

## **SỰ TÍCH LŨY MỘT SỐ KIM LOẠI TRONG CÁ CHÉP (*Cyprinus carpio*) NUÔI TẠI TRẠI NUÔI TRỒNG THỦY SẢN, HỌC VIỆN NÔNG NGHIỆP VIỆT NAM**

Phạm Kim Đăng<sup>1\*</sup>, Bùi Thị Bích<sup>1</sup>, Vũ Đức Lợi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Phòng Thí nghiệm Trung tâm, Khoa Chăn nuôi, Học viện Nông nghiệp Việt Nam*

<sup>2</sup>*Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Email\*: [pkdang@vnua.edu.vn](mailto:pkdang@vnua.edu.vn)

Ngày gửi bài: 24.12.2014

Ngày chấp nhận: 18.04.2015

### **TÓM TẮT**

Nghiên cứu được tiến hành từ tháng 1 đến tháng 8 năm 2014 nhằm đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng kim loại trong thức ăn, nguồn nước tầng đáy, bùn đến sự tích lũy bốn kim loại Cu, Pb, Zn, Cd trong cá chép nuôi tại ao cá thuộc Trung tâm Thực nghiệm Thủy sản - Học viện Nông nghiệp Việt Nam. Hàm lượng kim loại Cu, Zn, Pb, Cd trong mẫu bùn, thức ăn, nước và các bộ phận cá chép (cơ, gan, ruột, mang) được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Kết quả cho thấy trong tất cả các đối tượng mẫu hàm lượng kim loại Zn lớn nhất, tiếp theo là Cu, Pb và thấp nhất là Cd. Giá trị trung bình của Cu, Pb, Zn, Cd trong bùn thấp hơn giới hạn cho phép (QCVN 43:2012/BTNMT) và tiêu chuẩn PEL (1999), trong nước thấp hơn giới hạn cho phép theo QCVN 38:2011/BTNMT. Đối với cá, kim loại tập trung chủ yếu trong gan, ruột, mang và ít nhất trong cơ. Trong cả 3 đợt, nồng độ kim loại tập trung trong cơ, mang, ruột, gan lần lượt theo thứ tự Zn > Cu > Pb > Cd. Trong các bộ phận của cá, nồng độ Cu, Zn, Pb, Cd lớn nhất, tương ứng trong cơ là 1,32; 30,96; 0,09; 0,01mg/kg; Gan: 2,36; 75,43; 0,08; 0,08 mg/kg; ruột: 12,18; 137,33; 0,36; 0,03 mg/kg và mang là 2,23; 140,92; 1,78; 0,09 mg/kg (tính theo khối lượng ướt). Hệ số tích lũy sinh học (BSAF) của 4 kim loại giữa bùn và hệ số tích tụ sinh học (BCF) trong nước đối với từng bộ phận của cá theo thứ tự Zn > Cu > Pb > Cd. Hệ số tích tụ sinh học giữa kim loại trong thức ăn với các bộ phận của cá ở mức tích tụ thấp (BCF < 250).

Từ khóa: Cá chép, kim loại, tích lũy kim loại.

### **Bioaccumulation of Heavy Metals in Carp (*Cyprinus carpio*) Cultured at Viet Nam National University of Agriculture Fish Farm**

#### **ABSTRACT**

This study was conducted from January to August 2014 to evaluate the accumulation of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in the carp cultured at the aquaculture experimental farm - Viet Nam National University of Agriculture. The accumulation of heavy metal in sediments, feed, water and in carp (muscle, liver, bowel, bearing) was determined by using atom absorption spectrometry (AAS) method. The results showed that in all samples, the highest concentration was Zn and the lowest concentration was Cd. The average concentration of Cu, Pb, Zn, Cd in sediments, in water as lower than the limit specified by NTR 43: 2012/BTNMT, Standard PEL (1999) and by NTR 38: 2011/ BTNMT. For carp, metals concentrated in the liver, intestine, and gills but least in muscle tissue. In the all of three samplings, the metal concentration in muscle, gill, intestine, liver, respectively was in the following order: Zn> Cu> Pb> Cd. In the organs of carp, the concentrations of Cu, Zn, Pb, Cd, respectively, were in muscle (1.32 mg/kg; 30.96 mg/kg; 0.9 mg/kg; 0,01mg/kg); liver (2.36 mg/kg; 75.43 mg/kg; 0.08 mg/kg; 0.08 mg/kg); intestine (12.18 mg/kg; 137.33 mg/kg; 0.36 mg/kg; 0.03 mg/kg and in the gills (2.23 mg/kg; 140.92 mg/kg; 1.78 mg/kg; 0.09 mg/kg). Bioaccumulation factor (BSAF) of 4 metals in sediment and (BCF) in water for each the organs in the order Zn> Cu> Pb> Cd. Bioaccumulation factor (BCF) between metals in feed with the organs of carp was low (BCF <250).

Keywords: Carp, metal accumulation, metal.

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, ngành thủy sản Việt Nam đã có những bước phát triển đáng ghi nhận, không những đáp ứng được thị trường trong nước mà còn trở thành ngành hàng xuất khẩu chủ lực. Theo số liệu thống kê năm 2009 của Tổ chức Nông Lương (FAO), Việt Nam đã trở thành nước sản xuất thủy sản lớn thứ ba của thế giới, chỉ sau Trung Quốc và Ấn Độ (FAO, 2009). Tính đến năm 2010, Việt Nam có 37.142 trang trại thủy sản, sản xuất hơn 2.700 ngàn tấn thủy sản/năm (Tổng cục Thống kê, 2011). Trước đây, phần lớn sản phẩm được xuất khẩu nhưng giờ đây sản phẩm thủy sản đã và đang giữ một vị trí quan trọng trong bữa ăn hàng ngày của người Việt.

Mặc dù chất lượng vệ sinh an toàn cho hàng thủy sản đã có những bước cải thiện đáng kể, nhưng vấn đề ô nhiễm kim loại nặng, hóa chất tồn dư vẫn đang là vấn đề cần quan tâm, đặc biệt sản phẩm phục vụ tiêu dùng nội địa. Nguyên nhân của tình trạng trên là do chưa có quy hoạch tổng thể, chủ động, nhiều cơ sở nuôi chưa có hệ thống xử lý nước nuôi và nước thải. Chính vì vậy, trong thời gian qua hiện tượng ô nhiễm môi trường nuôi từ nguồn nước thải công nghiệp, sinh hoạt, sản xuất nông nghiệp, nước thải chăn nuôi đã làm thủy sản nuôi và thủy sản tự nhiên bị nhiễm hóa chất, thuốc bảo vệ thực vật và kim loại nặng.

Trại nuôi trồng Thủy sản của Học viện Nông nghiệp Việt Nam có diện tích 27ha, được phát triển theo hướng kết hợp VAC (vườn - ao - chuồng). Tuy nhiên, do vị trí địa lý của trại nằm cuối nguồn nước của sông Cầu Bậy (nguồn cấp nước chính cho các ao, hồ trong khu vực trại), nơi tiếp xúc với nước thải từ các khu công nghiệp, nông nghiệp, các phòng thí nghiệm và hoạt động chăn nuôi nên nguy cơ ô nhiễm rất cao. Do đó, việc kiểm soát an toàn thực phẩm và ô nhiễm kim loại nặng trên các sản phẩm thủy sản thông qua đánh giá mức độ tích lũy 4 kim loại Cu, Zn, Pb, Cd trong môi trường nuôi, thức ăn công nghiệp và xác định ảnh hưởng của nó đến sự tích lũy kim loại trong cá nuôi tại trại là rất cần thiết. Đối tượng nghiên cứu chúng tôi

chọn là cá chép. Đây là loại cá cho năng suất cao, sản phẩm giàu dinh dưỡng nhưng với tập tính sinh sống ở tầng đáy, nơi có nhiều bùn bã hữu cơ, thức ăn đáy và cở nước nên khả năng hấp thụ kim loại vào cơ thể của cá chép là rất lớn. Nguồn kim loại vào cơ thể cá có thể từ môi trường nước, bùn và thức ăn.

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 2.1. Vật liệu

- Thiết bị: Hệ thống máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS - 3300 của hãng Perkin Elmer, có kỹ thuật nguyên tử hóa bằng ngọn lửa và lò Graphit (HGA - 600).

- Hóa chất: Tất cả các loại hóa chất sử dụng đều là hóa chất tinh khiết của Merck được pha trong nước cất 2 lần deionisation. Gồm:

Axit  $\text{HNO}_3$  65%,

Axit  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,

Axit  $\text{HCl}$  35%,

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$  tinh thể

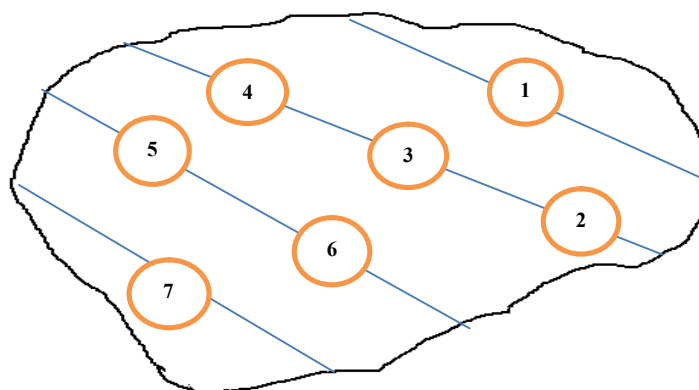
Các dung dịch chuẩn:  $\text{Cu}^{2+}$ 1000ppm,  $\text{Pb}^{2+}$ 1000ppm,  $\text{Zn}^{2+}$  1000ppm và  $\text{Cd}^{2+}$  1000ppm.

### 2.2. Phương pháp

#### 2.2.1. Lấy mẫu

- Mẫu cá chép (*Cyprinus Carpio*) và mẫu thức ăn được lấy vào 3 đợt cùng thời điểm (7 con/đợt thí nghiệm), đợt 1 ở 90 ngày tuổi (khối lượng 250 - 300 gam/con), đợt 2 ở 120 ngày tuổi (khối lượng 500 - 600 gam/con) và đợt 3 ở 150 ngày tuổi (khối lượng 900 - 1000 gam/con). Đợt 1 cá bắt đầu được khảo sát ô nhiễm kim loại nặng cùng với việc khảo sát môi trường. Trong đó, mẫu cá được lấy vào buổi sáng khi cá chưa cho ăn bằng vó, được bảo quản bằng đá khô và đưa về phòng thí nghiệm xử lý trong ngày. Mẫu thức ăn được lấy theo TCVN 4325:2007. Đây là loại thức ăn viên với thành phần dinh dưỡng gồm chất đạm 30%, chất béo 5%, xơ 6% và ẩm độ 11%.

- Mẫu nước, bùn (bùn đáy) được lấy 3 đợt, mỗi tháng 1 đợt (mỗi đợt lấy ở 7 điểm khác nhau (Hình 1), đợt 1 bắt đầu lấy khi cá 90 ngày tuổi.



Hình 1. Sơ đồ các vị trí lấy mẫu

Mẫu nước được lấy ở tầng đáy bằng dụng cụ chuyên dụng và axit hóa ngay bằng  $\text{HNO}_3$  đến  $\text{pH} = 2$  rồi đưa về phòng thí nghiệm để phân tích. Mẫu bùn được thu bằng cốc chuyên dụng  $0,025\text{m}^2$ , thu ở lớp bề mặt dày 10-15cm (khoảng 1 kg/điểm) sau đó trộn đều rồi lấy khoảng 500g mẫu cho vào túi nilon mang về phòng thí nghiệm thực hiện tiền xử lý.

### 2.2.2. Xử lý mẫu

#### a. Tiền xử lý mẫu

- Mẫu nước được để lắng, lọc qua giấy lọc định tính, thu dịch lọc vào bình nhựa rồi bảo quản lạnh cho đến khi phân tích.

- Mẫu bùn được dàn mỏng trên khay rồi để khô tự nhiên. Sau khi sấy khô ở  $105^\circ\text{C}$  đến khối lượng không đổi, nghiền mịn bằng cối sứ và rây qua rây để được kích thước hạt nhỏ hơn 0,16mm. Chuyển mẫu vào trong túi nilon, bảo quản ở  $0-4^\circ\text{C}$  cho đến khi phân tích.

- Mẫu cá được lau khô bằng giấy, đánh vảy, mổ tách riêng phần mang, ruột, gan và phần cơ (không có da), đánh dấu rồi sấy đông khô đến khối lượng không đổi, nghiền mịn bằng cối mã não và rây qua rây để được kích thước hạt nhỏ hơn 0,16mm. Chuyển mẫu vào trong túi nilon, bảo quản lạnh cho đến khi phân tích.

#### b. Quy trình tách chiết

Mẫu được tách chiết theo mô tả của Vũ Đức Lợi và cộng sự (2010)

- Mẫu bùn: Cân 1g mẫu khô cho vào cốc thủy tinh 50ml rồi thêm 20ml hỗn hợp cường thủy

( $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$ ), giữ ở nhiệt độ phòng 15 phút sau đó đun trên bếp điện cách cát ở  $80^\circ\text{C}$  đến gần cạn. Tiếp tục thêm 10ml hỗn hợp cường thủy, đun đến khi gần cạn và thu được cặn trắng. Để nguội, định mức bằng nước cất đến 25ml rồi tiến hành lọc lấy dung dịch chứa kim loại.

- Mẫu nước: Dùng mẫu nước sau khi lọc bỏ cặn để phân tích.

- Mẫu cá (cơ, gan, ruột và mang cá) và mẫu thức ăn: Cân khoảng 0,5 - 1g mẫu cho vào chén sứ 50ml, tro hóa trong lò nung ở nhiệt độ  $550^\circ\text{C}$  trong thời gian 4 giờ đối với mẫu cá và 3 giờ đối với mẫu thức ăn; làm nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng; thêm 10ml hỗn hợp cường thủy ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$ ), giữ ở nhiệt độ phòng sau đó đun trên bếp điện cách cát ở  $80^\circ\text{C}$  đến gần cạn.

Đối với mẫu là cơ, ruột cá và mẫu thức ăn: để nguội, định mức bằng nước cất đến 10ml rồi tiến hành lọc lấy dung dịch chứa kim loại.

Đối với mẫu là gan, mang cá: tiếp thêm 10ml hỗn hợp nước cường thủy, đun tiếp đến khi gần cạn và thu được cặn trắng; để nguội, định mức bằng nước cất đến 10ml rồi tiến hành lọc lấy dung dịch chứa kim loại.

### 2.2.3. Phân tích mẫu

Trên hệ thống AAS, trong nghiên cứu này đã dùng kỹ thuật ngọn lửa F- AAS để phân tích Cu, Zn và kỹ thuật không ngọn lửa GF-AAS để phân tích Pb, Cd. Phương pháp có khả năng phát hiện với giới hạn phát hiện (LOD: Limit of Detection) Cu, Zn, Pb và Cd tương ứng là 0,063

mg/l, 0,053 mg/l; 1,114 µg/l và 0,085 µg/l; giới hạn định lượng (LOQ: Limit of Quantification) lần lượt là 0,211 mg/l; 0,178 mg/l; 3,713 µg/l và 0,282 µg/l; độ chụm và độ thu hồi đối với từng kim loại theo thứ tự 3,86%; 5,07%; 7,35%; 5,72% và 91,10%; 98,90%; 97,90%; 95,90%.

#### 2.2.4. Tính hệ số tích tụ

Hệ số tích tụ kim loại trong cá được xác định theo phương pháp được mô tả bởi Doucette (2012).

+ Hệ số tích tụ sinh học (BCF: Bioconcentration Factor)

Hệ số tích tụ sinh học là tỷ số đo bằng nồng độ chất độc trong cơ thể sinh vật (mg/kg) với nồng độ chất độc trong môi trường thành phần (mg/kg) có thể là thức ăn. Hệ số BCF này thay đổi không đáng kể theo thời gian và được định nghĩa theo hàm dưới đây:

$$BCF = \frac{C_t}{C_w}$$

Trong đó:

- BCF được tính toán bằng dữ liệu thực nghiệm (l/kg).

-  $C_t$ : nồng độ chất ô nhiễm trong cơ thể sinh vật (mg/kg).

-  $C_w$ : nồng độ chất ô nhiễm trong nước (mg/l) được định nghĩa là tổng nồng độ hòa tan (dạng không tạo phức) hoặc nồng độ chất ô nhiễm trong thức ăn (mg/kg).

+ Hệ số tích lũy sinh học trong bùn (BSAF: Biota-sediment accumulation factor)

Hệ số tích lũy sinh học trong bùn là tỷ số đo bằng nồng độ chất độc trong cơ thể sinh vật (mg/kg) với nồng độ chất độc trong bùn (mg/kg)

$$BSAF = \frac{C_t}{C_s}$$

Trong đó:

- BSAF được tính toán bằng dữ liệu thực nghiệm (kg thể trọng/kg).

-  $C_s$  là nồng độ của chất ô nhiễm trong bùn (mg/kg).

-  $C_t$  là nồng độ của chất ô nhiễm trong mô sinh vật (mg/kg)

#### 2.2.5. Xử lý số liệu

Kết quả thực nghiệm được xử lý thống kê bằng phần mềm Minitab 16

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sự tích lũy kim loại trong các đối tượng thủy sản chịu sự ảnh hưởng của các yếu tố đầu vào và môi trường sống. Chính vì vậy, để có cơ sở đánh giá nguồn ô nhiễm và sự tích lũy kim loại nặng trong cơ thể cá, nghiên cứu đã tiến hành khảo sát nồng độ các kim loại quan tâm trong môi trường (nước, bùn) và thức ăn nuôi cá.

#### 3.1. Khảo sát nồng độ các kim loại trong mẫu bùn

Do tính chất lý hóa của đa số kim loại nặng là khi tồn tại trong môi trường nước thường khó phân hủy và tồn tại ở tầng sâu như nước tầng đáy và bùn ở đáy ao, sông hồ nên nguy cơ nhiễm kim loại vào các đối tượng thủy sản, đặc biệt các đối tượng thủy sản sống ở tầng đáy là rất cao. Qua đó sẽ dẫn đến tích lũy sinh học, ảnh hưởng đến sức khỏe cộng đồng thông qua chuỗi thức ăn.

Kết quả phân tích mẫu được lấy ở khu vực nghiên cứu cho thấy trong bùn phát hiện cả 4 kim loại quan tâm. Trong đó, nồng độ Zn cao nhất, tiếp theo là Cu, Pb và thấp nhất là Cd. Giá trị trung bình hàm lượng của cả 4 kim loại trong mẫu bùn của 3 đợt lấy mẫu có sự biến động tương tự nhau, đều có xu hướng cao hơn ở đợt 2 và 3 nhưng sai khác không có ý nghĩa thống kê ( $P > 0,05$ ) (Bảng 1).

Nếu so sánh giá trị trung bình nồng độ các kim loại xác định được với giới hạn cho phép theo qui định trong QCVN 43:2012/BTNMT và tiêu chuẩn PEL 1999 (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002) có thể thấy đại đa số đều nằm trong giới hạn cho phép. Riêng Cd trong cả ba đợt phân tích đều phát hiện mẫu có nồng độ cao hơn giới hạn cho phép đợt 1 phát hiện 1 mẫu nhiễm Cd ở 4,42 mg/kg, một mẫu đợt 2 nhiễm 5,01 mg/kg và một mẫu đợt 3 nhiễm 6,71 mg/kg. Điều đáng quan tâm, các mẫu có nồng độ cao nhất ở các đợt đều cùng một điểm lấy mẫu. Tuy nhiên, giá trị trung bình trong toàn khu vực nghiên cứu đều có giá trị thấp hơn giới hạn nồng độ cho phép.

**Bảng 1. Hàm lượng kim loại trong mẫu bùn**

Đợt lấy mẫu	Hàm lượng kim loại (mg/kg)											
	Cu			Pb			Zn			Cd		
	TB ± SE	Min	Max	TB ± SE	Min	Max	TB ± SE	Min	Max	TB ± SE	Min	Max
Đợt 1 (n=7)	95,16 ± 8,16	71,95	120,95	29,94 ± 5,91	12,53	58,62	177,50 ± 25,90	109,89	279,72	1,68 ± 0,53	0,40	4,42
Đợt 2(n=7)	107,46 ± 5,74	90,97	134,23	30,51 ± 5,5	13,41	55,09	205,00 ± 22,20	108,42	307,33	2,35 ± 0,48	1,14	5,01
Đợt3(n=7)	106,21 ± 8,27	84,25	150,48	33,80 ± 6,07	17,94	60,52	210,80 ± 23,10	115,18	317,40	2,35 ± 0,48	0,94	6,71
GHCP	197			91,3			315			3,5		

Ghi chú: Hàm lượng kim loại tính theo vật chất khô; GHCP là giới hạn cho phép theo qui định QCVN 43:2012/BTNMT và tiêu chuẩn PEL (1999).

Giá trị trung bình của Cu tăng từ 95,16 mg/kg đợt 1 đến 107,46 mg/kg trong đợt 2 và giảm nhẹ xuống 106,21 mg/kg vào đợt 3. Giá trị đo được tại các vị trí khác nhau có sự biến động lớn, những vị trí có hàm lượng cao nằm gần chỗ thoát nước thải của chuồng nuôi lợn.

Kim loại Zn tăng đều qua ba đợt, hàm lượng trung bình tăng từ 177,50 mg/kg trong đợt 1 đến 210,80 mg/kg vào đợt 3. Cũng như kim loại Cu, kim loại Zn ở các vị trí lấy mẫu khác nhau cũng có sự biến động lớn, đặc biệt vị trí 2 và 5 là những điểm gần chỗ thoát nước thải nên có giá trị lớn hơn nhiều so với vị trí khác.

Kim loại Pb tăng nhẹ từ 29,94 mg/kg đến 33,80 mg/kg. Cuối cùng là kim loại Cd có sự chênh lệch khá rõ, hàm lượng trung bình tăng dần từ 1,68 mg/kg đến 2,35 mg/kg.

Như vậy, tuy có phát hiện và nồng độ 4 kim loại quan tâm trong nghiên cứu này khá cao (4 mẫu cao hơn giới hạn tối đa theo qui định), đặc biệt Cd, nhưng giá trị trung bình của cả 4 kim loại Cu, Zn, Pb và Cd trong 3 đợt nghiên cứu đều thấp hơn GHCP (QCVN 43:2012/BTNMT) và tiêu chuẩn PEL (1999). Một mẫu lấy ở đợt 3 chứa Zn ở nồng độ 317,40 mg/kg, cao hơn qui định nhưng mức độ chênh lệch này còn ít và Zn độc tính thấp và cũng chỉ ở một điểm trong khu vực nghiên cứu nên chưa ảnh hưởng đến chất lượng bùn. Riêng Cd, cả ba đợt lấy mẫu đều phát hiện nồng độ vượt giới hạn cho phép theo qui định (ba mẫu đều có giá trị cao nhất và cùng vị trí lấy). Đây là một trong những kim loại có

độc tính rất cao nên rất đáng lo ngại nếu nuôi trồng các đối tượng có chu kỳ sản xuất kéo dài.

So sánh kết quả nghiên cứu này với kết quả phân tích hàm lượng các kim loại trong mẫu bùn sông Nhuệ và sông Đáy của Vũ Đức Lợi (2010) cho thấy hàm lượng Cu (95,16 - 107,46 mg/kg) cao hơn trong trầm tích sông Nhuệ và sông Đáy (23,03 - 88,13 mg/kg). Tuy nhiên, hàm lượng Pb (29,94 - 33,80 mg/kg) và Zn (177,50 - 210,80 mg/kg) thấp hơn trong trầm tích sông Nhuệ và sông Đáy (26,14 - 89,77 mg/kg) và Zn (77,32 - 544,62 mg/kg). Hàm lượng Cd (1,68 - 2,35 mg/kg) cao hơn hàm lượng Cd trong bùn tại hồ Trúc Bạch và Thanh Nhàn (1,60 - 2,03 mg/kg) (Trần Thị Phương, 2012).

### 3.2. Nồng độ các kim loại trong mẫu nước

Đối với nuôi trồng thủy sản, yếu tố môi trường, đặc biệt môi trường nước, chất lượng nước đóng vai trò rất quan trọng, mang tính quyết định đến sự thành bại của sản xuất. Để có cơ sở đánh giá ảnh hưởng của môi trường đến ô nhiễm kim loại nặng trong cá, song song với việc đánh giá bùn đáy, nghiên cứu đã tiến hành đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại trong nước nuôi.

Kết quả cho thấy, hàm lượng 4 kim loại trong nước qua ba đợt nghiên cứu có xu hướng giảm, xu hướng này có thể do sự tích lũy, lắng đọng kim loại xuống bùn. Hàm lượng trung bình của Cu, Zn và Pb giảm nhẹ trong cả ba đợt lấy mẫu, trong khi đại đa số các mẫu nước không phát hiện Cd (duy nhất chỉ có 1 mẫu phát hiện

**Bảng 2. Hàm lượng kim loại trong nước**

Đợt lấy mẫu	Hàm lượng kim loại trong nước ( $\mu\text{g/l}$ )									
	Cu			Pb			Zn			Cd
	TB $\pm$ SE	Min	Max	TB $\pm$ SE	Min	Max	TB $\pm$ SE	Min	Max	TB $\pm$ SE
Đợt 1 (n=7)	13,47 $\pm$ 1,30	8,44	16,93	5,97 $\pm$ 0,71	3,57	8,18	20,07 $\pm$ 0,18	19,29	20,53	Vết*
Đợt 2 (n=7)	11,03 $\pm$ 2,51	5,09	20,33	5,40 $\pm$ 0,52	3,57	7,13	20,28 $\pm$ 0,73	18,75	23,19	KPH
Đợt 3 (n=7)	10,34 $\pm$ 2,91	4,66	21,32	3,92 $\pm$ 0,59	2,41	6,57	19,26 $\pm$ 0,31	18,32	20,32	KPH
GHCP	200			20			-			5

Ghi chú: GHCP là giới hạn cho phép theo qui định QCVN 38:2011/BTNMT đã được qui đổi ra cùng đơn vị ( $\mu\text{g/l}$ ); -: không qui định; KPH: không phát hiện (<LOD); \*: mẫu chứa nồng độ >LOD và <LOQ

nhưng ở dạng vết, hàm lượng < LOQ). Hàm lượng kim loại ở các vị trí lấy mẫu khác nhau là khác nhau nhiều nhưng tất cả các giá trị đều thấp hơn giới hạn cho phép theo qui định trong quy chuẩn QCVN 38:2011/BTNMT.

Nồng độ kim loại trong nước thấp hơn nhiều lần và có sự tương quan với hàm lượng kim loại trong bùn. Nồng độ kim loại trong nước cao nhất là Zn, tiếp đến là Cu, Pb và thấp nhất là Cd. Kết quả nghiên cứu này thấp hơn nhiều so với nghiên cứu của Trần Thị Phương (2012) khi đánh giá hàm lượng kim loại nặng trong nước tại hồ Trúc Bạch và Thanh Nhàn với Cu (40- 73  $\mu\text{g/l}$ ); Cd (0,2  $\mu\text{g/l}$ ) và Pb (21 - 357  $\mu\text{g/l}$ ).

### 3.3. Hàm lượng kim loại trong thức ăn

Một nguồn ô nhiễm quan trọng, trực tiếp liên quan đến yếu tố đầu vào là thức ăn. Để có cơ sở đánh giá nguồn gốc kim loại tích lũy trong cá, nghiên cứu đã tiến hành phân tích mẫu thức ăn sử dụng nuôi cá trong giai đoạn thí nghiệm.

Theo kết quả phân tích, hàm lượng kim loại trong thức ăn ổn định qua 3 đợt thu mẫu. Trong đó hàm lượng Zn có giá trị cao nhất, tiếp theo là các kim loại Cu, Pb. Riêng Cd kết quả phân tích không phát hiện trong thức ăn chăn nuôi (Bảng 3).

### 3.4. Nồng độ các kim loại trong các cơ quan tổ chức của cá chép

Để có cơ sở đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại nặng, sự tích lũy và mối tương quan giữa nồng độ các kim loại trong môi trường, thức ăn và các động vật thủy sản, nghiên cứu đã tiến hành lấy mẫu và phân tích hàm lượng kim loại trong các cơ quan tổ chức cá.

Theo kết quả nghiên cứu (Bảng 4 và Hình 2, 3, 4, 5), hàm lượng trung bình theo khối lượng ướt của Cu và Zn trong cơ cá tăng dần qua ba đợt nghiên cứu, cụ thể Cu (0,35 - 1,32 mg/kg), Zn (21,92 - 30,96 mg/kg) tính theo khối lượng ướt. Trong khi đó kim loại Pb lại có xu hướng giảm dần từ 0,09 mg/kg xuống 0,05 mg/kg. Kim loại Cd tăng nhưng hàm lượng thấp hơn.

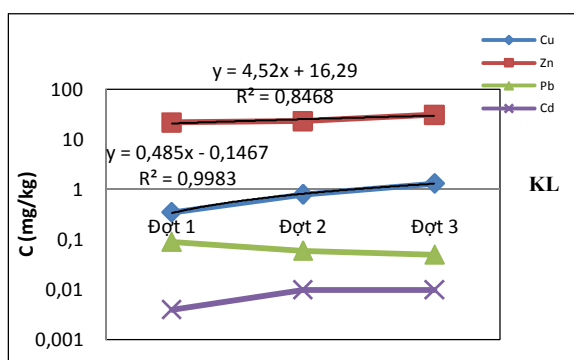
**Bảng 3. Hàm lượng kim loại trong thức ăn công nghiệp**

Đợt lấy mẫu	Hàm lượng kim loại (mg/kg)											
	Cu			Pb			Zn			Cd		
	TB $\pm$ SE	Min	Max	TB $\pm$ SE	Min	Max	TB $\pm$ SE	Min	Max	TB $\pm$ SE	Min	Max
Đợt 1 (n=3)	76,41 $\pm$ 0,344	75,34	76,53	4,85 $\pm$ 0,06	4,82	4,89	153,29 $\pm$ 0,34	150,50	154,63	0,01 $\pm$ 0,00	0,01	0,01
Đợt 2 (n=3)	76,12 $\pm$ 0,703	75,77	76,76	5,18 $\pm$ 0,17	5,05	5,31	162,20 $\pm$ 0,32	160,01	164,23	0,01 $\pm$ 0,00	0,01	0,01
Đợt 3 (n=3)	74,89 $\pm$ 0,39	74,19	75,15	5,04 $\pm$ 0,22	4,95	5,11	159,01 $\pm$ 0,37	158,03	160,00	0,01 $\pm$ 0,00	0,01	0,01

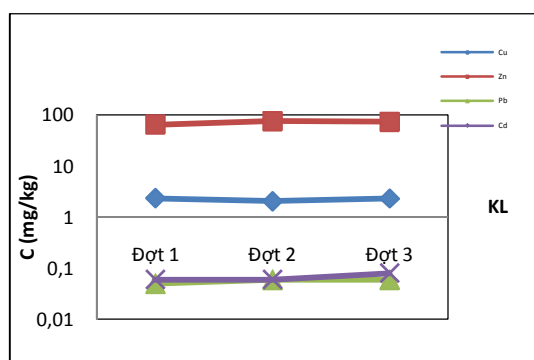
**Bảng 4. Hàm lượng kim loại cơ quan tổ chức của cá chép**

Đợt lấy mẫu	Mẫu	Hàm lượng kim loại (mg/kg)*			
		Cu	Pb	Zn	Cd
		TB ± SE	TB ± SE	TB ± SE	TB ± SE
Đợt 1 (n=7)	Cơ	0,35 ± 0,12	0,09 ± 0,03	21,92 ± 2,39	0,00 ± 0,00
	Gan	2,36 ± 0,21	0,05 ± 0,01	64,63 ± 4,31	0,06 ± 0,01
	Mang	2,13 ± 0,07	1,56 ± 0,09	118,26 ± 5,37	0,09 ± 0,01
	Ruột	11,45 ± 1,96	0,36 ± 0,10	98,16 ± 7,69	0,03 ± 0,01
Đợt 2 (n=7)	Cơ	0,84 ± 0,18	0,06 ± 0,02	23,11 ± 4,14	0,01 ± 0,00
	Gan	2,05 ± 0,15	0,07 ± 0,01	75,43 ± 3,02	0,06 ± 0,01
	Mang	2,19 ± 0,05	1,67 ± 0,12	140,15 ± 10,36	0,07 ± 0,01
	Ruột	12,07 ± 4,00	0,27 ± 0,05	137,33 ± 7,86	0,03 ± 0,01
Đợt 3 (n=7)	Cơ	1,32 ± 0,05	0,05 ± 0,01	30,96 ± 3,41	0,01 ± 0,00
	Gan	2,31 ± 0,09	0,08 ± 0,01	73,33 ± 5,38	0,08 ± 0,01
	Mang	2,23 ± 0,15	1,78 ± 0,18	140,92 ± 8,94	0,06 ± 0,01
	Ruột	12,18 ± 1,35	0,27 ± 0,02	95,97 ± 7,73	0,01 ± 0,01
GHCP	[1]	30	0,2	100	0,05
	[2]	-	0,3	-	0,05

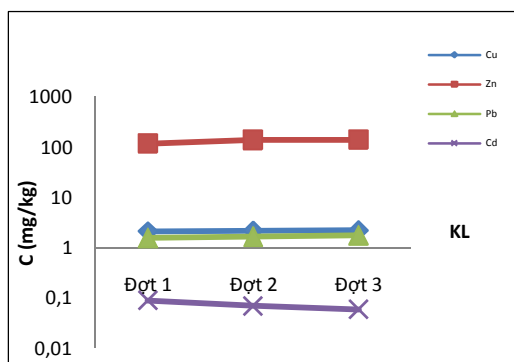
Ghi chú: [1]: QĐBYT- 46/2007; [2]: EC- 1881:2006; -: không qui định; \*: Hàm lượng được qui đổi từ kết quả phân tích theo khối lượng ướt



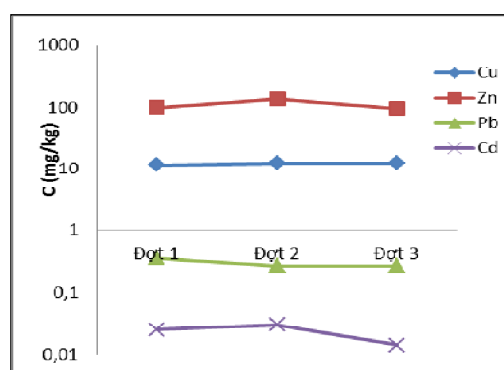
**Hình 2. Hàm lượng kim loại trong cơ cá**



**Hình 3. Hàm lượng kim loại trong gan cá**



**Hình 4. Hàm lượng kim loại trong mang cá**



**Hình 5. Hàm lượng kim loại trong ruột cá**

Trong gan cá, giá trị trung bình theo khối lượng ướt của kim loại Cu trong ba đợt gần như không đổi, từ 2,05- 2,36 mg/kg, Zn có sự biến động nhỏ, tăng từ đợt 1 đến 2 và giảm nhẹ ở đợt 3, giá trị tương ứng là 64,63 - 75,43 mg/kg; Pb tăng nhẹ từ 0,05 - 0,08 mg/kg. Cd ổn định trong đợt 1, 2 và tăng nhẹ trong đợt 3.

Trong ruột cá, lượng kim loại tích lũy khá cao, đặc biệt là Cu và Zn với sự biến động lớn trong các cá thể cá khác nhau. Giá trị trung bình theo khối lượng ướt của Cu tăng dần qua 3 đợt từ 11,45 mg/kg trong đợt 1 đến 12,18 mg/kg vào đợt 3. Kim loại Zn tăng mạnh từ đợt 1 đến đợt 2 và giảm ở đợt 3. Kim loại Pb giảm nhẹ từ 0,36 mg/kg đến 0,27 mg/kg. Cuối cùng là Cd có sự chênh lệch không lớn, hàm lượng trung bình ổn định 0,03 mg/kg trong đợt 1 và đợt 2 nhưng giảm xuống 0,01 mg/kg vào đợt 3.

Trong mang cá giá trị trung bình theo khối lượng ướt của Zn tăng dần qua 3 đợt, từ 118,26 mg/kg trong đợt 1 đến 140,92 mg/kg trong đợt 3. Kim loại Cu và Pb tăng nhẹ qua 3 đợt, tuy nhiên sự chênh lệch không rõ từ 2,13 - 2,23 mg/kg (đối với Cu) và 1,56 - 1,78 mg/kg (đối với Pb). Kim loại Cd có xu hướng giảm dần từ 0,09 - 0,06 mg/kg

Đối chiếu với quy định về các kim loại trong cá theo thông tư 24/2013/TT-BYT (thay thế QĐ 46/2007/BYT) và EC - 1881: 2006, tất cả các kim loại trong cơ và gan cá đều nằm trong giới hạn cho phép và có hàm lượng thấp hơn so với kết quả nghiên cứu của Trần Thị Phương (2012) khi đánh giá hàm lượng kim loại nặng trong một số nhóm sinh vật tại hồ Trúc Bạch và Thanh Nhàn (hàm lượng Pb vượt tiêu chuẩn quy định của Bộ Y tế, dao động từ 0,511 mg/kg đến 1,964 mg/kg). Tuy nhiên, trong mang cá hàm lượng trung bình của Cu thấp hơn và kim loại Zn cao hơn nhiều lần. Kim loại Pb và Cd đều vượt quá giới hạn cho phép theo thông tư 24/2013/TT-BYT và EC - 1881: 2006, đặc biệt là kim loại Pb vượt khoảng 8 lần theo thông tư 24/2013/TT-BYT và 5 lần theo EC - 1881: 2006. Trong ruột cá, căn cứ vào giới hạn cho phép theo thông tư 24/2013/TT-BYT và EC - 1881: 2006, giá trị trung bình của Cu và Cd đều nằm trong giới

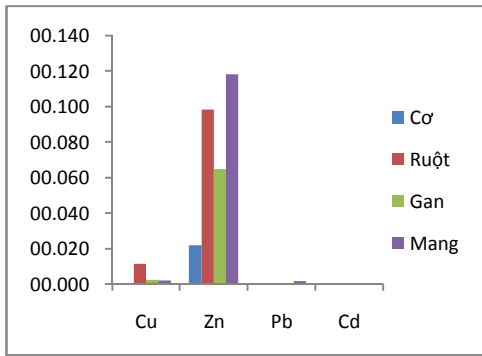
hạn. Hàm lượng trung bình của Zn trong mẫu ruột cá tương đối cao và phát hiện có mẫu cao hơn giới hạn cho phép. Ngược lại, kim loại Pb, so với thông tư trên, trong cả 3 đợt đều vượt giới hạn cho phép và đợt 1 vượt so với qui định EC - 1881: 2006.

Như vậy, trong tất cả các bộ phận của cá (cơ, gan, ruột, mang), hàm lượng kim loại tích lũy có xu hướng giảm dần theo thứ tự từ Zn đến Cu, Pb và Cd. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với kết quả nghiên cứu của Bat (2012) về sự tích lũy trong gan. Trong cơ, mặc dù tất cả các kim loại đều trong giới hạn nhưng có sự tăng cao ở đợt 3 (Hình 2) của Zn chứng tỏ tốc độ tích lũy Zn trong cơ cá rất lớn. Đặc biệt, nồng độ Cu qua 3 đợt phân tích là một đường thẳng tuyến tính theo thời gian với  $R^2 = 0,998$ , thể hiện mối tương quan thuận rất chặt chẽ về hàm lượng kim loại này trong cơ cá theo độ tuổi cũng như khối lượng cơ thể. Mặc dù Cu, Zn là một nguyên tố thiết yếu trong các cơ quan của cơ thể sống và có vai trò quan trọng trong quá trình sinh lý khác nhau nhưng ở nồng độ cao có thể gây độc cho cá. Hàm lượng Cu, Zn quá cao đã được chứng minh là một trong những nguyên nhân chết, chậm phát triển và giảm khả năng sinh sản. Zn có khả năng kết hợp với các nguyên tố khác để tạo ra các hợp chất có tính độc hơn.

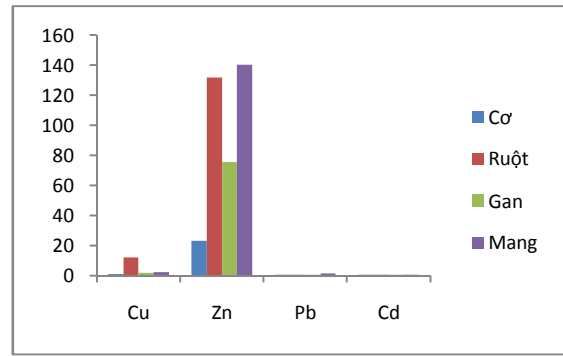
Do Pb và Cd là hai kim loại có độc tính cao, dù ở dạng vết nên kết quả nghiên cứu phát hiện mẫu mang và ruột cá có một trong hai kim loại này vượt giới hạn cho thấy vấn đề cần quan tâm. Theo cơ chế tích lũy kim loại (Olsson, 1998), con đường hấp thu kim loại chủ yếu của cá là từ mang và ruột, trong quá trình lưu thông máu và trao đổi chất nó sẽ được vận chuyển đến các bộ phận khác trong cơ thể, đặc biệt là cơ. Kết quả này chưa đến mức báo động nhưng về lâu dài sự tích lũy kim loại có thể ảnh hưởng đến các loài thủy sản và người tiêu dùng nếu không có giải pháp xử lý hoặc hạn chế.

Hình 6, 7, 8 cho thấy trong cả 3 đợt hàm lượng Cu tích lũy cao nhất trong ruột, tiếp đến là gan, mang và thấp nhất ở cơ. Đối với Zn và Pb, cao nhất ở mang, tiếp đến là ruột, sau đó ở gan và thấp nhất ở cơ. Trong khi đó, Cd tích lũy

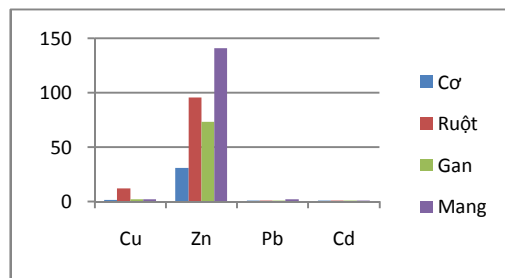




Hình 6. Hàm lượng kim loại trung bình đợt 1 trong các bộ phận cá



Hình 7. Hàm lượng kim loại trung bình đợt 2 trong các bộ phận cá



Hình 8. Hàm lượng kim loại trung bình đợt 3 trong các bộ phận cá

nhiều ở mang, tiếp đến là gan, sau đó là ruột và thấp nhất ở cơ. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu của Lu et al., (2011) và của Wei et al., (2014) cho rằng trong các bộ phận của cá, 4 kim loại chủ yếu tích lũy trong mang, ruột, gan và thấp nhất trong cơ.

### 3.5. Đánh giá sự tích lũy bốn kim loại trên cá chép

Hệ số tích tụ sinh học (BCF) được tính toán dựa vào hàm lượng kim loại trong môi trường nước (thức ăn) và trong cơ thể cá chép nuôi ở cùng một thời điểm thu mẫu. Hệ số tích tụ sinh học (BSAF) thể hiện mối tương quan giữa nồng độ kim loại nặng trong các bộ phận của cá và nồng độ kim loại nặng trong bùn khu vực cá chép sinh trưởng. Kết quả nghiên cứu cho thấy BSAF của các kim loại biến động qua các đợt đối với các bộ phận khác nhau là không giống nhau (Bảng 5).

Giá trị BSAF lớn nhất và nhỏ nhất của từng kim loại Cu, Zn, Pb, Cd trong các bộ phận tương ứng là: ruột - cơ; mang - cơ; mang - cơ; mang -

cơ. Tất cả các giá trị tính được đối với từng bộ phận đều rất thấp. Nguyên nhân là do hàm lượng các kim loại này trong các bộ phận của cá rất ít trong khi nó lại có hàm lượng cao trong các mẫu bùn của ba đợt. Từ đây có thể bước đầu đưa ra kết luận là hàm lượng kim loại Cu, Zn, Pb, Cd trong các bộ phận của cá hiện tại chịu ảnh hưởng không nhiều bởi hàm lượng kim loại Cu, Zn, Pb, Cd có trong bùn.

Hệ số tích tụ sinh học BCF đối với các bộ phận của cá với tác động của nước từng kim loại có sự khác nhau. Đối với Cu trong cả 3 đợt lấy mẫu, giá trị ở cơ, gan, mang có mức tích tụ sinh học thấp ( $< 250$  l/kg) nhưng trong ruột lại có mức tích tụ trung bình trong đợt 1 và tích tụ cao trong đợt 2 và 3 ( $250 < BCF < 1000$ ). Đối với Zn tất cả các giá trị trong các bộ phận qua 3 đợt đạt mức tích tụ cao ( $BCF > 1.000$  l/kg). Kim loại Pb trong 3 đợt ở cơ, gan, ruột đều có mức tích tụ thấp nhưng trong mang lại có mức tích tụ trung bình. Riêng Cd qua 3 đợt lấy mẫu đều không tích được hệ số tích tụ do không phát hiện thấy hàm lượng Cd trong nước.

**Bảng 5. Hệ số tích lũy kim loại (BSAF) trong bùn, hệ số tích tụ (BCF) trong nước và thức ăn đối với các cơ quan của cá qua 3 đợt lấy mẫu**

Yếu tố ảnh hưởng	Thời gian	Cu				Zn				Pb				Cd			
		Cơ	Ruột	Gan	Mang	Cơ	Ruột	Gan	Mang	Cơ	Ruột	Gan	Mang	Cơ	Ruột	Gan	Mang
Bùn	Đợt 1	0,00	0,12	0,03	0,022	0,12	0,55	0,37	0,66	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,02	0,04	0,05
	Đợt 2	0,01	0,11	0,02	0,02	0,11	0,67	0,37	0,68	0,00	0,01	0,00	0,06	0,00	0,01	0,02	0,03
	Đợt 3	0,01	0,12	0,02	0,021	0,15	0,46	0,36	1337,00	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,01	0,02	0,02
Nước	Đợt 1	25,98	850,04	175,20	158,13	1091,63	4887,95	3218,63	5889,44	15,49	61,96	8,61	270,22	-	-	-	-
	Đợt 2	76,16	1094,29	185,86	198,55	1139,55	6771,70	3719,43	6910,75	11,11	50,00	11,11	309,26	-	-	-	-
	Đợt 3	127,66	1177,95	223,40	215,67	1607,48	4982,87	3807,37	7316,72	12,76	68,88	15,31	454,08	-	-	-	-
Thức ăn	Đợt 1	0,01	0,16	0,033	0,03	0,14	0,64	0,41	0,77	0,02	0,08	0,01	0,352	0,16	2,55	5,60	9,12
	Đợt 2	0,01	0,18	0,030	0,03	0,14	0,85	0,47	0,86	0,01	0,06	0,01	0,36	0,78	3,03	5,74	7,33
	Đợt 3	0,02	0,18	0,033	0,03	0,19	0,60	0,45	0,89	0,01	0,06	0,02	0,39	0,57	1,43	5,44	5,55

Ghi chú: -: Không tính được hệ số tích lũy kim loại

Như vậy, kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy các kim loại tích lũy trong các bộ phận của cá chịu sự tác động của nước là rất lớn. Hệ số tích tụ sinh học của Cu, Zn, Pb, Cd trong tất cả các bộ phận của cá với tác động của thức ăn là rất thấp (Bảng 5), tất cả các giá trị tính được đều ở mức thấp ( $BCF < 250$ ) và khá ổn định qua ba đợt nghiên cứu. Điều này có thể được giải thích do tập tính sinh sống của cá chép ở tầng đáy với thức ăn chính là mùn bã hữu cơ và động thực vật sống ở đó nên cần có thời gian và những nghiên cứu chuyên sâu hơn nữa để đánh giá về sự tích lũy kim loại trong cá bởi nguồn thức ăn.

## 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### 4.1. Kết luận

Môi trường nuôi, bùn, nước, thức ăn khu vực nghiên cứu đáp ứng tiêu chuẩn theo qui định đối với nuôi trồng thủy sản. Cụ thể:

Kết quả phân tích mẫu môi trường như bùn, nước trong khu vực nghiên cứu và thức ăn có phát hiện Cu, Zn, Pb, Cd nhưng hầu hết nồng độ các kim loại này đều thấp hơn giới hạn qui định. Riêng mẫu bùn có phát hiện một vị trí lấy mẫu chứa Cd cao hơn so với qui định nhưng tính trung bình toàn khu vực thì lượng Cd vẫn chưa vượt ngưỡng.

Trong các bộ phận của cá (cơ, gan, mang, ruột), kim loại Zn tích lũy lớn nhất, tiếp theo là Cu, Pb và Cd. Hàm lượng các kim loại trong cơ cá đều thấp hơn so với giới hạn cho phép theo qui định của quốc gia và quốc tế. Tuy nhiên, tốc độ tích lũy của Zn và Cu theo thời gian tương đối cao. Kim loại Zn trong ruột, mang và Cd trong mang và gan có nồng độ cao hơn qui định ở một số mẫu.

Hệ số tích lũy sinh học của cá chép so với nước là rất lớn, trong khi đối với thức ăn và bùn có hệ số tích lũy thấp (đặc biệt là kim loại Pb và Cd).

### 4.2. Kiến nghị

Cần có những nghiên cứu sâu hơn về những tác động, ảnh hưởng trực tiếp các nguồn nước

thải của các trang trại chăn nuôi, khu công nghiệp, sản xuất nông nghiệp đến môi trường nuôi và các đối tượng thủy sản, đặc biệt những điểm lấy mẫu có phát hiện ô nhiễm cao để xác định nguồn ô nhiễm và đề xuất các giải pháp xử lý hạn chế ô nhiễm.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bộ Y tế (2007). Giới hạn tối đa ô nhiễm sinh học và hóa học trong thực phẩm. Quyết định số 46/2007/QĐ-BYT ngày 19 tháng 12 năm 2007 của Bộ trưởng Bộ Y tế.
- Bộ Y tế (2013). Qui định mức giới hạn tối đa dư lượng thuốc thú y trong thực phẩm. Thông tư số 24/2013/TT-BYT ngày 14 tháng 08 năm 2013 của Bộ trưởng Bộ Y tế.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (2002). Canadian sediment quality guidelines for the protection of Aquatic life, Summary tables. Updated. *In*: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- European Commission (2006). Commission regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, Official J. Eur. Union, L364: 5-24.
- FAO (2009). Fishery and aquaculture statistics in the world.
- Vũ Đức Lợi, Nguyễn Thanh Nga, Trịnh Anh Đức, Phạm Gia Môn, Trịnh Hồng Quân, Dương Tuấn Hưng, Trần Thị Lệ Chi và Dương Thị Tú Anh (2010). Phân tích một số kim loại nặng trong bùn thuộc lưu vực sông Nhuệ và Đáy, Tạp chí phân tích hóa, lý và sinh học, 15: 26.
- BatLevent, Fatih Şahin, Funda Üstün, Murat Sezgin (2012). Distribution of Zn, Cu, Pb and Cd in the Tissues and Organs of Psetta Maxima from Sinop Coasts of the Black Sea, Turkey, 2(5): 105 - 109.
- Changwei Lu, Jiang He, Oingyun Fan, Hongxi Xue (2011). Accumulation of heavy metals in wild commercial fish from the Baotou Urban Section of the Yellow River, China, Environ Earth Sci., 62: 679 - 696.
- Trần Thị Phương (2012). Phân tích và đánh giá hàm lượng kim loại nặng trong một số nhóm sinh vật tại hai hồ Trúc Bạch và Thanh Nhân của Thành phố Hà Nội, Luận văn thạc sỹ khoa học hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- Olsson Per-Erik, Peter Kling, Christer Hogstrand (1998). Mechanisms of heavy metal accumulation and toxicity in fish. Metal Metabolism in Aquatic Environments, p. 321- 350.

- Quy chuẩn Việt Nam (2012). Quy chuẩn quốc gia về chất lượng trầm (National Technical Regulation on Sediment Quality). QCVN 43:2012/BTNMT.
- Quy chuẩn Việt Nam (2011). Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt bảo vệ đời sống thủy sinh, QCVN 38:2011/BTNMT.
- Tổng cục Thống kê (2010). Niên giám thống kê.
- Wei Y, Zhang J, Zhang D, Tu T, Luo L. (2014). Metal concentrations in various fish organs of different fish species from Poyang Lake, China. *Ecotoxicol Environ Saf.*, 104:182-8, Doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.03.001. Epub 2014 Mar 28.
- Doucette William J. (2012). Fate and Analysis of Environmental Contaminants, *Environmental Chemistry of Organic Contaminants*, CEE/PUBH, p. 5730-6730.