

KHẢO SÁT HÀM LƯỢNG HÓA CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT TRONG MỘT SỐ LOÀI CÁ Ở ĐÀM CẦU HAI, TỈNH THỪA THIÊN HUẾ

Đoàn Thị Quỳnh Trâm¹, Hoàng Thái Long²,
Nguyễn Minh Kỳ^{1*}, Trần Thị Ái Mỹ²

¹Trường Đại học Nông Lâm Tp. Hồ Chí Minh

²Trường Đại học Khoa học Huế

*Email: nmky@hcmuaf.edu.vn

Ngày nhận bài: 13/9/2018; Ngày chấp nhận đăng: 05/12/2018

TÓM TẮT

Hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) nhóm clo hữu cơ là những hóa chất độc hại, có khả năng gây ung thư. Hầu hết, các hóa chất này có thể tan trong chất béo nên chúng tích lũy trong các đối tượng môi trường như loài cá. Đầm Cầu Hai ở tỉnh Thừa Thiên Huế là nơi tiếp nhận nguồn nước từ sông suối, chảy tràn từ đất liền nên có khả năng tích tụ HCBVTV nhóm clo hữu cơ trong đầm và tích lũy ở các loài cá. Nghiên cứu này sử dụng phương pháp phân tích sắc ký khí ghép khối phổ để khảo sát hàm lượng dư lượng HCBVTV nhóm clo hữu cơ trong các loài cá bông xệ (*Parapocryptes serperaster*), cá ong cặng (*Terapon jarbua*), cá hanh (*Moolgarda pedaraki*) và cá đoi (*Acanthopagrus berda*) ở đầm Cầu Hai, tỉnh Thừa Thiên Huế. Nhìn chung, phần lớn các hợp chất hóa học độc hại có hàm lượng nhỏ hơn giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích. Tuy nhiên, kết quả cũng cho thấy sự có mặt một số HCBVTV nhóm clo hữu cơ tồn tại trong mẫu như α -HCH, β -HCH, δ -HCH, heptachlor, aldrin và p,p'-DDT. Kết quả nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn, là cơ sở quan trọng giúp sử dụng hợp lý nguồn lợi thủy sản, đảm bảo an toàn vệ sinh thực phẩm.

Từ khóa: Thủy sản, hóa chất bảo vệ thực vật, đầm Cầu Hai, Thừa Thiên Huế.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

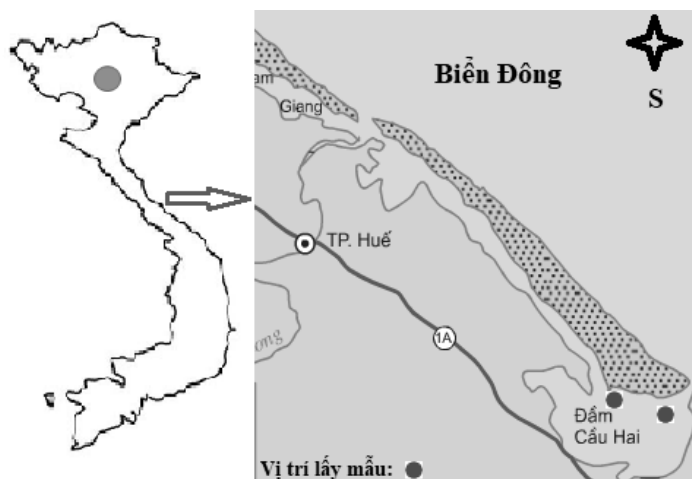
Hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) nhóm clo hữu cơ được sử dụng rộng rãi nhờ vào khả năng tiêu diệt mạnh các loại sâu bọ, côn trùng phá hoại mùa màng. Do hiệu quả sử dụng tốt, giá thành rẻ nên được sử dụng rất phổ biến [1]. Ở Việt Nam trước đây, HCBVTV nhóm clo hữu cơ như DDTs, HCHs được sử dụng với số lượng lớn nhằm phòng trừ bệnh sốt rét. Tuy nhiên, đó là những hoá chất có tính độc hại, khó phân huỷ, có khả năng tích lũy sinh học cao nên các nước đã sớm ban hành điều luật cấm sử dụng [2]. Theo các nghiên cứu, HCBVTV nhóm clo hữu cơ tích lũy trong các hệ sinh thái trên cạn, dưới nước và có ảnh hưởng lớn đến đa dạng sinh học, môi trường sống và sức khỏe của con người thông qua chuỗi thức ăn [1]. Từ năm 1993, HCBVTV nhóm clo hữu cơ đã bị cấm sử dụng tại Việt Nam, tuy nhiên hàm lượng hiện nay của chúng trong các đối tượng môi trường vẫn tương đối cao [3]. Nguyên nhân có thể là do sự rò rỉ từ các kho chứa thuốc trừ sâu cũ và việc sử dụng bất hợp pháp của người dân. Mặt trái của việc sử dụng thuốc trừ sâu ngày càng bộc lộ rõ, như: gây tổn hại đến sức khỏe con người trực tiếp hoặc gián tiếp thông qua con đường ô nhiễm đất, nước và hủy hoại các hệ sinh thái [1]. Những năm gần đây đã có nhiều công trình quan trắc hàm lượng HCBVTV nhóm clo hữu cơ trong nhiều đối tượng môi trường khác nhau như không khí, trầm tích, nước sông và kênh rạch, trong động vật thủy sinh và sữa người [3-9]. Từ các nghiên cứu cho thấy hàm lượng HCBVTV nhóm clo hữu cơ tích lũy trong động vật thủy

sinh tương đối cao đặc biệt là động vật hai mảnh vỏ và các loài cá ăn thịt trong các nguồn nước mặt. Đặc tính chung của HCBVTV nhóm clo hữu cơ là bền vững trong môi trường, ít tan trong nước nhưng hòa tan tốt trong các axit béo, mô mỡ nên chúng được tích lũy nhiều trong các loài động vật thủy sinh sống ở tầng đáy thông qua chuỗi thức ăn.

Việt Nam là nước có bờ biển dài với ngành đánh bắt và nuôi trồng thủy hải sản rất phát triển. Nhìn chung, các loài tôm, cua, cá, mực được tiêu thụ trong nước với sản lượng lớn. Trong đó, cá là loại thực phẩm phổ biến vì có giá thành rẻ hơn các loài khác, lại có giá trị dinh dưỡng cao, giàu protein, vitamin và chất khoáng. Tuy vậy, khi nguồn thủy sản không đảm bảo chất lượng thì nguy cơ đe dọa đến sức khỏe của con người là rất cao. Xét riêng ở tỉnh Thừa Thiên Huế, nguồn thủy sản chủ yếu là từ hệ thống đầm phá và biển. Trong đó, đầm Cầu Hai là nơi nuôi trồng và đánh bắt thủy sản lớn của tỉnh. Đầm Cầu Hai nằm ở phía Nam huyện Phú Lộc, tỉnh Thừa Thiên Huế, thuộc hệ đầm phá Tam Giang - Cầu Hai, có diện tích bậc nhất Đông Nam Á. Với tổng diện tích 112 km², độ sâu trung bình 1,4 m, đây là nơi tiếp nhận nguồn nước từ núi, sông Đại Giang, sông Truồi trước khi đổ ra biển. Bởi vậy, khả năng tích tụ cao các HCBVTV nhóm clo hữu cơ dẫn đến nguy cơ tích lũy trong động vật thủy sinh. Việc nghiên cứu xác định thuốc trừ sâu trong một số loài động vật thủy sinh ở đầm Cầu Hai hết sức cần thiết. Trước đây, có một số nghiên cứu xác định HCBVTV nhóm clo hữu cơ ở hệ thống đầm phá Tam Giang- Cầu Hai nhưng chưa có công trình nghiên cứu đánh giá cụ thể mức tích lũy trong các mẫu cá khu vực đầm Cầu Hai [5]. Do đó, nghiên cứu “*Khảo sát hàm lượng hóa chất bảo vệ thực vật trong một số loài cá ở đầm Cầu Hai, tỉnh Thừa Thiên Huế*” với mục đích cung cấp các thông tin cơ bản về hàm lượng HCBVTV nhóm clo hữu cơ trong một số loài cá ở đầm Cầu Hai, tỉnh Thừa Thiên Huế.

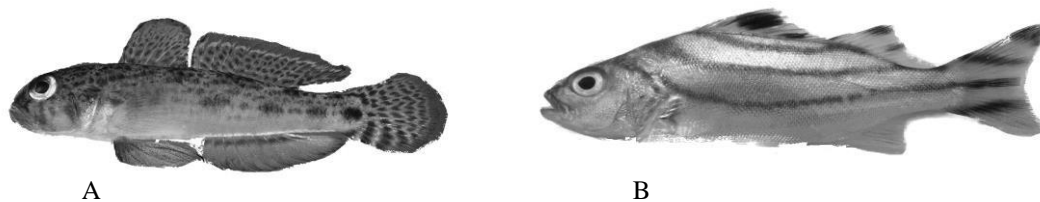
2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

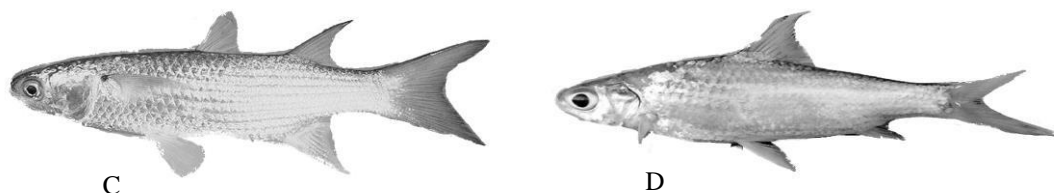


Hình 1. Sơ đồ khu vực nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu: Các loại cá có giá trị kinh tế cao ở khu vực đầm Cầu Hai, tỉnh Thừa Thiên Huế (Hình 1), bao gồm: Cá bông xệ (*Parapocryptes serperaster*), cá ong cặng (*Terapon jarbua*), cá đối (*Moolgarda pedaraki*) và cá hanh (*Acanthopagrus berda*). Đây là các loài cá được khai thác thường xuyên và có nhu cầu tiêu thụ lớn. Thông tin chi tiết về mẫu phân tích các loại cá thu mẫu ở đầm Cầu Hai được mô tả ở Bảng 1.



Hình 2. Cá bóng xệ (A) và cá ong cặng (B)



Hình 3. Cá đỏi (C) và cá hanh (D)

Bảng 1. Thông tin mẫu cá thu thập của nghiên cứu

TT	Thời gian	Tọa độ	Ký hiệu	Tần suất	Tổng mẫu
1	12-14/9/2014 (Mùa mưa)	16°20'21"N 107°49'22"E	Cá bóng xệ (BX1), cá ong cặng (OC1), cá đỏi (CĐ1)	3	27
2	15-17/3/2015 (Mùa khô)	16°20'22"N 107°54'32"E	Cá bóng xệ (BX2), cá ong cặng (OC2), cá hanh (CH2)	3	27

Các loài cá đặc trưng được thu thập gồm cá bóng xệ, cá ong cặng, cá đỏi và cá hanh. Nghiên cứu tiến hành thu mẫu 3 ngày mỗi mùa lần lượt vào các ngày 12-14/9/2014 (mùa mưa) và 15-17/3/2015 (mùa khô). Tổng số mẫu thu thập mỗi mùa là 27 mẫu, tương ứng tần xuất lặp lại 3 lần trong 3 ngày thu mẫu.

2.2. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

- Hóa chất: n-hexane, acetone, acetonitrile, diclomethan (DCM), ethyl acetate loại tinh khiết phân tích (J.T. Baker, Mỹ), dung dịch chuẩn hỗn hợp 13 HCBVTV clo ("Mix 13", Sulpeco, Mỹ), chất nội chuẩn (IS): phenanthrene-d₁₀ (Sulpeco, Mỹ).

- Dụng cụ: cột SPE: R-NH₂, Florisil (Sulpeco, Mỹ).

- Thiết bị: sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS).

2.2. Chuẩn bị mẫu

2.2.1. Thu mẫu và bảo quản mẫu

Các mẫu cá được thu tại đầm Cầu Hai, còn sống, gói trong giấy nhôm và bảo quản lạnh. Tại phòng thí nghiệm, tiến hành đo kích thước (chiều dài, chiều rộng), cân khối lượng của từng mẫu; tách rời phần thịt đem xay nhuyễn, cân khối lượng phần thịt và bảo quản trong tủ lạnh sâu ở nhiệt độ -20 °C đến khi phân tích.



Hình 4. Mẫu cá ong căng trước và sau khi xử lý sơ bộ

2.2.2. Tách chiết và làm giàu sơ bộ

Quá trình tách chiết và làm giàu sơ bộ được thực hiện dựa theo các tài liệu đã công bố [4, 6, 10, 11]: Mẫu được rửa đông tự nhiên, cân 10 g mẫu (ướt) cho vào ống thimble thủy tinh, lắp ống thimble vào hệ thống, lắp bình cầu loại 500 mL chứa 300 mL n-hexane:acetone (1:1, v/v) vào hệ thống rồi tiến hành chiết Soxhlet trong 8 giờ ở nhiệt độ 70 °C, tốc độ 3 vòng/giờ. Sau đó, để nguội hệ thống Soxhlet khoảng 15 phút. Lấy dịch chiết cô quay chân không về thể tích khoảng 5 mL để làm giàu mẫu.

2.2.3. Làm sạch và làm giàu mẫu

Trong nghiên cứu này, quy trình làm sạch mẫu được khảo sát và tối ưu hóa với các điều kiện [4, 8, 12]: Phân hủy chất béo bằng H_2SO_4 (98%); làm sạch mẫu bằng cột chiết pha rắn $R-NH_2$; và làm sạch bằng cột chiết pha rắn florisil.

2.3. Phương pháp phân tích

Dựa trên nghiên cứu của Phạm Mạnh Hoài và cộng sự (2010) và Nguyễn Thị Thanh Mai (2007), đưa ra được điều kiện làm việc và chương trình nhiệt độ của thiết bị GC-MS [1, 6]. Phân tích định tính và định lượng các HCBVTV nhóm clo hữu được tiến hành trên thiết bị GC-MS theo điều kiện phân tích được mô tả ở Bảng 2.

Bảng 2. Điều kiện làm việc của thiết bị GC-MS

Điều kiện làm việc của GC	Điều kiện làm việc của MS
<ul style="list-style-type: none">- Cột tách: cột mao quản Rtx[®]-CLPesticides (độ dài cột 30 m, đường kính trong 0,25 mm, độ dày lớp pha tĩnh 0,25 μm).- Khí mang He (độ tinh khiết 99,9995%)- Nhiệt độ buồng bơm mẫu: 250 °C- Nhiệt độ lò cột: 85 °C- Kiểu bơm mẫu: splitless, mẫu được bơm tự động với thể tích 3 μL- Tốc độ dòng: 1 mL/phút.	<ul style="list-style-type: none">- Nguồn ion hóa: nguồn EI 70 EV- Nhiệt độ nguồn ion hóa: 230 °C- Hiệu thế detector: 1447 V- Nhiệt độ interface: 250 °C- Thời gian cắt dung môi: 9 phút- Chế độ quét SCAN và chế độ phân tích lựa chọn mảnh (SIM)- Nhiệt độ post run: 285 °C

* Xác định hàm lượng chất béo trong mẫu cá

Hàm lượng chất béo được tính theo công thức sau:

$$F(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_{ca}} \times 100\%$$

Trong đó:

- m_1 : khối lượng cốc chứa dung dịch, sau khi sấy (g)
- m_0 : khối lượng cốc đã sấy, trước khi chứa dung dịch (g)
- m_{ca} : khối lượng mẫu cá để xác định hàm lượng chất béo (g)

* Xác định hàm lượng chất nghiên cứu trong mẫu cá

Hàm lượng các chất phân tích trong mẫu cá được tính theo công thức sau:

$$C_{m\ddot{a}u}(\text{ng/g chất béo}) = \frac{C_{may}(\text{ng/mL}) \times V_{cuoi}(\text{mL})}{m_{m\ddot{a}u}(\text{g}) \times F(\%)} \times 100(\%)$$

Trong đó:

- $C_{m\ddot{a}u}$: hàm lượng chất phân tích trong mẫu (ng/g chất béo)
- C_{may} : hàm lượng chất phân tích đo được trên thiết bị (ng/mL)
- V_{cuoi} : thể tích của mẫu sau các bước xử lý (mL)
- $m_{m\ddot{a}u}$: khối lượng mẫu tươi (g)
- F : hàm lượng chất béo trong mẫu (%)

2.4. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp

Đánh giá độ tin cậy của phương pháp, nghiên cứu sử dụng độ đúng và độ lặp lại [4, 11, 13]. Xác định độ đúng và độ lặp lại của phương pháp, phân tích lặp lại đồng thời các mẫu cá đã thêm chuẩn HCBVTV nhóm clo hữu cơ và mẫu cá không thêm chuẩn. Mẫu cá sử dụng trong thí nghiệm này là mẫu cá thu tại đầm Cầu Hai sau khi phân tích nhiều lần theo quy trình lựa chọn và không phát hiện thấy HCBVTV nhóm clo hữu cơ (sau đây gọi là mẫu nền). Trong đó:

- Độ đúng của phương pháp được đánh giá qua độ thu hồi khi phân tích trên mẫu nền đã được thêm chuẩn. Độ thu hồi (Rev) được tính theo công thức:

$$\text{Rev}(\%) = \frac{(C_{m+c} - C_m)}{C_c} \times 100$$

Trong đó: C_{m+c} : Nồng độ HCBVTV nhóm clo hữu cơ trong mẫu nền đã thêm chuẩn (ng/mL); C_m : Nồng độ HCBVTV nhóm clo hữu cơ trong mẫu nền (ng/mL); C_c : Nồng độ HCBVTV nhóm clo hữu cơ thêm chuẩn (ng/mL).

- Độ lặp lại của phương pháp được đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD). Trong đó, bằng cách so sánh RSD tính được với giá trị RSD_{Horwitz} như sau:

$$RSD_{\text{Horwitz}} = 2^{(1-0,51gC)}$$

Với C là nồng độ của chất phân tích được biểu thị dưới dạng phần khối lượng không thứ nguyên. Nếu $RSD \leq \frac{1}{2} RSD_{\text{Horwitz}}$ là chấp nhận.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả sơ bộ về kích thước và hàm lượng mỡ các mẫu cá được trình bày ở các Bảng 3. Các mẫu cá sau khi mang về phòng thí nghiệm được tiến hành xác định các thông số: khối lượng cơ thể, khối lượng phần thịt, chiều dài, chiều rộng, hàm lượng chất béo trong mẫu.

Bảng 3. Các thông số sinh học của các mẫu cá

STT	Ký hiệu	Tổng khối lượng (g)	Chiều dài (cm)	Chiều rộng (cm)	Khối lượng thịt (g)	Hàm lượng chất béo (%)
1	BX1	93 ± 2,6	9 ± 0,4	1 ± 0,2	26 ± 1,4	0,878 ± 0,07
2	OC1	71 ± 4,5	11 ± 1,2	2 ± 0,5	27 ± 2,5	1,655 ± 0,16
3	CD1	81 ± 7,8	14 ± 2,3	3 ± 0,3	38 ± 2,4	1,955 ± 0,21
4	BX2	97 ± 0,3	10 ± 1,6	1 ± 0,2	22 ± 1,3	0,865 ± 0,21
5	OC2	89 ± 3,7	10 ± 0,7	4 ± 1,2	26 ± 6,8	1,787 ± 0,11
6	CH2	84 ± 5,3	11 ± 1,3	2 ± 0,9	21 ± 3,4	1,607 ± 0,14

Đánh giá độ tin cậy của quy trình phân tích: Tiến hành chiết HCBVTV nhóm clo hữu cơ trong một mẫu cá nhiều lần bằng hỗn hợp dung môi n-hexane:acetone (1:1, v/v). Đến lúc dịch chiết không còn phát hiện thấy HCBVTV nhóm clo hữu cơ khi phân tích trên máy GC-MS. Cân 10 g mẫu nền, thêm 10 µL dung dịch chuẩn HCBVTV nhóm clo hữu cơ có nồng độ từng chất là 5 µg/mL vào mẫu nền. Tiến hành phân tích mẫu nền thêm chuẩn. Kết quả khảo sát độ thu hồi của các chất cần phân tích trên nền mẫu thật được trình bày ở Bảng 4.

Bảng 4. Độ thu hồi trên nền mẫu thật

STT	Hoạt chất	Nồng độ bơm vào cột (ng/mL)	Rev ₁ (%)	Rev ₂ (%)	Rev ₃ (%)	TB (%)	RSD (%)
1	α-HCH	50	110	102	93	102	8
2	β-HCH	50	132	113	105	117	12
3	γ-HCH	50	87	81	89	86	5
4	δ-HCH	50	45	56	67	56	20
5	Heptachlor	50	90	84	92	89	5
6	Aldrin	50	95	85	91	90	6
7	Heptachlor epoxide	50	91	83	95	90	7
8	Endosulfan	50	77	76	70	74	5
9	p,p'-DDE	50	92	88	89	90	2
10	Dieldrin	50	82	71	79	77	7
11	m,p'-DDD	50	86	69	75	77	11
12	Enldrin aldehyde	50	43	59	57	53	16
13	Methoxychlor	50	68	66	71	68	4

Hiệu suất thu hồi trung bình các HCBVTV nhóm clo hữu cơ tương đối cao, đạt từ 53 ± 20% đến 117 ± 12%. Đồng thời, RSD biến động trong khoảng nhỏ, từ 2% đến 20% (Bảng 4). Như vậy, quy trình này thích hợp để phân tích hàm lượng các HCBVTV nhóm clo hữu cơ trong

đối tượng là loài cá - mẫu sinh học có hàm lượng chất béo cao đồng thời nền mẫu chứa nhiều thành phần phức tạp.

Liên quan đến hàm lượng HCBVTV nhóm clo hữu cơ trong mẫu cá tại đầm Cầu Hai, tỉnh Thừa Thiên Huế: Với quy trình phân tích đã chọn, tiến hành phân tích các HCBVTV nhóm clo hữu cơ trong các mẫu cá. Tính toán số liệu hàm lượng các HCBVTV nhóm clo hữu cơ trong các mẫu trình bày ở Bảng 5. Kết quả đóng góp vào các hoạt động thực tiễn khai thác và sử dụng thủy hải sản, đặc biệt cần có cái nhìn và cách ứng xử đúng đắn để bảo vệ sức khỏe và hệ sinh thái.

Bảng 5. Nồng độ hoạt chất phân tích trong mẫu các mùa (ng/g chất béo)

STT	Hoạt chất	Mùa mưa			Mùa khô		
		BX1	OC1	CD1	BX2	OC2	CH2
1	α -HCH	62,1 \pm 3,52	2,9 \pm 1,01	3,4 \pm 1,69	73,1 \pm 4,33	4,7 \pm 1,71	315,7 \pm 32,15
2	β -HCH	-	78,5 \pm 5,78	146,7 \pm 12,08	-	149,8 \pm 12,43	-
3	γ -HCH	-	-	-	-	-	-
4	δ -HCH	590,5 \pm 12,47	-	-	497 \pm 10,26	-	-
5	Heptachlor	-	-	-	-	-	504,5 \pm 9,05
6	Aldrin	328,3 \pm 15,74	-	-	340,5 \pm 10,23	-	342,1 \pm 20,31
7	Heptachlor epoxide	-	-	-	-	-	-
8	Endosulfan	-	-	-	-	-	-
9	p,p'-DDE	-	-	-	-	-	-
10	Dieldrin	-	-	-	-	-	-
11	Eldrin	-	-	-	-	-	-
12	p,p'-DDD	-	-	-	-	-	-
13	p,p'-DDT	-	-	465,9 \pm 23,9	-	-	678,8 \pm 31,92
14	Eldrin aldehyde	-	-	-	-	-	-
15	Endosulfan sulfate	-	-	-	-	-	-
16	Methoxychlor	-	-	-	-	-	-

Chú thích: - Không phát hiện

Nhìn chung, nồng độ α -HCH các mẫu cá thu trong mùa mưa thấp hơn so với mùa khô. Chẳng hạn như: nồng độ α -HCH trong mẫu cá bống xệ BX1 (mùa mưa) và BX2 (mùa khô) lần lượt tương ứng giá trị 62,1 \pm 3,52 và 73,1 \pm 4,33 ng/g chất béo. Tương tự, đối với mẫu nghiên cứu trên đối tượng cá ong cẳng dao động trong khoảng 2,9 \pm 1,01 ng/g chất béo (mùa mưa) và 4,7 \pm 1,71 ng/g chất béo (mùa khô). Nồng độ hoạt chất β -HCH trong mẫu cá ong cẳng trong mùa mưa cũng có kết quả thấp hơn so với mùa khô, lần lượt là 78,5 \pm 5,78 ng/g chất béo (OC1) và 149,8 \pm 12,43 ng/g chất béo (OC2). Kết quả này cho thấy sự tích lũy các hợp chất hữu cơ clo trong mùa khô ở một số loài cá có ngưỡng giá trị cao hơn. Liên quan đến hàm lượng heptachlor và aldrin chỉ phát hiện ở các mẫu phân tích trong thành phần cá hanh (CH2) với các giá trị tương ứng 504,5 \pm 9,05 (heptachlor) và 342,1 \pm 20,31 (aldrin) ng/g chất béo. Theo Binelli & Provini (2003), hàm lượng DDT vẫn còn tồn tại và tích tụ trong môi trường tự nhiên ở các nước phát triển [7]. Việt Nam vốn là một trong những nước sử dụng nhiều HCBVTV kể cả nhóm clo hữu cơ. Kết quả khảo sát cho thấy một số mẫu cá có chứa hàm lượng DDT ở mức độ thấp (Bảng 5). Điều này có thể lý giải bởi trước đây DDTs đã

được nhập khẩu vào Việt Nam nhằm phòng trừ bệnh sốt rét, trừ sâu bọ và côn trùng phá hoại cây trồng lên đến khoảng 24.000 tấn chỉ riêng giai đoạn 1957-1990 [14]. Ngoài ra, kết quả ở Bảng 5 cho thấy hầu hết các mẫu cá khảo sát đều chứa α -HCH và β -HCH. Tuy nhiên, giá trị nồng độ các chất phát hiện được có khoảng dao động khá rộng. Cụ thể như α -HCH từ $2,9 \pm 1,01$ đến $315,7 \pm 32,15$ ng/g chất béo; β -HCH từ $78,5 \pm 5,78$ đến $149,8 \pm 12,43$ ng/g chất béo; δ -HCH từ $497 \pm 10,26$ đến $590,5 \pm 12,47$ ng/g chất béo, aldrin từ $328,3 \pm 15,74$ đến $342,1 \pm 20,31$ ng/g chất béo. Nồng độ hoạt độ p,p'-DDT ở các mẫu phân tích cá đối và cá hanh chỉ thị ở ngưỡng giá trị lần lượt trong mùa mưa $465,9 \pm 23,9$ ng/g chất béo (CĐ1) và mùa khô $678,8 \pm 31,92$ ng/g chất béo (CH2). Phần lớn các hợp chất có hàm lượng nhỏ hơn giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích. Một số mẫu nghiên cứu còn cho thấy sự có mặt các hoạt chất như δ -HCH, heptachlor, aldrin và p,p'-DDT. Nghiên cứu một số đối tượng sinh học ở tỉnh Thừa Thiên Huế trước đây cho thấy loài vẹm xanh ở khu vực Lăng Cô có kết quả DDTs dao động trong khoảng giá trị 543–1070 ng/g chất béo [5]. Kết quả nghiên cứu ở đầm Cầu Hai (cá dầy) và đầm Thủy Tú (cá diạ), hàm lượng DDTs tồn tại ở mức độ thấp hơn và lần lượt tương ứng từ 190–376 và 112–224 ng/g chất béo. So sánh với kết quả nghiên cứu của Nguyễn Xuân Khoa (2005) [5] cho thấy, mức độ có mặt hàm lượng DDTs có xu hướng cao hơn ở một số mẫu phân tích. Một số công trình khác ở hệ đầm phá tỉnh Thừa Thiên Huế cũng chỉ ra hàm lượng DDTs có trong các loài thủy sinh như cá hay vẹm xanh [15-16]. Mặc dù chúng chỉ tồn tại ở lượng rất nhỏ nhưng có vai trò quan trọng. Điều này nhằm cảnh báo cho những người dân thường xuyên ăn thủy sản về nguy cơ bệnh tật thông qua sự tích lũy và gây bệnh do nhiễm độc mãn tính. Ngoài ra, dựa vào các số liệu phân tích thu được có thể thấy mẫu cá ong căng có dư lượng HCBVTV nhóm clo hữu cơ thấp hơn so với các mẫu cá khác.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tiến hành khảo sát các HCBVTV nhóm clo hữu cơ trong các mẫu cá, bao gồm: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, heptachlor, aldrin, heptachlor epoxide, endosulfan, p,p'-DDE, dieldrin, p,p'-DDD, endrin aldehyde và methoxychlor. Nhìn chung, các mẫu nghiên cứu có hàm lượng nhỏ hơn giới hạn phát hiện, tuy nhiên vẫn tồn tại một số nhóm clo hữu cơ có hàm lượng cao như α -HCH, β -HCH, δ -HCH, heptachlor, aldrin và p,p'-DDT.

Việc phân tích mẫu theo quy trình đã khảo sát để xác định dư lượng HCBVTV nhóm clo hữu cơ trong các mẫu cá có độ đúng và độ lặp lại khá tốt. Kết quả cho thấy sự cần thiết của việc cung cấp một số thông tin hữu ích cho cộng đồng địa phương trong việc tiêu thụ một số loài cá ở đầm Cầu Hai, tỉnh Thừa Thiên Huế. Tuy nhiên, để khắc phục hạn chế của nghiên cứu cần tiến hành xác định HCBVTV nhóm clo hữu cơ với số lượng mẫu lớn hơn khi điều kiện thời gian và kinh phí cho phép.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Mạnh Hoài, Phạm Hùng Việt, Nguyễn Đăng Giảng Châu - Phân tích đồng thời dư lượng các thuốc trừ sâu cơ Clo và Polychlorinated Biphenyls trong mực lá (*Septoteuthis lessoniana*) tại một số địa điểm thuộc Bắc và Trung Bộ, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **48** (2A) (2010) 46-52.
2. Minh N.H., Minh T.B., Kajiwara N., Kunisue T., Iwata H., Viet P.H., Tu N.P.C., Tuyen B.C., Tanabe S. - Contamination by polybrominated diphenyl ethers and persistent organochlorines in catfish and feed from Mekong River Delta, Vietnam, *Environmental Toxicology and Chemistry* **25** (2006) 2700-2709.
3. Kenaga E.E., Morgan R.W. - Commercial and experimental organic insecticides, *Entomological Society of America Special Publication* **78** (1978) 1-16.

4. Phạm Mạnh Hoài, Đoàn Văn Oánh, Nguyễn Xuân Nam, Phạm Hùng Việt, Nguyễn Đức Huấn - Phân tích đồng thời các hợp chất ô nhiễm hữu cơ clo sử dụng phương pháp GC-MS, bước đầu đánh giá mức độ ô nhiễm trên các mẫu tôm tại các vị trí tiêu biểu thuộc vịnh Bắc Bộ, Tạp chí Hóa, Lý và Sinh học **13** (2008) 21-25.
5. Nguyễn Xuân Khoa - Đánh giá sự tồn dư của một số HCBVTV cơ clo ở một số đối tượng sinh học và môi trường đầm phá Thừa Thiên Huế, Luận án Tiến sĩ Hóa học, Đại học Quốc gia Hà Nội (2005).
6. Nguyễn Thị Thanh Mai - Phân tích đồng thời các hợp chất PCBs và thuốc trừ sâu cơ clo trong các mẫu sinh học tại một số vị trí tiêu biểu thuộc đới duyên hải Miền bắc Việt Nam bằng phương pháp GC-MS, Luận văn Thạc sĩ Khoa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội (2007).
7. Binelli A., Provini A. - DDT is still a problem in developed countries: the heavy pollution of Lake Maggiore, Chemosphere **52** (4) (2003) 717-723.
8. Hoai P.M., Ngoc N.T., Minh N.H., Viet P.H., Berg M., Alder A.C., Giger W. - Recent levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments of the sewer system in Hanoi, Vietnam, Environmental pollution **158** (2010) 913-920.
9. Hung D.Q., Thiemann W. - Contamination by selected chlorinated pesticides in surface water in Hanoi, Vietnam, Chemosphere **47** (2002) 357-367.
10. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) - Toxicological profile for acetone, Department of health and human services, Public Health Service, Atlanta, GA, U.S., 1994.
11. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) - Toxicological profile n-hexane, Department of health and human services, Public Health Service, Atlanta, GA, U.S., 1999.
12. Hoai P.M., Minh T.B., Viet P.H, Sebesvari Z., Renaud F.G. - Pesticide pollution in agricultural area of Northern Viet Nam: Case study in Hoang Liet and Minh Dai communes, Environmental Pollution **159** (2011) 3344-3350.
13. Hoai P.M., Ngoc N.T., Minh N.H., Viet P.H., Berg M., Alder .A.C., Giger W. - Recent levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments of the sewer system in Hanoi, Vietnam, Environmental Pollution **158** (2010) 913-920.
14. Mensah H.K., Atiemo S.M., Palm L.M.N., Arthur S.B., Tutu A.O., Fosu P. - Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin, Ghana, Chemosphere **86** (3) (2012) 286-292.
15. Kannan K., Tanabe S. and Tatsukawa R. - Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in fish in tropical Asia and Oceania, Environmental Science & Technology **29** (10) (1995) 2673-2683.
16. Monirith I., Ueno D., Takahashi S., Nakata H., Sudaryanto A., Subramanian A., Karuppiyah S., Ismail A., Muchtar M., Zheng J., Richardson B.J., Prudente M., Hue N.D., Tana T.S., Tkalin A.V. and Tanabe S. - Review: Asia-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries, Marine Pollution Bulletin **46** (3) (2003) 281-300.

ABSTRACT

**ASSESSMENT OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN SOME FISH SPECIES
COLLECTED IN CAU HAI LAGOON, THUA THIEN HUE PROVINCE**

Doan Thi Quynh Tram¹, Hoang Thai Long²,
Nguyen Minh Ky^{1,*}, Tran Thi Ai My²

¹*Nong Lam University of Ho Chi Minh City*

²*Hue University of Sciences*

*Email: nmky@hcmuaf.edu.vn

Organochlorine pesticides are toxic chemicals that can cause cancer. Most of these chemicals can be dissolved in fat so they accumulate in the environment such as fish species. In Thua Thien Hue province, Cau Hai lagoon receives water from the river, mountains, runoff wastewater so that organochlorine pesticides can be accumulated into the lagoon and accumulated in some fish species. Gas chromatography – mass spectrometry method was used to analyse organochlorine pesticides in some fish species such as *Parapocryptes serperaster*, *Terapon jarbua*, *Moolgarda pedaraki*, *Acanthopagrus berda* in Cau Hai lagoon, Thua Thien Hue province. In general, the majority of toxic chemical compounds were less than the limit of detection of the analytical method. However, the results also showed that some pesticides existed in fish samples such as α -HCH, β -HCH, δ -HCH, heptachlor, aldrin and p,p'-DDT. The study results have scientific and practical significance as an important basis for sustainable use of aquatic resources and food safety.

Keywords: Fish, organochlorine pesticides, Cau Hai lagoon, Thua Thien Hue.