

ANALYSIS AND EVALUATION OF AMOXICILLIN RESIDUES IN AQUACULTURE WATER IN SEVERAL PLACES IN THAI NGUYEN USING HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Nguyen Thi Mai^{1,2}, Pham Van Hao³, Nguyen Quang Tinh¹,
Dang Van Thanh⁴, Tran Minh Quang⁵, Ha Xuan Linh⁶, Nguyen Tien Dat^{7*}

¹TNU - University of Agriculture and Forestry, ²VNU University of Science

³TNU - University of Information and Communication Technology, ⁴TNU - University of Medicine and Pharmacy

⁵Hue University of Agriculture and Forestry - Hue University, ⁶TNU - International School, ⁷TNU - University of Education

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	11/02/2025	This research is carried out to analyze the antibiotic concentration and other criteria of aquaculture water in several places in Thai Nguyen, simultaneously evaluate the durable impacts of antibiotic residues in water using high-performance liquid chromatography. The analyzed results showed that in the aquaculture water in Thai Nguyen detected the presence of amoxicillin with high concentration (≥ 20 $\mu\text{g/L}$). Besides, some antibiotics with low concentration such as ciprofloxacin (1.65 $\mu\text{g/L}$), enrofloxacin (0.30 $\mu\text{g/L}$), tiamulin (1.15 $\mu\text{g/L}$), oxytetracycline (0.25 $\mu\text{g/L}$), doxycycline (0.23 $\mu\text{g/L}$), and cephalexin (0.11 $\mu\text{g/L}$) were also found in the samples. All other criteria such as NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , TDS, NH_4^+ ...were lower than permitted criteria following the QCVN 01-80:2011/BNNPTNT, whereas COD index of some water samples were higher than permitted criteria. The research is a basic for aquaculturists to be controlled the used antibiotic quantity as well as other criteria of aquaculture.
Revised:	23/4/2025	
Published:	23/4/2025	
KEYWORDS		
Antibiotic residues		
Aquaculture water		
Amoxicillin		
COD		
TDS		

PHÂN TÍCH VÀ ĐÁNH GIÁ TỒN DƯ AMOXICILLIN TRONG NƯỚC NUÔI TRỒNG THỦY SẢN TẠI MỘT SỐ ĐỊA ĐIỂM TẠI THÁI NGUYÊN BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÍ LỒNG HIỆU NĂNG CAO

Nguyễn Thị Mai^{1,2}, Phạm Văn Hảo³, Nguyễn Quang Tinh¹,
Đặng Văn Thành⁴, Trần Minh Quang⁵, Hà Xuân Linh⁶, Nguyễn Tiến Đạt^{7*}

¹Trường Đại học Nông Lâm - ĐH Thái Nguyên, ²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐH Quốc gia Hà Nội

³Trường Đại học Công nghệ Thông tin và Truyền thông - ĐH Thái Nguyên,

⁴Trường Đại học Y Dược - ĐH Thái Nguyên, ⁵Trường Đại học Nông Lâm - Đại học Huế,

⁶Khoa Quốc tế - ĐH Thái Nguyên, ⁷Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	11/02/2025	Nghiên cứu này nhằm phân tích hàm lượng thuốc kháng sinh amoxicillin và các chỉ tiêu khác của nước nuôi trồng thủy sản ở một số địa điểm tại Thái Nguyên, đồng thời đánh giá tác động lâu dài của tồn dư thuốc kháng sinh trong nước bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao. Kết quả phân tích cho thấy, trong nước nuôi trồng thủy sản tại Thái Nguyên phát hiện sự có mặt của kháng sinh với nồng độ cao là amoxicillin (≥ 20 $\mu\text{g/L}$). Ngoài ra, còn phát hiện sự có mặt của một số loại kháng sinh với nồng độ thấp như ciprofloxacin (1,65 $\mu\text{g/L}$), enrofloxacin (0,30 $\mu\text{g/L}$), tiamulin (1,15 $\mu\text{g/L}$), oxytetracycline (0,25 $\mu\text{g/L}$), doxycycline (0,23 $\mu\text{g/L}$), và cephalexin (0,11 $\mu\text{g/L}$). Các chỉ số khác như NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , TDS, NH_4^+ ... đều thấp hơn tiêu chuẩn cho phép theo TCVN 13952:2024, trong khi chỉ số COD của một số mẫu nước vượt ngưỡng. Nghiên cứu là cơ sở để các nhà nuôi trồng thủy sản kiểm soát được lượng kháng sinh sử dụng cũng như kiểm soát các chỉ số khác của nước nuôi trồng.
Ngày hoàn thiện:	23/4/2025	
Ngày đăng:	23/4/2025	
TỪ KHÓA		
Tồn dư kháng sinh		
Nước nuôi trồng thủy sản		
Amoxicillin		
Nhu cầu oxy hóa học		
Tổng chất rắn hòa tan		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.12023>

* Corresponding author. Email: datnguyen021023@gmail.com

1. Giới thiệu

Thuốc kháng sinh, một trong những phát minh thành công nhất của con người trong thế kỷ 20, được coi là một giải pháp hữu hiệu trong điều trị các bệnh nhiễm trùng, nhiễm khuẩn ở cả người và động vật [1]. Tuy nhiên, hiện nay lượng kháng sinh được sử dụng quá lớn, với khoảng 100.000 tấn đến 200.000 tấn mỗi năm trên toàn thế giới [2], trong đó chỉ khoảng 30% được hấp thu vào cơ thể, còn lại thải ra ngoài môi trường. Sự có mặt của kháng sinh trong môi trường ngay cả ở nồng độ thấp đã kích thích sự phát triển của các vi khuẩn kháng thuốc, do đó gây khó khăn cho quá trình phòng, chữa bệnh và làm tăng chi phí cho quá trình điều trị bệnh, làm thay đổi cấu trúc gen của quần thể sinh vật [3], [4] hay làm thay đổi hành vi của một số sinh vật trong nước [1]. Hơn nữa, việc điều trị kháng sinh quá nhiều dẫn đến nguy cơ tích lũy dư lượng kháng sinh trong nước, thực phẩm, từ đó xâm nhập vào cơ thể người và vật nuôi [5].

Đã có một số nghiên cứu đánh giá dư lượng kháng sinh tại một số sông đô thị như sông Kim Ngưu, sông Tô Lịch, sông Sét, sông Lừ hay hệ thống hồ Ngọc Khánh, hồ Trúc Bạch, hồ Tây, hồ Yên Sở, hồ Văn Quán tại Hà Nội [1]; một số kênh rạch tại Long An [6] và sông Sài Gòn [7]. Hàm lượng kháng sinh có sự khác biệt lớn tại các sông hồ, phụ thuộc vào địa điểm, các nguồn phát thải. Kết quả khảo sát dư lượng kháng sinh tại 05 vị trí tại kênh ở Ấp 2 (tỉnh Long An), tìm thấy sự có mặt của 05 loại kháng sinh với dư lượng kháng sinh như Enrofloxacin = 3,3 µg/L, Ciprofloxacin = 15,8 µg/L, Norfloxacin = 1,5 µg/L và Levofloxacin = 1,1 µg/L [6]. Trong khi, tại một số sông, hồ ở Hà Nội đã phát hiện sự có mặt của 07 loại kháng sinh (sulfamethoxazole, TRI, ciprofloxacin, Ofloxacin, STZ, SMZ, SMR) với hàm lượng tổng nhỏ hơn giới hạn phát hiện đến 1619,35 ng/L. Hàm lượng kháng sinh tổng (bao gồm ofloxacin, azithromycin, ciprofloxacin, lincomycin, sulfacetamide, sulfamethoxazole) trong nước hồ Văn Quán dao động từ 526 - 2240 ng/L. Trên sông Sài Gòn, hàm lượng kháng sinh tổng (Ciprofloxacin, Enrofloxacin, Norfloxacin và Ofloxacin) là 697,3 ng/L vào mùa mưa và 869,3 ng/L vào mùa khô [7].

Thái Nguyên có hệ thống ao, hồ dày đặc trong đó phải kể đến hồ Núi Cốc, hồ nước ngọt nhân tạo, với tổng diện tích 25 km² [8]. Trong những năm gần đây, việc nuôi trồng thủy sản tăng mạnh, đạt 6.059 ha (theo số liệu thống kê của Cục Thống kê tỉnh Thái Nguyên năm 2021 [9]). Trong đó, diện tích nuôi cá được phát triển mạnh tại một số địa điểm trên hồ Núi Cốc và một số huyện khác trong tỉnh. Do đó, lượng kháng sinh sử dụng để phòng và chữa bệnh cho cá tăng lên dẫn đến tăng dư lượng kháng sinh trong nước. Vì vậy, nghiên cứu, đánh giá tồn dư kháng sinh trong nước nuôi trồng thủy sản tại một số địa điểm tại Thái Nguyên là rất cần thiết.

Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu đánh giá tồn dư kháng sinh amoxicillin và một số kháng sinh có nồng độ nhỏ khác tại một số địa điểm nuôi cá gần hồ Núi Cốc (huyện Đại Từ), ao nuôi cá tại Võ Nhại và ao nuôi cá tại Trường Đại học Nông Lâm, Đại học Thái Nguyên. Từ đó, nhóm nghiên cứu đề xuất giải pháp xử lý dư lượng kháng sinh để hạn chế sự phát triển của hệ vi khuẩn kháng thuốc và giảm thiểu ảnh hưởng đến sinh vật cũng như sức khỏe con người.

2. Thực nghiệm

2.1. Lấy và xử lý mẫu

Mẫu nước nghiên cứu được lấy theo hướng dẫn trong tiêu chuẩn TCVN 6663-6:2018. Các chỉ tiêu cần phân tích bao gồm: pH, màu sắc, mùi vị, độ đục, COD, TDS, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻, kháng sinh. Mẫu được lấy vào tháng 05 và tháng 10 năm 2023, lấy tại: (1) lồng nuôi cá hồ Núi Cốc; (2) các ao nuôi cá tại huyện Võ Nhại; và (3) các ao nuôi cá tại trường Đại học Nông Lâm, Đại học Thái Nguyên. Các mẫu nước được đựng trong lọ nhựa PE và bọc trong túi nylon tối màu, sau đó chuyển ngay về phòng thí nghiệm để phân tích các chỉ tiêu. Các mẫu khác được bảo quản ở 4 °C.

Các chỉ tiêu được phân tích tại phòng thí nghiệm Hóa – Lý, trường Đại học Y Dược, Đại học Thái Nguyên. Thông tin mẫu được cung cấp trong file thông tin bổ sung (https://drive.google.com/file/d/17mdOWJ49PvADniDrJHu7oF_v4qbp5tg6/view?usp=sharing).

2.2. Phân tích các chỉ tiêu

pH được đo trên máy Hanna HI122-02 theo TCVN 6492:2011 [10]. Màu sắc, mùi vị của mẫu nước cũng được xác định theo tiêu chuẩn này. Các chỉ tiêu COD (SMEWW 5220DB,C:2012), NO_3^- (TCVN 6494-1:2011), NO_2^- (TCVN 6178:1996), NH_4^+ (SMEWW 4500NH3-F:2017), PO_4^{3-} (TCVN 6202:2008) được đo trên máy Hach DR600. Độ đục (SMEWW 3120.B:2012) và TDS (TCVN 6625:2000) được đo trên máy Hach TL2300. Các kháng sinh được phân tích theo các tiêu chuẩn tương ứng trên máy UHPLC-PDA 2998 của Hãng Water tại phòng thí nghiệm hóa lý được, trường Đại học Y Dược, Đại học Thái Nguyên, với hệ dung môi pha động là acetonitrile (65%) và nước khử ion (35%), tốc độ dòng là 0,9 mL/phút [11]. Các mẫu được xử lý trên thiết bị phá mẫu Velp DKL20.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Chất lượng nước đầu vào tại các khu vực nuôi cá

Kết quả đo các chỉ tiêu pH, màu sắc, mùi vị, độ đục, COD, TDS, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} của các mẫu nước khảo sát được đưa ra trong Bảng 1, Bảng 2 và Bảng 3.

Bảng 1. Các chỉ tiêu mẫu nước tại các lồng nuôi cá hồ Núi Cốc

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Tên mẫu			TCVN 13952:2024
			NC-1-5	NC-2-5	NC-3-5	
Ngày 10/05/2023						
1	pH	-	7,0	6,8	6,6	6,5÷9,0
2	Màu sắc	-	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	-
3	Mùi vị	-	Không mùi	Không mùi	Không mùi	-
4	Độ đục	mg/L	0,542	0,443	0,315	-
5	COD	mg/L	55	53	50	≤ 30
6	TDS	mg/L	21,45	19,24	18,12	≤ 500
7	NO ₃ ⁻	mg/L	1,1	1,0	0,87	10
8	NO ₂ ⁻	mg/L	0,032	0,030	0,028	≤ 0,5
9	NH ₄ ⁺	mg/L	0,5	0,42	0,40	≤ 1,0
10	PO ₄ ³⁻	mg/L	< 0,012	< 0,012	< 0,012	≤ 0,2
Ngày 22/10/2023						
			NC-1-10	NC-2-10	NC-3-10	
1	pH	-	7,5	7,3	7,1	6,5÷9,0
2	Màu sắc	-	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	-
3	Mùi vị	-	Không mùi	Không mùi	Không mùi	-
4	Độ đục	mg/L	0,822	0,745	0,665	-
5	COD	mg/L	65	64	61	≤ 20
6	TDS	mg/L	25,56	22,28	21,86	≤ 500
7	NO ₃ ⁻	mg/L	2,12	2,04	1,98	220
8	NO ₂ ⁻	mg/L	0,046	0,040	0,036	≤ 0,5
9	NH ₄ ⁺	mg/L	0,75	0,62	0,59	≤ 1,0
10	PO ₄ ³⁻	mg/L	< 0,018	< 0,018	< 0,018	≤ 0,2

Bảng 1 là các chỉ tiêu mẫu nước lấy tại các lồng nuôi cá hồ Núi Cốc vào tháng 05 và tháng 10 năm 2023. Có thể thấy, tất cả các chỉ tiêu của mẫu nước lấy vào mùa hè và mùa thu đều nhỏ hơn giới hạn cho phép, trừ chỉ tiêu COD. Giá trị COD của các mẫu đều lớn hơn giới hạn cho phép từ 1,67 (NC-3-5) đến 2,17 (NC-1-10) lần. Điều này có thể giải thích như sau: (1) Do lượng thức ăn cho cá dư thừa nhiều nên làm tăng nồng độ các chất hữu cơ hòa tan trong nước [8]; (2) Do các nguồn nước như nước sinh hoạt, nước thải từ hệ thống thoát nước ở các khu vực dân cư gần đó và từ khu du lịch hồ Núi Cốc xả thải vào hồ [12]; (3) Do các loại thuốc phòng, điều trị bệnh hoặc kích thích tăng trưởng cho cá. Bên cạnh đó, chỉ số COD tăng cao hơn vào mùa khô do lượng nước trong hồ giảm đi so với mùa hè. Theo nghiên cứu [13], [14], nước có nồng độ COD lớn hơn 30 mg/L có

dấu hiệu bị ô nhiễm hữu cơ. Tất cả các giá trị COD của các mẫu khảo sát đều lớn hơn 30 mg/L, do đó, nước khu vực nuôi cá hồ Núi Cốc thuộc loại nước ô nhiễm hữu cơ [12]. Ngoài ra, kết quả cũng cho thấy, các chỉ số của 3 mẫu thu tại 3 vị trí khác nhau vào cùng một mùa cũng có sự khác biệt, chứng tỏ có sự ảnh hưởng của dòng chảy, thức ăn và thuốc, v.v. sử dụng trong quá trình nuôi cá.

Kết quả phân tích các chỉ tiêu mẫu nước thu thập tại các ao nuôi cá tầm tại Võ Nhai được trình bày trong Bảng 2. Giống với mẫu nước thu thập tại các lồng nuôi cá hồ Núi Cốc, mẫu nước thu tại các ao nuôi cá ở Võ Nhai vào mùa hè và mùa thu cũng có chỉ số COD vượt quá tiêu chuẩn TCVN 13952:2024 cho phép (≥ 48 mg/L) và cao hơn ở hồ Núi Cốc. Nguyên nhân là do các ao nuôi cá hạn chế lượng nước ra vào liên tục, lượng thức ăn dư thừa là nguyên nhân chính làm cho chỉ số COD trong nước nuôi cá cao hơn tiêu chuẩn cho phép chứng tỏ ao nuôi cũng có dấu hiệu ô nhiễm hữu cơ [14].

Bảng 2. Các chỉ tiêu mẫu nước ao nuôi cá tại Võ Nhai

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Tên mẫu			TCVN 13952:2024
			VN-1-5	VN-2-5	VN-3-5	
Ngày 10/05/2023						
1	pH	-	6,8	7,1	7,3	6,5÷9,0
2	Màu sắc	-	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	-
3	Mùi vị	-	Không mùi	Không mùi	Không mùi	-
4	Độ đục	mg/L	0,512	0,563	0,628	-
5	COD	mg/L	48	52	55	≤30
6	TDS	mg/L	16,24	17,88	19,21	≤500
7	NO ₃ ⁻	mg/L	0,5	0,62	0,71	10
8	NO ₂ ⁻	mg/L	0,015	0,018	0,022	≤0,5
9	NH ₄ ⁺	mg/L	0,3	0,35	0,38	≤1,0
10	PO ₄ ³⁻	mg/L	0,05	0,061	0,069	≤0,2
Ngày 22/10/2023						
			VN-1-10	VN-2-10	VN-3-10	
1	pH	-	7,5	7,3	7,1	6,5÷9,0
2	Màu sắc	-	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	-
3	Mùi vị	-	Không mùi	Không mùi	Không mùi	-
4	Độ đục	mg/L	0,582	0,665	0,786	-
5	COD	mg/L	55	57	65	≤ 20
6	TDS	mg/L	17,28	18,38	20,01	≤ 500
7	NO ₃ ⁻	mg/L	0,62	0,68	0,74	220
8	NO ₂ ⁻	mg/L	0,025	0,031	0,035	≤ 0,5
9	NH ₄ ⁺	mg/L	0,32	0,37	0,42	≤ 1,0
10	PO ₄ ³⁻	mg/L	0,062	0,068	0,069	≤ 0,2

Khác với các mẫu nước thu thập tại các lồng nuôi cá hồ Núi Cốc và ao nuôi cá tại Võ Nhai, kết quả khảo sát các mẫu nước ao nuôi cá tại Trường Đại học Nông Lâm được trình bày trong Bảng 3 cho thấy, các chỉ số khảo sát đều nằm trong giới hạn cho phép, tuy nhiên, tổng chất rắn hòa tan của tất cả mẫu nước đều cao hơn các mẫu thu tại hồ Núi Cốc và Võ Nhai. Điều này có thể lý giải là do đặc điểm các ao nuôi của trường gần các khu vực trồng cây nên lá cây rụng xuống ao nhiều, chưa kịp phân hủy hoặc phân hủy tạo thành lớp mùn vào thời gian lấy mẫu. Bên cạnh đó, luồng nước ra vào của ao cũng bị hạn chế, lượng thức ăn dư thừa nhiều tạo thành bã mùn hữu cơ làm hàm lượng chất lơ lửng trong nước tăng [15].

3.2. Hàm lượng kháng sinh trong các mẫu nước khảo sát

Từ kết quả khảo sát, đánh giá các chỉ tiêu nước nuôi cá ở các Bảng 1, 2, 3, các mẫu nước HNC-1-5, VN-1-5 và NL-1-5 được lựa chọn để phân tích hàm lượng kháng sinh. Kết quả đồ sắc ký đồ HPLC của các mẫu nước này được đưa ra trong Hình 1. Rõ ràng, trong khoảng thời gian khảo sát, mẫu HNC-1-5 (Hình 1a) có 05 loại kháng sinh xuất hiện. So sánh với sắc ký đồ HPLC

của các chất chuẩn (Hình 2) chỉ ra sự xuất hiện của các kháng sinh tiamulin, amoxicillin, oxytetracycline, doxycycline và cephalexin tương ứng với thời gian lưu là 1,904 phút; 2,061 phút; 2,693 phút; 2,951 phút và 3,026 phút. Trong khi đó, mẫu VN-1-5 (Hình 1b) và NL-1-5 (Hình 1c) cho thấy các peak tại thời gian lưu 2,009 phút; 2,868 phút; 3,376 và 3,818 phút tương ứng với sự có mặt của amoxicillin, doxycycline, ciprofloxacin và enrofloxacin. Sắc ký đồ của hỗn hợp chứa đồng thời 07 chất chuẩn kháng sinh (Hình 2) chỉ ra rằng, các kháng sinh khác nhau có sự phân tách đỉnh rõ ràng do đó có thể sử dụng sắc ký đồ HPLC để định lượng các kháng sinh.

Bảng 3. Các chỉ tiêu mẫu nước ao nuôi cá tại trường Đại học Nông Lâm

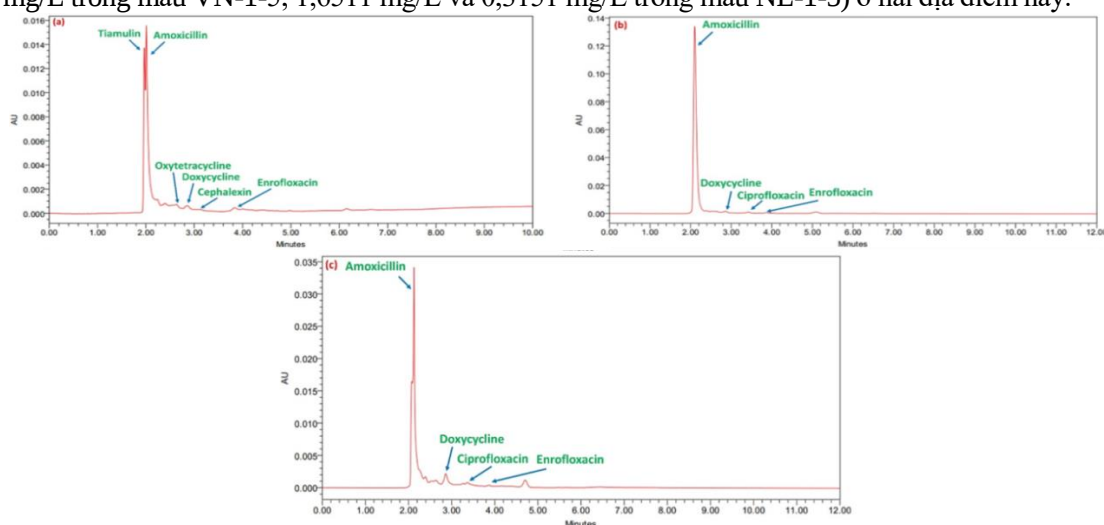
TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Tên mẫu			TCVN 13952:2024
			NL-1-5	NL -2-5	NL -3-5	
Ngày 10/05/2023						
1	pH	-	7,1	6,8	6,6	6,5÷9,0
2	Màu sắc	-	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	-
3	Mùi vị	-	Không mùi	Không mùi	Không mùi	-
4	Độ đục	mg/L	7,33	5,21	6,04	-
5	COD	mg/L	18	26	15	≤ 30
6	TDS	mg/L	69,3	83,2	135,0	≤ 500
7	NO ₃ ⁻	mg/L	0,5	1,1	0,5	10
8	NO ₂ ⁻	mg/L	0,014	0,012	0,011	≤ 0,5
9	NH ₄ ⁺	mg/L	-	-	-	≤ 1,0
10	PO ₄ ³⁻	mg/L	< 0,012	< 0,012	< 0,012	≤ 0,2
Ngày 22/10/2023						
			NL -1-10	NL -2-10	NL -3-10	
1	pH	-	7,5	7,3	7,1	6,5÷9,0
2	Màu sắc	-	Trong suốt	Trong suốt	Trong suốt	-
3	Mùi vị	-	Không mùi	Không mùi	Không mùi	-
4	Độ đục	mg/L	7,85	5,86	6,54	-
5	COD	mg/L	21	29	18	≤ 20
6	TDS	mg/L	72,1	85,2	137,3	≤ 500
7	NO ₃ ⁻	mg/L	0,55	1,25	0,67	220
8	NO ₂ ⁻	mg/L	0,018	0,016	0,013	≤ 0,5
9	NH ₄ ⁺	mg/L	-	-	-	≤ 1,0
10	PO ₄ ³⁻	mg/L	< 0,015	< 0,015	< 0,015	≤ 0,2

Bảng 4. Định lượng nồng độ kháng sinh trong các mẫu nước HNC-1-5, VN-1-5 và NL-1-5

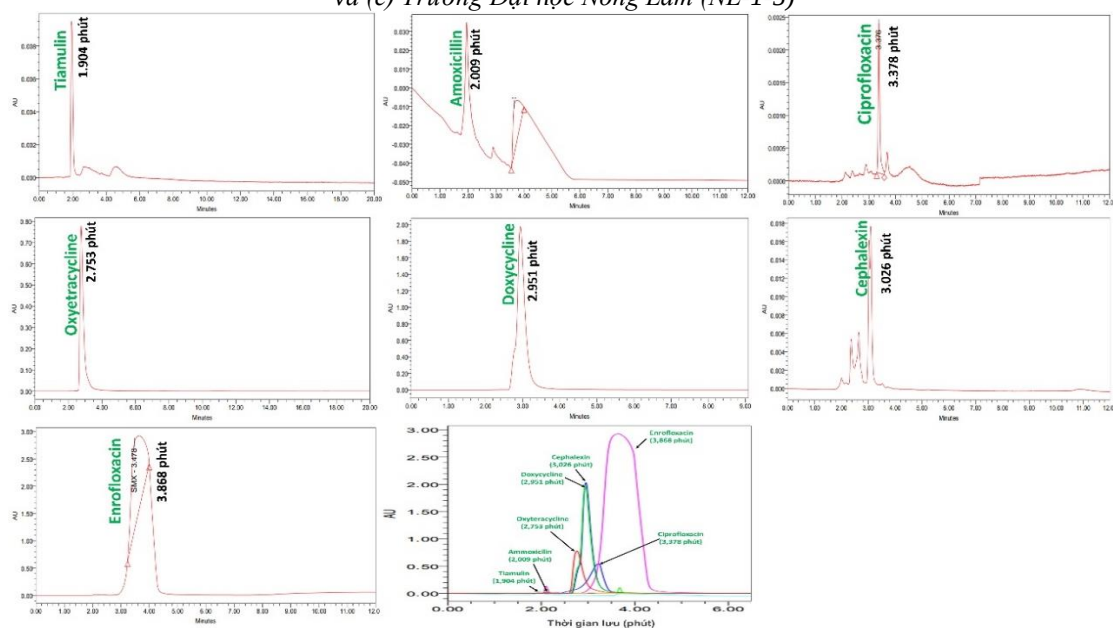
TT	Tên kháng sinh	Đường chuẩn	Diện tích peak	Nồng độ kháng sinh (mg/L)
HNC-1-5				
1	Tiamulin	$y=3,2216 \cdot 10^4 x + 0,5821 \cdot 10^4$	42988	$1,1537 \pm 0,0532$
2	Amoxicillin	$y=0,2568 \cdot 10^4 x + 0,8221 \cdot 10^4$	69872	$24,0072 \pm 0,1565$
3	Oxytetracycline	$y=3,012 \cdot 10^{-4} x - 5,4 \cdot 10^{-3}$	1984	$0,2452 \pm 0,0253$
4	Doxycycline	$y=4 \cdot 10^4 x - 0,2345 \cdot 10^4$	6922	$0,2317 \pm 0,0246$
5	Cephalexin	$y=1,5886 \cdot 10^4 x - 0,9223 \cdot 10^3$	892	$0,1142 \pm 0,0155$
VN-1-5				
1	Amoxicillin	$y=0,2568 \cdot 10^4 x + 0,8221 \cdot 10^4$	64989	$22,1059 \pm 0,1682$
2	Doxycycline	$y=4 \cdot 10^4 x - 0,2345 \cdot 10^4$	4568	$0,1728 \pm 0,0134$
3	Ciprofloxacin	$y=-4,292 \cdot 10^4 + 2,654 \cdot 10^4 x$	926	$1,6521 \pm 0,0211$
4	Enrofloxacin	$y=-6,8932 \cdot 10^4 x + 22,5546 \cdot 10^3$	1835	$0,3006 \pm 0,0154$
NL-1-5				
1	Amoxicillin	$y=0,2568 \cdot 10^4 x + 0,8221 \cdot 10^4$	60998	$20,5518 \pm 0,2011$
2	Doxycycline	$y=4 \cdot 10^4 x - 0,2345 \cdot 10^4$	5221	$0,1892 \pm 0,0133$
3	Ciprofloxacin	$y=-4,292 \cdot 10^4 + 2,654 \cdot 10^4 x$	926	$1,6511 \pm 0,0151$
4	Enrofloxacin	$y=-6,8932 \cdot 10^4 x + 22,5546 \cdot 10^3$	835	$0,3151 \pm 0,0211$

Với y là diện tích pic và x là nồng độ kháng sinh trong mẫu nước.

Tiến hành định lượng các kháng sinh này trên máy HPLC cho kết quả trong Bảng 4. Có thể thấy, nồng độ kháng sinh amoxicillin trong cả 3 mẫu nước HNC-1-5, VN-1-5 và NL-1-5 đều cao (lần lượt là 2,0072 mg/L; 22,1059 mg/L và 20,5518 mg/L) chứng tỏ amoxicillin được sử dụng nhiều trong phòng và trị bệnh cho thủy sản tại tỉnh Thái Nguyên [16]. Tại thời điểm lấy mẫu, có thể amoxicillin vừa được sử dụng nên hàm lượng tại các khu nuôi vẫn cao. Trong khi đó, kháng sinh tiamulin được phát hiện với nồng độ 1,1537 mg/L, thấp hơn amoxicillin nhưng cao hơn đáng kể so với các kháng sinh oxytetracycline (0,2452 mg/L), doxycycline (0,2317 mg/L) và cephalexin (0,1142 mg/L). Bên cạnh amoxicillin, chỉ có kháng sinh doxycycline được phát hiện trong cả hai mẫu nước VN-1-5 và NL-1-5 với nồng độ thấp 0,1728 mg/L và 0,1892 mg/L, trong khi không tìm thấy các kháng sinh còn lại chứng tỏ nồng độ rất thấp dưới mức phát hiện hoặc các loại kháng sinh này không được sử dụng trong nước nuôi cá tại Võ Nhai và tại ao nuôi cá ở trường Đại học Nông Lâm. Ngoài ra, hai loại kháng sinh ciprofloxacin và enrofloxacin được phát hiện với nồng độ nhỏ (0,16521 mg/L và 0,3006 mg/L trong mẫu VN-1-5; 1,6511 mg/L và 0,3151 mg/L trong mẫu NL-1-5) ở hai địa điểm này.



Hình 1. Sắc ký đồ HPLC của mẫu nước nuôi cá: (a) hồ Núi Cốc (HNC-1-5), (b) Võ Nhai (VN-1-5) và (c) Trường Đại học Nông Lâm (NL-1-5)



Hình 2. Sắc ký đồ HPLC của từng chất chuẩn kháng sinh và 07 chất chuẩn kháng sinh

4. Kết luận

Như vậy, nghiên cứu đã phân tích, định lượng được một số chỉ tiêu của các mẫu nước thu thập tại 3 địa điểm (lồng nuôi cá hồ Núi Cốc, các ao nuôi cá tại huyện Võ Nhai và Trường Đại học Nông Lâm) tại tỉnh Thái Nguyên. Các mẫu nước tại lồng nuôi cá hồ Núi Cốc và các ao nuôi cá huyện Võ Nhai có chỉ số COD cao hơn tiêu chuẩn cho phép trong khi mẫu nước tại Trường Đại học Nông Lâm có tổng chất rắn hòa tan cao hơn so các mẫu còn lại nhưng vẫn nằm trong giới hạn cho phép. Nghiên cứu cũng đã phát hiện và định lượng được amoxicillin và một số loại kháng sinh phổ biến trong nước nuôi trồng thủy sản tại tỉnh Thái Nguyên như ciprofloxacin, enrofloxacin... Kết quả này là cơ sở để kiểm soát lượng kháng sinh trong nuôi trồng thủy sản để hạn chế tình trạng kháng kháng sinh xảy ra.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2023-TNA-22.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] N. D. Le, T. H. Dinh, T. M. H. Nguyen, T. T. H. Hoang, T. H. Vu, T. M. H. Pham, T. T. Duong, and T. P. Q. Le, "Initial survey and assessment of some antibiotics in surface water of the Van Quan lake, Hanoi," *HaUI Journal of Science and Technology*, vol. 60, no. 4, pp. 125-131, 2024.
- [2] M. T. Le, X. H. Nguyen, V. T. Nguyen, H. L. Hoang, T. X. Nguyen, T. A. Hoang, D. N. Vu, D. B. Chu, T. V. Pham, and T. H. Le, "Study on determination of 6 antibiotics in wastewater collected from several hospitals by ultra high performance liquid chromatography tandem with high resolution mass spectrometry (UPLC- orbitrap MS)," *Journal of Analytical Sciences*, vol. 26, no. 3B, pp. 82-87, 2021.
- [3] M.-C.D. Danner, A. Robertson, V. Behrends, and J. Reiss, "Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects," *Science of the Total Environment*, vol. 664, pp. 793-804, 2019.
- [4] Y. J. Ben, C. X. Fu, M. Hu, L. Liu, M. H. Wong, and C. M. Zheng, "Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: A review," *Environmental Research*, vol. 169, pp. 483-493, 2019.
- [5] R. Mirzae, M. Yunesian, S. Nasser, M. Gholami, E. Jalilzadeh, S. Shoeibi, H. S. Bidshahi, and A. Mesdaghinia, "An optimized SPE-LC-MS/MS method for antibiotics residue analysis in ground, surface and treated water samples by response surface methodology-central composite design," *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, vol. 15, no. 21, pp. 1-16, 2017.
- [6] H. A. Le, M. T. Lai, N. T. T. Ngo, and T. P. T. Phan, "Water quality assessments for surface water and quinolon resistance of *Escherichia Coli* in some canals in Long An province," *Ho Chi Minh University of Education Journal of Science*, vol. 19, no. 11, pp. 1789-1798, 2022.
- [7] P. B. Nguyen, H. N. Pham, Q. T. Dinh, and T. M. H. Nguyen, "Occurrence and ecological risk assessment of antibiotics in water of Saigon River," *Vietnam Journal of Hydrometeorology*, vol. 12, pp. 57-66, 2022.
- [8] Department of Natural Resources and Environment of Thai Nguyen province, "Report on overall assessment of environmental quality in HNC region, Thai Nguyen province," 2011.
- [9] Thai Nguyen Provincial Statistics Office, "Thai Nguyen Provincial Statistical Yearbook 2021," 2022. [Online]. Available: http://cucthongkethainguyen.gov.vn/nien-giam-thong-ke/-/asset_publisher/H6ZZmmTe73rP/content/nien-giam-thong-ke-tinh-thai-nguyen-2021?inheritRedirect=true. [Accessed December 01, 2024].
- [10] Ministry of Natural Resources and Environment, "TCVN 6492 : 2011- Water quality – Determination of pH," 2011. [Online]. Available: <https://thuvienphapluat.vn/TCVN/Tai-nguyen-Moi-truong/TCVN-6492-2011-chat-luong-nuoc-Xac-dinh-pH-904741.aspx>. [Accessed December 01, 2024].
- [11] Q. T. Tran, K. N. Tran, T. P. L. Mai, T. P. A. Tran, T. M. Nguyen, and X. L. Ha, "One-step synthesis of rice husk char/Fe₃O₄ nanocomposites using ultrasonic-assisted co-precipitation method and its oriented applications for removal of sulfamethoxazole in aqueous solution," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 226, no.11, pp. 365 - 370, 2021.
- [12] T. G. Nguyen and M. S. Doan, "Pollutant Loads in Snakehead (*Channa striata*) Cultivating Ponds in Tra On district, Vinh Long province," *Vietnam Journal of Agricultural Sciences*, vol. 19, no.2, pp. 254-263, 2021.

-
- [13] T. A. Nguyen, M. L. Lam, and L.N. Duong, *Technical textbook on freshwater fish farming*. Publisher of Can Tho University, 2014.
- [14] T. M. A. Tran, T. D. Pham, and V. H. Hoang, "Assessing the current state of the surface water environment of Nui Coc lake, Thai Nguyen province," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 113, no.13, pp. 95-100, 2013.
- [13] R. Hoess and J. Geist, "Effect of fish pond drainage on turbidity, suspended solids, fine sediment deposition and nutrient concentration in receiving pearl mussel streams," *Environmental Pollution*, vol. 274, 2021, Art. no. 116520.
- [15] C. E. Boyd, "Dissolved and suspended solids in aquaculture," *CABI Reviews*, vol.13, no.037, pp. 1-13, 2019.
- [16] Q. H. Luu, "Investigation of some active ingredients extracted from herbs that can replace antibiotics to treat diarrhea caused by E. coli and Salmonella bacteria in chickens," 2024. [Online]. Available: <https://www.vista.gov.vn/vi/news/ket-qua-nghien-cuu-trien-khai/khao-sat-mot-so-hoat-chat-chiet-xuat-tu-thao-duoc-co-kha-nang-thay-the-khang-sinh-dieu-tri-benh-tieu-chay-do-vi-khuan-e-coli-va-salmonella-tren-ga-9918.html>. [Accessed December 01, 2024].