

XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI CÁC KHÁNG SINH HỌ QUINOLONES, SULFONAMIDES VÀ TRIMETHOPRIM TRONG TRẦM TÍCH BẰNG SẮC KÝ LỎNG HAI LẦN KHỐI PHỔ (LC/MS/MS)

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF QUINOLONES, SUFONAMIDES AND TRIMETHOPRIM IN SEDIMENT BY LIQUID CHROMATOGRAPHY TANDEM MASS SPECTROMETRY (LC/MS/MS)

Phạm Thị Thanh Yên^{1,*},
Nguyễn Quang Trung², Huỳnh Trung Hải³

TÓM TẮT

Một phương pháp độ nhạy cao, đơn giản đã được phát triển để xác định đồng thời 9 kháng sinh gồm 4 kháng sinh họ quinolones, 4 kháng sinh họ sulfonamides và trimethoprim trong trầm tích bằng sắc ký lỏng hai lần khối phổ (LC/MS/MS). Với các điều kiện tối ưu là: Dung môi chiết kháng sinh ra khỏi trầm tích là CH₃OH: đệm citrat (1:1, v/v; pH = 4); Độ thu hồi của tất cả các kháng sinh nghiên cứu từ 73,8 - 113,4% với độ lệch chuẩn tương đối (RSD) dưới 8,4% ở hai nồng độ; Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của 9 kháng sinh dao động từ 0,02 - 0,21µg/kg và 0,06 - 0,64µg/kg tương ứng. Phương pháp phát triển đã được ứng dụng để xác định kháng sinh trong trầm tích hồ Tây và hồ Trúc Bạch.

Từ khóa: Kháng sinh, trầm tích, sắc ký lỏng hai lần khối phổ (LC/MS/MS), xác định đồng thời.

ABSTRACT

A sensitive, simple and reliable multi-residue method was developed for the determination of 9 antibiotics including 4 quinolones, 4 sulfonamides and trimethoprim in sediment using liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). Under optimal conditions: Extraction of antibiotics from the sediment was carried out with CH₃OH:citrate buffer (1: 1, v/v; pH = 4); Recoveries were of all target 73.8 - 113.4% with relative standard deviation (RSD) below 8.4% for two concentrations; The method detection limit (MDL) and method quantification limit (MQL) of 9 antibiotics ranged 0.02 - 0.21µg/kg and 0.06 - 0.64µg/kg, respectively. The developed method was successfully applied to the analysis of antibiotics in sediment of West lake and Truc Bach lake.

Keywords: Antibiotic, sediment, Liquid chromatography tandem mass spectrometry, multi-residue method.

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Trung tâm Đào tạo, Tư vấn và Chuyển giao công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

*Email:ptyendhcnhn@gmail.com

Ngày nhận bài: 10/01/2019

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 26/4/2019

Ngày chấp nhận đăng: 15/8/2019

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, sự hiện diện của dược phẩm nói chung và kháng sinh nói riêng trong môi trường đã trở thành tâm điểm được nhiều nhà khoa học quan tâm, do sự nguy hại của chúng đối với môi trường sinh thái. Nhiều kết quả nghiên cứu đều khẳng định rằng phần lớn các thuốc kháng sinh dễ bị phân hủy hóa học và sinh học [1], nhưng sự thải bỏ liên tục kháng sinh vào môi trường qua nguồn nước thải sinh hoạt, nước thải chăn nuôi, nước thải y tế, nước thải của các nhà máy chế biến thuốc đã là nguồn tồn dư kháng sinh trong môi trường nước, tích tụ trong sinh vật thủy sinh và trầm tích. Do đó, việc xác định dư lượng kháng sinh trong các mẫu môi trường nói chung và mẫu trầm tích nói riêng là quan trọng, vì nó cho phép đánh giá khả năng tích tụ kháng sinh trong trầm tích, kiểm soát bùn thải có được phép sử dụng làm phân bón không và ảnh hưởng của chúng đối với sinh vật sống trong trầm tích.

Quá trình xác định kháng sinh trong trầm tích bao gồm hai bước là tách kháng sinh từ pha rắn sang pha lỏng và loại bỏ tạp chất cũng như làm giàu kháng sinh. Như trong nghiên cứu của Göbel và cộng sự (2005) [2], Pablo Vazquez-Roig và cộng sự (2010) [3] đã sử dụng phương pháp chiết lỏng cao áp (PLE) để tách kháng sinh trong bùn sau đó làm sạch mẫu bằng cách cho qua cột chiết pha rắn HLB rồi tiến hành phân tích trên LC/MS/MS. Phương pháp này có hiệu suất thu hồi cao nhưng thời gian phân tích lâu và đòi hỏi phải có thiết bị chuyên dụng để nâng áp suất của quá trình phá mẫu lên trên 100bar. Vì vậy nghiên cứu tiến hành xây dựng phương pháp xác định đồng thời họ quinolones, sulfonamides và trimethoprim trong trầm tích bằng phương pháp chiết siêu âm (USE) kết hợp với làm sạch trên cột HLB sau đó phân tích trên LC/MS/MS.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Hóa chất: Dung môi methanol (CH₃OH) và acetonitrile (ACN) dùng cho sắc ký của hãng JT.Baker -Mỹ. Các hóa chất

sử dụng để xử lý mẫu là nước deion điện trở 18,2MΩ.cm, axit focmic, axit citric (C₆H₈O₇.H₂O), trinati citrate dihydrate (C₆H₅O₅.Na₃.2H₂O), Na₂EDTA, axeton, hexan của hãng Merck - Đức. Chất chuẩn kháng sinh gồm sulfathiazole (STZ), sulfamethazine (SMZ), sulfamethoxazole (SMX), sulfamerazine (SMR), ciprofloxacin (CIP), norfloxacin (NOR), enrofloxacin (ENR), ofloxacin (OFL), trimethoprim (TRI) - Kanto Chemical Co - Nhật Bản có độ tinh khiết > 98%. Cột chiết pha rắn ngăn Water Oasis® PlusHLB, trong mỗi cột có chứa 225mg chất hấp thụ với kích thước hạt 60µm.

Thiết bị: Thiết bị sắc ký lỏng hai lần khối phổ LC/MS/MS Thermo TSQ Quantum Access, cột sắc ký Hypersil Gold C18, 3µm, 150x2.1mm - Thermo, Detector MS/MS - Thermo: Máy lắc Vortex mixer - Velp-Scienfitica, bộ chiết pha rắn - SPC10-C Chratec, hệ thống thổi khí nitơ. Quá trình phân tích được thực hiện tại phòng Phân tích Độc chất môi trường, Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2. Lấy mẫu, bảo quản, xử lý mẫu

4 mẫu trầm tích hồ Tây (HT) và 3 mẫu trầm tích hồ Trúc Bạch (HTB) được lấy vào tháng 11 năm 2014. Các mẫu đựng trong túi polyme được đem về phòng thí nghiệm phân tích luôn hoặc bảo quản trong tủ lạnh sâu ở nhiệt độ -20°C.

Cân 10gam mẫu trầm tích ướt vào hai ống, một ống đem phơi khô ở điều kiện thường để xác định hàm lượng bùn khô, một mẫu lấy để phân tích hàm lượng kháng sinh. Cho hỗn hợp dung dịch CH₃OH và đệm citrat, 0,2gam Na₂EDTA vào trong ống chứa trầm tích, trộn đều và để yên một thời gian. Siêu âm, li tâm và tách phần nước ở trên cho vào bình tam giác 1000ml. Phần chất rắn còn lại cho tiếp 15mL hỗn hợp dung dịch CH₃OH và đệm citrat, siêu âm, ly tâm tách riêng phần nước ra, làm lặp lại tương tự như vậy thêm một lần nữa. Trộn tất cả các phần nước tách ở trên, cho qua cột chiết pha rắn HLB đã được hoạt hóa, rửa giải kháng sinh bằng CH₃OH, thổi khô. Dung dịch thu được phân tích trên sắc ký LC/MS/MS.

2.3. Điều kiện chạy sắc ký lỏng hai lần khối phổ

Các thông số MS/MS đã được tối ưu hóa như sau: Thông số cho nguồn ion hoá ESI: Điện thế ion hoá (Spray Voltage): 4000V, khí bay hơi (sheath gas): 40psi, khí hỗ trợ (Aux gas pressure): 10psi, điện thế đặt vào (skimmer offset): -12V, nhiệt độ mao quản (Capillary Temperature): 270°C, điện thế (tube lens offset): 100V, khí Ar: 1,5mTorr. Thông số khối phổ: Độ rộng phổ Q1: 0,7Da; Độ rộng phổ Q2: 1Da; Tốc độ quét: 0,25s. Các mảnh phổ mảnh mẹ, mảnh con, năng lượng bắn phá của các kháng sinh QNs, SAs, TRI được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Mảnh mẹ, mảnh con và thời gian lưu của các kháng sinh QNs, SAs, TRI

Tên chất	Thời gian lưu (Phút)	Mảnh mẹ (m/z)	Mảnh định lượng (Năng lượng) m/z (V)	Mảnh định tính (Năng lượng) m/z (V)
STZ	6,91	256	256→156 (12)	256→108 (20)
SMZ	8,48	279,13	279,1→186 (16)	279,1→124 (20)
SMX	8,77	254	254→156 (13)	254→108,2 (20)

SMR	6,55	265	265→156 (14)	265→108 (18)
TRI	8,34	291,18	291,18→230,1 (21)	291,18→123 (22)
CIP	8,61	332,16	332,16→288 (15)	332,16→230,8 (33)
NOR	8,62	320,19	320,19→275,6 (15V)	320,19→302,3 (22V)
OFL	8,53	362	362→261(28V)	362→318 (20V)
ENR	8,33	360	360→342 (20V)	360→245 (28V)

Pha động là hỗn hợp của axit focmic 0,2% (A) và axetonitrile (B) với chế độ gradien: 4 đầu giữ ổn định ở 90% A, 3 phút tiếp theo giảm nồng độ từ 90% A xuống 10% A, 2 phút tiếp theo giữ ổn định ở 10% A, tăng nồng độ từ 10% A lên 90% A trong 4 phút và giữ ổn định trong 5 phút thì dừng lại. Tổng thời gian chạy một mẫu là 18 phút và tốc độ dòng 250µL/phút.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát trạng thái của mẫu

Bùn sau khi lấy về tồn tại ở dạng sệt chứa hàm lượng nước cao, có nhiều vi sinh vật và enzym có thể làm biến đổi các chất phân tích trong mẫu. Vì vậy trước khi phân tích, mẫu thường được tiến hành loại bỏ các vi sinh vật và enzym bằng cách khử trùng (chiếu xạ hoặc hấp khử trùng) [4] hay làm khô để loại bỏ hoàn toàn nước tự do trong mẫu, giảm khả năng hoạt động của các sinh vật và enzym. Các nghiên cứu trước đã sử dụng hai phương pháp làm khô là phơi bùn ở điều kiện tự nhiên trong bóng râm [5, 6] và làm đông khô [7] sau đó tiến hành phân tích. Ngoài ra một số các nghiên cứu đã tiến hành phân tích trực tiếp mẫu bùn ướt [8]. Trong nghiên cứu tiến hành khảo sát theo phương pháp làm khô ở điều kiện tự nhiên và lấy nguyên mẫu bùn ướt phân tích.

Bảng 2. Hiệu suất thu hồi kháng sinh ở mẫu trầm tích khô và ướt

STT	Kháng sinh	Mẫu trầm tích khô		Mẫu trầm tích ướt	
		Hiệu suất TB (% , n = 3)	RSD (% , n = 3)	Hiệu suất TB (% , n = 3)	RSD (% , n = 3)
1	SMX	50,2	1,6	75,8	4,3
2	STZ	46,8	3,1	64,7	7,9
3	SMZ	56,8	1,4	71,9	5,6
4	SMR	61,9	5,8	77,9	9,1
5	TRI	31,9	4,9	69,1	5,6
6	NOR	41,0	2,0	106,1	10,4
7	CIP	51,0	0,7	114,2	9,8
8	OFL	51,4	1,4	86,7	7,4
10	ENR	43,79	6,7	57,5	8,8

Cân 10gam mẫu bùn ướt vào các ống thí nghiệm, thêm 100ng hỗn hợp chất chuẩn vào hai ống, một ống đem đi phơi khô ở điều kiện thoát mát, không có ánh sáng chiếu vào sau đó chiết, một ống tiến hành chiết luôn. Kết quả thể hiện ở bảng 2 cho thấy khi tiến hành phân tích trầm tích ở dạng ướt hiệu suất thu hồi kháng sinh đạt từ 64,7 - 114,2% cao hơn so với tiến hành phân tích trầm tích ở dạng phơi khô (từ 41,0 - 51,8%), đặc biệt là đối với các kháng sinh họ QNs và TRI. Điều này có thể do khi tiến hành phơi trầm tích

ở điều kiện tự nhiên trong bóng râm thời gian khô của các mẫu trầm tích lâu thường là 7 ngày, do đó các phản ứng sinh hóa và các phản ứng hóa học khác vẫn diễn ra đã làm cho các kháng sinh bị phân hủy, chuyển hóa. Hạn chế của quá trình phân tích trầm tích ở dạng ướt là độ chụm của kết quả thấp hơn so với phân tích mẫu trầm tích ở dạng khô, nhưng vẫn nằm trong giới hạn cho phép. Vì vậy nghiên cứu lựa chọn quy trình xử lý mẫu trầm tích ở dạng ướt.

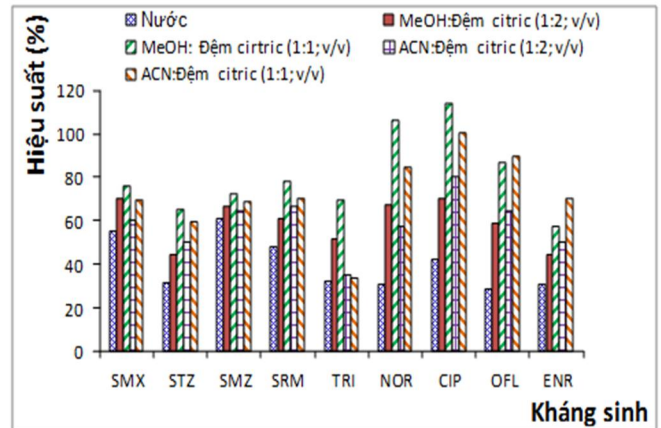
3.2. Khảo sát dung môi chiết

Một trong những khó khăn khi xác định kháng sinh trong các mẫu trầm tích là phá vỡ được mối liên kết của kháng sinh với các chất có trong trầm tích, chuyển các hợp chất kháng sinh từ pha rắn sang pha lỏng trước khi làm sạch. Hiện nay để chiết kháng sinh từ pha rắn sang pha lỏng người ta thường sử dụng hai phương pháp là chiết lỏng áp lực (PLE) [9] và chiết siêu âm (USE) [10], các kết quả nghiên cứu cho thấy phương pháp chiết lỏng áp lực có hiệu suất thu hồi cao hơn so với chiết siêu âm nhưng giá trị lớn hơn không nhiều, thời gian phân tích lâu hơn, hơn nữa phương pháp chiết lỏng áp lực đòi hỏi phải có thiết bị chuyên dụng để nâng áp suất của quá trình phá mẫu lên trên 100bar. Do đó nghiên cứu lựa chọn phương pháp chiết siêu âm.

Các dung môi có thể sử dụng để chiết kháng sinh trong mẫu trầm tích ở pha rắn sang pha lỏng là diclometan, axeton, axetonitri, methanol, nước,... và thường bổ sung thêm đệm axit để tăng hiệu quả của quá trình tách. Kết quả cho thấy, mỗi nghiên cứu lại sử dụng một dung môi và đệm khác nhau để tách kháng sinh trong trầm tích và hiệu suất thu hồi cũng khác nhau. Như nghiên cứu của Sung-Chul Kim và các cộng sự (2007) chỉ sử dụng dung môi nước với môi trường đệm McIlvaine (pH = 4) và dung dịch Na₂EDTA để tách kháng sinh ra khỏi mẫu trầm tích, hiệu suất thu hồi đối với kháng sinh họ SAs là 62,4 - 108,9% [6]. Trong nghiên cứu của Tang Cai-Ming và cộng sự (2009) sử dụng hỗn hợp dung dịch ACE:MeOH:H₂O (1:1:1, v/v, pH = 2) hiệu suất thu hồi SAs là 19,4 - 52,6% và TRI là 9,4%; hỗn hợp dung môi ACN+CH₃OH+H₂O (1:1:1, v/v, pH = 2) hiệu suất thu hồi SAs là 28,7 - 62,2%, TRI là 22,3%; hỗn hợp dung môi CH₃OH - H₂O (1:1, v/v, pH=2) hiệu suất thu hồi 74,8 - 92,6%, TRI là 92,2% [9]. Nghiên cứu của Pablo Gago-Ferrero và cộng sự (2015) với dung dịch CH₃OH:H₂O (1;1, v/v, pH = 2,5) hiệu suất thu hồi của QNs là 50 - 107% [12]. Nghiên cứu của Ji-Feng Yang và cộng sự (2010) cho rằng sử dụng dung môi CH₃OH với đệm citric để chiết kháng sinh QNs hiệu suất không cao so với sử dụng dung dịch ACN : đệm citric (1:1,v/v, pH = 4) và kết quả thu được là SAs: 76,9 - 108%, QNs; 75 - 160% [11]. Vì vậy nghiên cứu tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các dung dịch khác nhau đến hiệu suất chiết kháng sinh.

Cân 10gam mẫu bùn ướt, thêm 100ng hỗn hợp chất chuẩn, tiến hành phân tích như trên. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của dung môi tới quá trình tách kháng sinh khỏi bùn được thể hiện ở hình 1 cho thấy, hiệu suất thu hồi kháng sinh trong dung môi nước là thấp nhất, hiệu suất thu

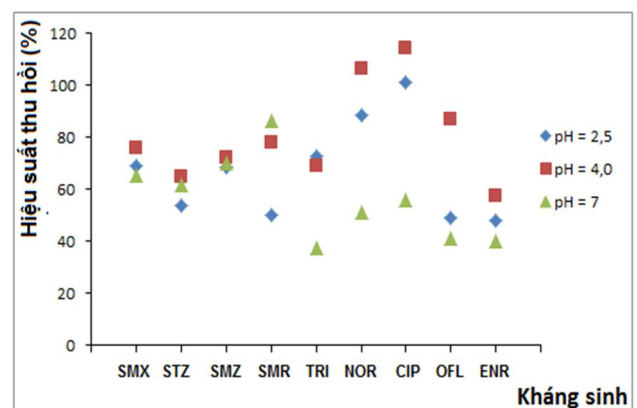
hồi kháng sinh trong dung dịch CH₃OH : đệm citrat (1:1, v/v; pH = 4,0) đối với kháng sinh họ SAs và TRI trên 64,7%, QNs là trên 57,5% nhìn chung là cao hơn so với các dung môi và đệm khác. Vì vậy nghiên cứu lựa chọn dung dịch CH₃OH : đệm citrat (1:1, v/v; pH = 4,0) để chiết đồng thời các kháng sinh nghiên cứu.



Hình 1. Ảnh hưởng của dung môi tới hiệu suất thu hồi kháng sinh

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH tới hiệu suất chiết kháng sinh trong trầm tích

Kháng sinh rất nhạy cảm với các axit mạnh, bazơ mạnh, chúng dễ dàng bị phân hủy, vì vậy sử dụng dung dịch đệm axit yếu sẽ cho hiệu suất chiết mẫu tốt nhất [6, 11]. Do đó trong nghiên cứu tiến hành khảo sát ảnh hưởng của pH tới hiệu suất chiết kháng sinh trong trầm tích bằng dung dịch đệm citrat có giá trị pH là 2,5; 4,0 và 7.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất chiết kháng sinh SAs, TRI và QNs trong mẫu trầm tích

Kết quả trên hình 2 cho thấy, khi pH của đệm thay đổi từ 2,5 đến 7,0 thì hiệu suất chiết của kháng sinh SAs thay đổi không nhiều và đạt hiệu suất lớn nhất là ở pH = 4,0, còn đối với kháng sinh TRI khi pH tăng thì hiệu suất thu hồi kháng sinh giảm đi rõ rệt và đạt hiệu suất lớn nhất ở pH = 2,5. Nhưng đối với kháng sinh QNs khi pH tăng thì hiệu suất thu hồi kháng sinh tăng theo và đạt giá trị cao nhất khi ở pH = 4,0, sau đó giảm rất nhanh khi giá trị pH trong mẫu ở môi trường trung tính. Vì vậy, giá trị pH thích hợp đệm của là 4,0.

3.4. Xác nhận phương pháp

Sau khi tối ưu hoá, phương pháp phát triển được đánh giá về khoảng tuyến tính, độ thu hồi, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của phương pháp.

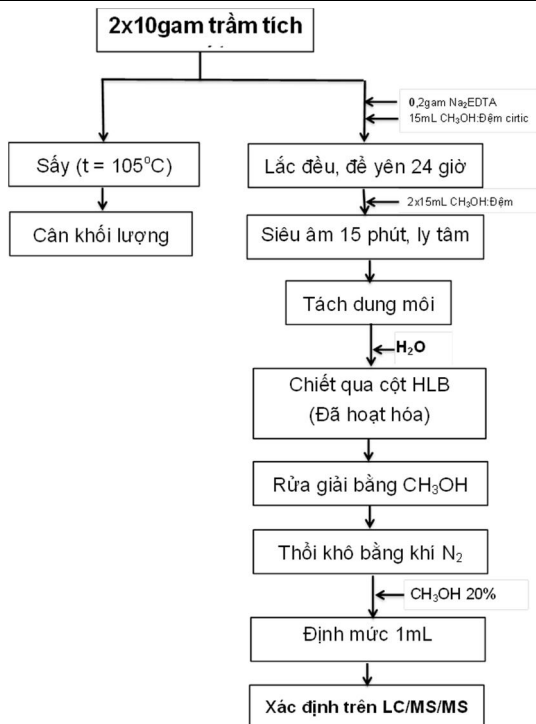
Kết quả khảo sát cho thấy khoảng tuyến tính của đường chuẩn là từ 0,17 - 33,33µg/kg tùy từng kháng sinh, phương sai trên 0,99.

Bảng 3. Hiệu suất thu hồi, độ lệch chuẩn tương đối của kháng sinh nghiên cứu trong trầm tích

Kháng sinh	3,33µg/kg (n = 10)		16,67µg/kg (n = 10)	
	Độ thu hồi (%)	RSD (%)	Độ thu hồi (%)	RSD (%)
SMX	79,6	5,8	89,1	6,5
STZ	73,8	8,4	87,5	3,1
SMZ	76,6	7,0	81,3	2,0
SMR	85,4	3,0	74,1	4,3
TRI	82,0	2,3	80,4	4,1
NOR	113,4	1,6	105,5	4,8
CIP	107,7	2,3	108,4	7,7
OFL	81,5	3,0	81,8	5,5
ENR	75,1	4,6	84,1	6,0

Bảng 4. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp xác định kháng sinh trong trầm tích

Kháng sinh	SMX	STZ	SMZ	SMR	TRI	NOR	CIP	OFL	ENR
MDL (µg/kg)	0,08	0,11	0,20	0,11	0,02	0,18	0,07	0,20	0,21
MQL (µg/kg)	0,25	0,34	0,60	0,35	0,06	0,55	0,21	0,60	0,64



Hình 3. Sơ đồ phân tích đồng thời kháng sinh trong trầm tích

Hiệu suất thu hồi thể hiện ở bảng 3 cho thấy tất cả các kháng sinh nghiên cứu ở nồng độ 3,33µg/kg và 16,67µg/kg đều trên 70%, cao nhất là ở kháng sinh NOR tại nồng độ 3,33µg/kg độ thu hồi lên tới 113,4% và thấp nhất là kháng sinh STZ ở nồng độ 3,33µg/kg đạt 73,8%. Độ thu hồi của NOR và CIP đạt trên 100% có thể là do lỗi của phương pháp hoặc do sự không đồng nhất của mẫu trầm tích mà đã được các nghiên cứu trước báo cáo trong các mẫu bùn [13].

Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp thể hiện ở bảng 4, cho thấy giới hạn phát hiện (MDL) của các kháng sinh nghiên cứu là từ 0,02 - 0,21µg/kg, giới hạn định lượng (MQL) từ 0,06 - 0,64µg/kg.

Tổng hợp lại quy trình phân tích kháng sinh trong trầm tích được thực hiện như hình 3. Quy trình được ứng dụng để phân tích kháng sinh trong trầm tích của hồ Tây và hồ Trúc Bạch.

3.5. Kết quả phân tích kháng sinh họ QNs, Sas, TRI trong trầm tích hồ Tây và hồ Trúc Bạch

Kết quả phân tích kháng sinh trong 3 mẫu trầm tích hồ Trúc Bạch, 4 trầm tích hồ Tây thể hiện ở bảng 5 cho thấy nồng độ kháng sinh dao động từ nhỏ hơn giới hạn phát hiện đến 6,63µg/kg, kháng sinh phát hiện thấy trong trầm tích là SMX, TRI và CIP. Kháng sinh CIP có khả năng tích tụ nhiều trong trầm tích hơn so với các kháng sinh khác, đó có thể là do kháng sinh CIP là một trong những kháng sinh được tiêu thụ nhiều ở Việt Nam, thêm nữa trong phân tử các kháng sinh CIP có chứa các cation có trong trầm tích nên làm tăng khả năng hấp phụ và làm chậm quá trình phân hủy sinh học [14]. Kháng sinh SMX, TRI là những kháng sinh có độ hoà tan lớn, khả năng hấp phụ thấp trong trầm tích, dễ bị phân huỷ như trong nghiên cứu của Hao Shi (2014), Hellen Gelband (2015) [15, 16], nhưng vẫn phát hiện thấy nồng độ cao trong trầm tích của hồ Trúc Bạch. Điều đó có thể do diện tích hồ Trúc Bạch nhỏ nhưng hàng ngày tiếp nhận một lượng lớn nước chứa qua xử lý từ hai cống xả của mương Ngũ Xã và các hộ dân xung quanh, nước từ hai cống này chứa hàm lượng cao các kháng sinh (vào mùa khô nồng độ kháng sinh SMX - 1212,09ng/L; TRI - 130,31ng/L) và chất rắn lơ lửng cao là những điều kiện thuận lợi để kháng sinh sa lắng xuống hồ nhanh hơn.

Bảng 5. Nồng độ kháng sinh trong mẫu trầm tích hồ Trúc Bạch

Mẫu	Nồng độ kháng sinh (µg/kg)						
	Hồ Trúc Bạch			Hồ Tây			
	BHTB1	BHTB2	BHTB3	BHT1	BHT2	BHT3	BHT4
SMX	4,14	1,37	nd	nd	nd	nd	0,37
STZ	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
SMZ	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<MQL
TRI	1,47	4,99	nd	nd	nd	nd	<MDL
NOR	<MDL	<MQL	nd	nd	nd	nd	nd
CIP	2,48	6,63	nd	1,55	nd	<MDL	nd

OFL	nd	<MDL	<MDL	nd	nd	<MDL	nd
SRM	nd	<MDL	nd	nd	nd	nd	nd
ENR	<MDL	<MDL	nd	nd	nd	nd	nd

nd - Không phát hiện thấy; MDL - Nhỏ hơn giới hạn phát hiện của phương pháp; MQL - Nhỏ hơn giới hạn định lượng của phương pháp

4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng thành công quy trình xử lý mẫu và phân tích lượng kháng sinh QNs, SAs, TRI trong trầm tích trên thiết bị LG/MS/MS. Quy trình phân tích đơn giản, có thể xác định được lượng vết các kháng sinh từ 20ng đến 640ng/kg tùy từng kháng sinh, độ thu hồi cao. Đã ứng dụng vào phân tích các kháng sinh trong trầm tích hồ Tây, hồ Trúc Bạch. Kết quả phân tích cho thấy có ba kháng sinh SMX, TRI và CIP phát hiện thấy trong trầm tích hồ Tây và hồ Trúc Bạch, trong đó CIP là phát hiện thấy nồng độ cao nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Juan Hou, Bo Pan, Xuekui Niu, Jianzhong Chen, Baoshan Xing, 2010. *Sulfamethoxazole sorption by sediment fractions in comparison to pyrene and bisphenol A*. Environmental Pollution 158, 2826–2832.
- [2]. Anke Göbel, Angela Thomsen, Christa S. Mcardell, Adriano Joss and Walter Giger, 2005. *Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment*. Environ. Sci. Technol, 39, 3981–3989.
- [3]. Pablo Vazquez-Roig, Ramón Segarra, Cristina Blasco, Vicente Andreu, Yolanda Picó, 2010. *Determination of pharmaceuticals in soils and sediments by pressurized liquid extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 1217, 2471–2483.
- [4]. M. Silvia Díaz-Cruz, María J. López de Alda, Damià Barcelo, 2003. *Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge*. Trends in Analytical Chemistry, 22 (6), 340–351.
- [5]. Senka Terzic, Marijan Ahel, 2011. *Nontarget analysis of polar contaminants in freshwater sediments influenced by pharmaceutical industry using ultra-high-pressure liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry*. Environmental Pollution, 159, 557–566.
- [6]. Sung-Chul Kim, Kenneth Carlson, 2007. *Quantification of human and veterinary antibiotics in water and sediment using SPE/LC/MS/MS*. Anal Bioanal Chem, 387, 1301–1315.
- [7]. Ji-Feng Yang, Guang-Guo Ying, Jian-Liang Zhao, Ran Tao, Hao-Chang Su, Feng Chen, 2010. *Simultaneous determination of four classes of antibiotics in sediments of the Pearl Rivers using RRLC-MS/MS*. Science of the Total Environment, 408, 3424–3432.
- [8]. Merike Lillenberg, Sergei Yurchenko, Karin Kipper, Koit Herodes, Viljar Pihl, Kalev Sepp, Rünno Lõhmus, Lembit Nei, 2009. *Simultaneous determination of fluoroquinolones, sulfonamides and tetracyclines in sewage sludge by pressurized liquid extraction and liquid chromatography electrospray ionization-mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 1216, 5949–5954.
- [9]. Tang Cai-Ming, Huang Qiu-Xin, Yu Yi-Yi, Peng Xian-Zhi, 2009. *Multiresidue Determination of Sulfonamides, Macrolides, Trimethoprim, and Chloramphenicol in Sewage Sludge and Sediment Using Ultrasonic Extraction Coupled with Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry*. Chin J Anal Chem, 37(8), 1119–1124.

[10]. Pablo Gago-Ferrero & Viola Borova & Marilena E. Dasenaki & Nikolaos S. Thomaidis, 2015. *Simultaneous determination of 148 pharmaceuticals and illicit drugs in sewage sludge based on ultrasound-assisted extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry*. Anal Bioanal Chem, 407(15), 4287–4297.

[11]. Ji-Feng Yang, Guang-Guo Ying, Jian-Liang Zhao, Ran Tao, Hao-Chang Su, Feng Chen, 2010. *Simultaneous determination of four classes of antibiotics in sediments of the Pearl Rivers using RRLC-MS/MS*. Science of the Total Environment, 408, 3424–3432.

[12]. Anke Gobel, Angela Thomsen, Christa S. Mcardell, Alfredo C. Alder Walter Giger, Nicole Theiß, Dirk Löfflerb, Thomas A. Ternes, 2005. *Extraction and determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge*. Journal of Chromatography A, 1085, 179–189

[13]. J. Radjenović & A. Jelić & M. Petrović & D. Barceló, 2009. *Determination of pharmaceuticals in sewage sludge by pressurized liquid extraction (PLE) coupled to liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)*. Anal Bioanal Chem, 393, 1685–1695.

[14]. Wenhui Li, Yali Shi, Lihong Gao, Jiemin Liu, Yaqi Cai, 2012. *Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China*. Chemosphere, 89, 1307–1315.

[15]. Hao Shi, Yi Yang, Min Liu, Caixia Yan, Haiying Yue, Junliang Zhou, 2014. *Occurrence and distribution of antibiotics in the surface sediments of the Yangtze Estuary and nearby coastal areas*. Marine Pollution Bulletin, 83 (1), 317–323.

[16]. Hellen Gelband, Molly Miller-Petrie, Suraj Pant, Sumanth Gandra, Jordan Levinson, Devara Barter, Andrea White and Ramanan Laxminarayan, 2015. *The state of the world's antibiotics 2015*. Center for Disease Dynamics, Economics & Policy.

AUTHORS INFORMATION

Pham Thi Thanh Yen¹, Nguyen Quang Trung², Huynh Trung Hai³

¹Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry

²Centre for Research and Technology Transfer, Vietnam Academy of Science and Technology

³Hanoi University of Science and Technology