Kết quả hệ số tương quan Pearson của 8 nguyên tố kim loại trong 34 mẫu phân tích chỉ ra mối tương quan đáng kể giữa Fe-Cu, Zn-Cu, Hg-Cd (bảng 3).

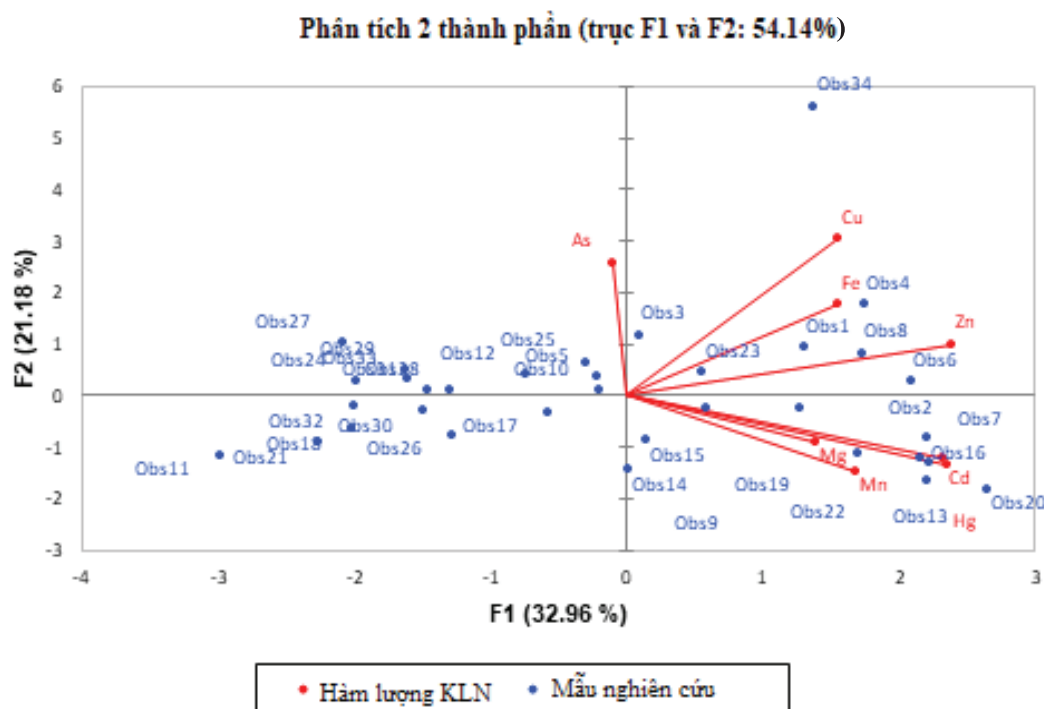
Mối quan hệ giữa các nguyên tố kim loại với các loài cá được thể hiện qua phân tích PCA (hình 4). Hai trục đầu tiên chiếm 54,14% phương sai và 3 nhóm điều kiện được thể hiện rõ ràng: nồng độ cao của Mn, Mg, Hg, Cd tích tụ trong mẫu phân tích là 13-22 tương ứng với loài cá lênh canh đuôi phượng; nồng độ cao của các nguyên tố Fe, Zn, Cu tích tụ trong mẫu phân tích 1-8 tương ứng với loài cá trích bầu.

Bảng 3. Sự tương quan giữa 8 nguyên tố kim loại trong 34 mẫu phân tích.

	Mg	Cu	Fe	Zn	Mn	As	Cd	Hg
Mg	1							
Cu	-0,080	1						
Fe	-0,069	0,528	1					
Zn	0,306	0,501	0,352	1				
Mn	0,086	0,113	0,157	0,294	1			
As	0,178	0,401	-0,069	0,061	-0,403	1		
Cd	0,319	0,133	0,073	0,391	0,358	-0,088	1	
Hg	0,386	0,077	0,234	0,321	0,267	-0,081	0,665	1

Giá trị in đậm chỉ ra mối tương quan đáng kể.

học của của từng loài và từng giai đoạn là khác nhau. Tuy nhiên, so sánh một cách tương đối cho thấy, hàm lượng Mn trong loài cá khu vực nghiên cứu thấp hơn so với loài cá ở khu vực phá Tam Giang - Cầu Hai [16] 5,2 mg/kg khô và khu vực cửa Ba Lạt [17] 5,99 mg/kg khô. So với các nghiên cứu ở khu vực khác trên thế giới như sông Sakarya, Thổ Nhĩ Kỳ [18], hồ Geriyo, Nigeria [19], hồ Skadar, Montenegro [20], TP Erbil, Iraq [21] thì hàm lượng Mn trong các loài cá khu vực cửa sông Bạch Đằng cao hơn. Hàm lượng nguyên tố vi lượng Fe, Cu, Zn trong 3 loài cá khu vực cửa Bạch Đằng (76,43 mg/kg khô) cao hơn so với kết quả nghiên cứu trong cá khu vực phá Tam Giang - Cầu Hai [16] 39 mg/kg khô, cửa Ba Lạt [17] 51,23 mg/kg khô và cao hơn một số



Hình 4. Phân tích PCA của 8 nguyên tố kim loại vi lượng trong 34 mẫu phân tích vùng cửa sông Bạch Đằng, Hải Phòng năm 2021.

So với các kết quả nghiên cứu về hàm lượng các nguyên tố vi lượng trong các loài cá trong các khu vực nghiên cứu khác trong nước và trên thế giới, hàm lượng nguyên tố vi lượng Mn, Fe, Cu, Zn trung bình trong 3 loài cá vùng cửa Bạch Đằng, Hải Phòng lần lượt là 4,85, 76,43, 3,49 và 62,66 mg/kg khô. Sự khác nhau về hàm lượng các nguyên tố vi lượng phụ thuộc vào hàm lượng của các nguyên tố trong môi trường nước, trầm tích cũng như khả năng tích tụ sinh

khu vực trên thế giới. Hàm lượng các nguyên tố kim loại độc hại As, Cd, Hg trung bình trong 3 loài cá khu vực cửa Bạch Đằng, Hải Phòng lần lượt là 4,15, 0,04 và 0,14 mg/kg khô. Hàm lượng As trong cá khu vực cửa Bạch Đằng cao hơn các khu vực khác. Hàm lượng Cd trong cá khu vực cửa Bạch Đằng thấp hơn so với hàm lượng trong cá hồ Geriyo, Nigeria, hàm lượng Hg trong cá khu vực cửa Bạch Đằng thấp hơn so với các nghiên cứu khu vực cửa Ba Lạt, thành phố Erbil, Iraq và hồ Skadar, Montenegro (bảng 4).

Bảng 4. Các nguyên tố kim loại trong các loài cá ở một số khu vực trong nước và trên thế giới.

Vị trí	Tên loài	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Tài liệu tham khảo
Sông Sakarya, Thổ Nhĩ Kỳ	<i>Cyprinus carpio</i>	11,4±0,1	25,4±1,1	1,14±0,07	45,7±2,0	-	-	-	[18]
	<i>Mugil cephalus</i>	0,24±0,04	10,8±0,6	0,6±0,05	16,2±0,4	-	-	-	
	<i>Barbus capito</i>	0,08±0,03	12,5±0,5	0,92±0,12	11,5±1,5	-	-	-	
	<i>Capoeta pestai</i>	1,64±0,04	12,5±0,4	1,08±0,03	52,9±5,2				
	<i>Silurus glanis</i>	0,33±0,03	26,5±1,3	0,35±0,05	12,9±2,1				
	<i>Blicca bjoerkna</i>	1,06±0,02	11,6±0,7	1,10±0,04	23,8±0,4				
Phá Tam Giang - Cầu Hai, Việt Nam	<i>Oxyurichthys papuensis</i>	5,2	39	0,8	58	2,1	0,0074	-	[16]
Hồ Geriyo, Adamawa State, Nigeria	<i>Clarias fish</i>	-	-	2,02±1,87	4,17±0,39	-	0,37±0,25	-	[19]
	<i>Tilapia fish</i>	-	-	1,27±1,12	5,06±0,38	-	0,33±0,16	-	
	<i>Heterotis fish</i>	-	-	4,42±1,89	6,61±0,89	-	0,39±0,11	-	
Hồ Skadar - Montenegro	<i>Scardinius knezevici</i>	1,03±1,12	5,66±1,36	0,64±0,19	16,29±11,40	0,091±0,003	0,018±0,002	0,118±0,037	[20]
	<i>Alburnus scoranza</i>	1,76±0,69	7,90±1,23	0,61±0,24	26,12±7,91	0,098±0,074	0,020±0,001	0,096±0,040	
	<i>Cyprinus carpio</i>	0,20±0,08	6,95±1,96	0,58±0,24	20,88±7,25	< 0,06	0,012	0,112±0,040	
	<i>Rutilus prespensis</i>	5,12±3,96	14,48±7,41	0,57±0,26	19,47±10,71	0,062±0,049	< 0,01	0,099±0,040	
	<i>Anguilla anguilla</i>	0,64±0,071	3,23±0,778	0,84±0,12	15,088±2,142	0,288±0,069	< 0,01	0,138±0,035	
	<i>Perca fluviatilis</i>	0,22±0,05	4,77±0,21	0,81±0,05	5,83±1,46	< 0,06	< 0,01	0,121±0,019	
TP Erbil, Kurdistan Region, Iraq	<i>Cyprinus carpio</i>	0,102	-	0,073	2,902	-	ND	0,137	[21]
Cửa Ba Lạt, Việt Nam	Cá	5,99	51,23	1,84	17,51	1,10	0,02	0,19	[17]
Cửa Bạch Đằng, Việt Nam	<i>Escualosa thoracata</i>	3,95	71,48	3,86	80,41	4,85	0,05	0,15	Nghiên cứu này
	<i>Coilia mystus</i>	8,28	70,75	3,04	59,86	2,97	0,05	0,18	
	<i>Mugil cephalus</i>	2,33	87,05	3,58	47,70	4,62	0,02	0,08	
	Trung bình	4,85	76,43	3,49	62,66	4,15	0,04	0,14	

4. Kết luận

Kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố vi lượng trong 3 loài cá khu vực cửa Bạch Đằng, Hải Phòng cho thấy, mỗi loài cá có hàm lượng khác nhau. Hàm lượng trung bình các nguyên tố vi lượng trong loài cá cá trích bầu theo thứ tự $Mg > Zn > Fe > Mn > Cu > As > Hg > Cd$; trong loài cá lênh canh đuôi phượng theo thứ tự: $Mg > Fe > Zn > Mn > Cu > As > Hg > Cd$ và trong mẫu cá đối mực theo thứ tự: $Mg > Fe > Zn > Cu > Mn > As > Hg > Cd$. Tuy nhiên, hàm lượng các nguyên tố

kim loại As, Hg, Cd trong các loài cá vẫn trong giới hạn cho phép so với tiêu chuẩn Việt Nam (QĐ46-2007/BYT, QCVN 8-2:2011/BYT), tiêu chuẩn châu Âu và thế giới FAO/WHO (1989).

Kết quả phân tích tương quan trong các mẫu phân tích chỉ ra mối tương quan đáng kể giữa Fe-Cu, Zn-Cu, Hg-Cd. Cá lênh canh đuôi phượng tích lũy nồng độ cao của Mn, Mg, Hg, Cd; cá trích bầu tích lũy nồng độ cao của các nguyên tố Fe, Zn, Cu; cá đối mực tích tụ hàm lượng thấp kim loại As.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin chân thành cảm ơn đề tài VAST 07.03/20-21 và đề tài mã số VAST 05.01/20-21 đã tạo điều kiện để nhóm tác giả thực hiện nội dung và sử dụng số liệu nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. Chitturi, V.R. Baddam, L. Prasad, et al. (2015), “A review on role of essential trace elements in health and disease”, *J. Dr. NTR Univ. Heal. Sci.*, **4(2)**, pp.75-85, DOI: 10.4103/2277-8632.158577.
- [2] T. Chang, C. Rangan (2011), “Iron poisoning a literature-based review of epidemiology, diagnosis, and management”, *Pediatr. Emerg. Care.*, **27**, pp.978-985, DOI: 10.1097/PEC.0b013e3182302604.
- [3] D.S. Avila, R.L. Puntel, M. Aschner (2013), “Manganese in health and disease”, *Met. Ions Life Sci.*, **13**, pp.199-227, DOI: 10.1007/978-94-007-7500-8_7.
- [4] M. Gray, J. Centeno (2003), “Environmental exposure to cadmium, zinc and selenium and risk of prostate disease”, *Epidemiology*, **14**, DOI: 10.1097/00001648-200309001-00043.
- [5] A. Ikem, N. Egiebor (2005), “Assessment of trace elements in canned fishes (Mackerel, Tuna, Salmon, Sardines and Herrings) marketed in Georgia and Alabama (United States of America)”, *J. Food Compos. Anal.*, **18**, pp.771-787, DOI: 10.1016/j.jfca.2004.11.002.
- [6] Institute of Medicine (US) Panel on Micronutrients (2001), *Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc* No Title, Washington (DC).
- [7] FAO/WHO (1989), *Evaluation of Certain Food Additives and the Contaminants Mercury, Lead and Cadmium*, WHO Technical Report Series No. 505.
- [8] USEPA (2023), “Health effects of exposures to mercury|US EPA”, <https://www.epa.gov/mercury/health-effects-exposures-mercury>, accessed 21 May 2020.
- [9] A.C. Bosch, B. O'Neill, G.O. Sigge, et al. (2016), “Heavy metals in marine fish meat and consumer health: A review”, *J. Sci. Food Agric.*, **96(1)**, pp.32-48, DOI: 10.1002/jsfa.7360.
- [10] E. Silva, F.N. Costa, T.L. Souza, et al. (2016), “Assessment of trace elements in tissues of fish species: Multivariate study and safety evaluation”, *J. Braz. Chem. Soc.*, **27(12)**, pp.2234-2245, DOI: 10.5935/0103-5053.20160116.
- [11] T.V. Chu, J.P. Torréton, X. Mari, et al. (2014), “Nutrient ratios and the complex structure of phytoplankton communities in a highly turbid estuary of Southeast Asia”, *Environ. Monit. Assess.*, **186(12)**, pp.8555-8572, DOI: 10.1007/s10661-014-4024-y.
- [12] L.V. Nam, C.T.T. Trang, L.X. Sinh, et al. (2021), “Water environment quality in Bach Dang estuary (Hai Phong)”, *J. Anal. Sci.*, **4A(26)**, pp.72-77 (in Vietnamese).
- [13] D.H. Nhon, N.D. Thanh, H.N. Manh, et al. (2022), “Distribution and ecological risk of heavy metal(loid)s in surface sediments of the Hai Phong coastal area, North Vietnam”, *Chem. Ecol.*, Taylor&Francis, pp.1-21, DOI: 10.1080/02757540.2021.2017901.
- [14] Standard Method for the Examination of Water and Wastewater (2013), “3125 metal by inductively coupled plasma - Mass spectrometry”, <https://www.standardmethods.org/doi/10.2105/smww.2882.048>, accessed 19 April 2020.
- [15] European Commission (2006), *Commission Regulation (EC) No. 466/2001 of 8 March 2001 Setting Maximum Levels For Certain Contaminants in Foodstuffs*, R0466(013.001), pp.1-25.
- [16] T.A.M. Tran, M. Leermakers, T.L. Hoang, et al. (2018), “Metals and arsenic in sediment and fish from Cau Hai lagoon in Vietnam: Ecological and human health risks”, *Chemosphere*, **210**, pp.175-182, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.002.
- [17] D. Le, H. Hoang, V. Phung, et al. (2021), “Trace metal element analysis in some seafood in the coastal zone of the Red river (Ba Lat estuary, Vietnam) by green sample preparation and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)”, *J. Anal. Methods Chem.*, **2021**, pp.1-14, DOI: 10.1155/2021/6649362.
- [18] T. Küpeli, H. Altundag, M. Imamoglu (2014), “Assessment of trace element levels in muscle tissues of fish species collected from a river, stream, lake, and sea in Sakarya, Turkey”, *Sci. World J.*, **2014**, DOI: 10.1155/2014/496107.
- [19] A.A. Bawuro, R.B. Voegborlo, A.A. Adimado (2018), “Bioaccumulation of heavy metals in some tissues of fish in lake Geriyo, Adamawa State, Nigeria”, *J. Environ.*, **2018**, DOI: 10.1155/2018/1854892.
- [20] J. Rakocevic, D. Sukovic, D. Maric (2018), “Distribution and relationships of eleven trace elements in muscle of six fish species from Skadar Lake (Montenegro)”, *Turkish J. Fish. Aquat. Sci.*, **18**, pp.647-657, DOI: 10.4194/1303-2712-v18_5_01.
- [21] D.A. Mashhadany, H. Khalid, H. Ali (2020), “Determination of heavy metals and selenium contents in fish meat sold at Erbil city, Kurdistan region, Iraq”, *Ital. J. Food Saf.*, **9(3)**, pp.161-166, DOI: 10.4081/ijfs.2020.8753.