

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ DƯ LƯỢNG THUỐC KHÁNG SINH TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC NUÔI TÔM

RESEARCH FOR RESULTS OF ANTIBIOTICS IN SHRIMP CULTURE WATER

Ngô Thanh Hương¹, Nguyễn Lan Anh¹, Trần Thị Hồng¹,
Đào Lê Hoài Linh¹, Nguyễn Minh Thúy¹, Nguyễn Đức Hải^{2,*}

TÓM TẮT

Vấn đề tồn dư thuốc kháng sinh trong môi trường nuôi trồng thủy sản tiềm ẩn nguy cơ mất an toàn thực phẩm và gây ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng đến sức khỏe và đời sống của con người. Bài báo này, chúng tôi tổng hợp vật nano composite đa oxit HH để ứng dụng xử lý kháng sinh trong môi trường nước. Vật liệu HH là một loại vật liệu quang xúc tác, có độ bền cao, được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt dưới áp suất thường. Sau khi nung thu được vật liệu dưới dạng bột trắng. Kết quả thu được gồm phân tích được đặc trưng vật liệu HH, thời gian tối ưu là 180 phút, tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với kháng sinh cefotaxime đạt 12.773mg/g, quá trình hấp phụ dung dịch methylen blue và kháng sinh cefotaxime của vật liệu HH đều cho kết quả cao.

Từ khóa: Cefotaxime, HH.

ABSTRACT

The problem of antibiotic residues in the aquaculture environment poses a potential risk of food insecurity and environmental pollution, affecting human health and life. In this paper, we synthesize HH multi-oxide nanocomposite for application of antibiotic treatment in water environment. HH material is a kind of photocatalyst, with high strength, synthesized by hydrothermal method under normal pressure. After heating, the material was obtained as a white powder. The obtained results include characterization of HH material, the optimal time is 180 minutes, the maximum adsorption load of the material for the antibiotic cefotaxime is 12,773mg/g, the adsorption process of methylene blue solution and the antibiotic cefotaxime of HH material gave high results.

Keywords: Cefotaxime, HH.

¹Lớp ĐH Hóa Thực phẩm 03 - K14, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: duchaidhcnhn@gmail.com

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay kháng sinh được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như y tế, trồng trọt, chăn nuôi, nuôi trồng thủy sản.... Tuy nhiên việc sử dụng kháng sinh một cách bừa bãi và sai cách đã và đang gây nên những hậu quả nghiêm trọng. Trong đó phải kể đến ngành nuôi trồng thủy, hải sản. Việc sử dụng kháng sinh bừa bãi và không đúng hướng dẫn đã làm tồn đọng dư lượng lớn thuốc kháng sinh trong thủy sản và trong nguồn nước cũng như lớp bùn ao nuôi.

Đây chính là nguy cơ gây mất an toàn thực phẩm, ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người và môi trường xung quanh. Hơn nữa, khi sử dụng kháng sinh không đúng cách sẽ tạo ra nguy cơ kháng thuốc kháng sinh (AMR), AMR là tình trạng tự nhiên khi các vi sinh vật như vi khuẩn, virus, nấm và ký sinh trùng thích ứng với các loại thuốc kháng sinh diệt vi khuẩn và khiến các loại thuốc này không còn hiệu quả trong điều trị bệnh. Số lượng kháng sinh được sử dụng trong nuôi tôm ở 3 miền Bắc, Trung và Nam tương ứng với 11, 10 và 15 loại. Trong đó Cefotaxime là nhóm kháng sinh được sử dụng nhiều nhất trong phòng trị bệnh tôm ở cả 3 miền Bắc, Trung và Nam. Vì vậy, vấn đề xử lý ô nhiễm dư lượng kháng sinh trong thực phẩm cũng như môi trường là một trong những vấn đề cấp thiết hiện nay.

Trong những năm gần đây, việc sử dụng quang xúc tác nano composite trong xử lý các hợp chất hữu cơ nói chung và các thuốc kháng sinh nói riêng đã thu được những thành tựu đáng kể. Áp dụng quang xúc tác dùng ánh sáng mặt trời tỏ ra rất hiệu quả trong một số trường hợp xử lý dư lượng kháng sinh trong môi trường nước nuôi trồng thủy sản. Dưới tác dụng của ánh sáng chiếu lên vật liệu từ đó sinh ra cặp điện tích electron và lỗ trống quang sinh sẽ tác dụng với tác nhân là nước → tạo ra các gốc tự do (OH^{\bullet} , $\text{O}_2^{\bullet-}$...), chính các gốc tự do này oxy hóa lên các phân tử thuốc kháng sinh đã hấp phụ trên bề mặt vật liệu, đồng thời phân hủy kháng sinh và khoáng hóa thành các hợp chất vô cơ [1].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu HH

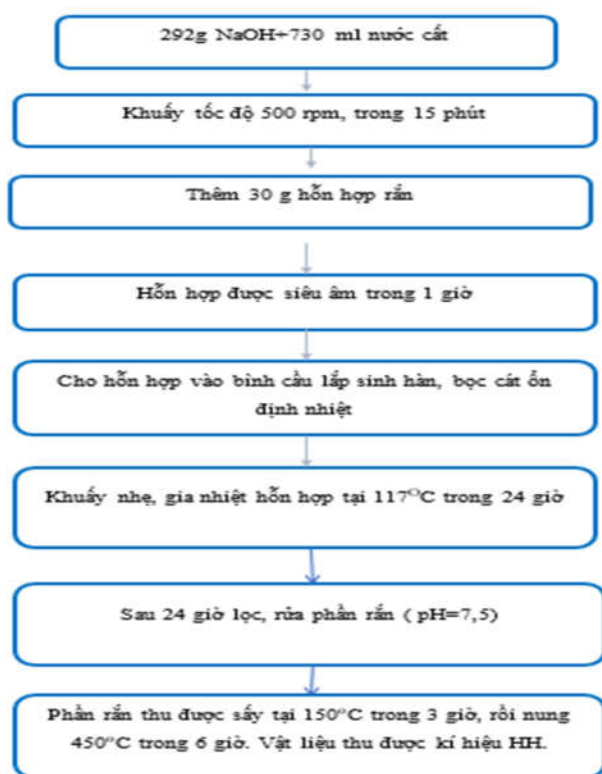
Sơ đồ khối tổng hợp vật liệu HH như hình 1.

2.2. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

- Phương pháp quang phổ hấp thụ hồng ngoại (IR)
- Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)
- Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)
- Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)
- Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến (UV-Vis)

2.3. Xây dựng đường chuẩn của Cefotaxime

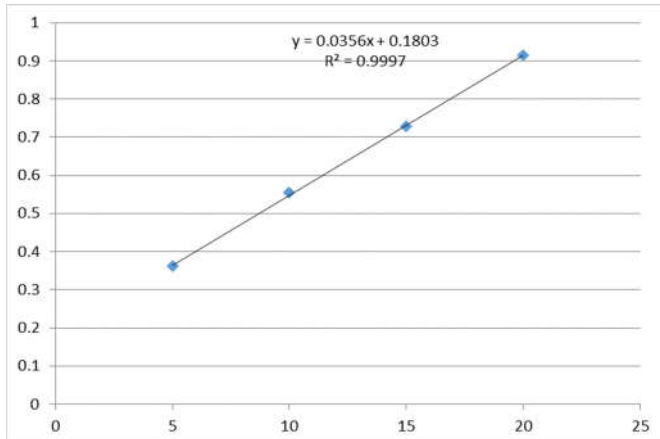
Pha dung dịch Cefotaxime với nồng độ tăng dần là 5ppm, 10ppm, 15ppm, 20ppm. Lắc đều, sau 15 phút, đo UV-Vis ở bước sóng $\lambda = 232\text{nm}$.



Hình 1. Sơ đồ khối tổng hợp vật liệu HH

Bảng 1. Kết quả đo ABS tại các nồng độ khác nhau của dung dịch Cefotaxime

Nồng độ (ppm)	5	10	15	20
ABS	0,3614	0,5538	0,7278	0,9141



Hình 2. Đường chuẩn dung dịch Cefotaxime

2.4. Quy trình đánh giá khả năng quang hóa và hấp phụ của vật liệu đối với kháng sinh cefotaxime

Chuẩn bị 2 cốc thủy tinh loại 500ml, cho vào mỗi cốc 100ml dung dịch Cefotaxime 10ppm.

Cốc 1 thêm 50mg vật liệu HH (không chiếu đèn), khuấy với tốc độ 500rpm. Lấy 4ml mẫu tại thời điểm 30, 60, 120 và 180 phút. Đem mẫu đã lấy đi ly tâm và lọc mẫu trước khi đem đo UV-Vis.

Cốc 2 thêm 50mg vật liệu HH (có chiếu đèn), khuấy với tốc độ 500rpm đồng thời chiếu đèn có cường độ sáng là

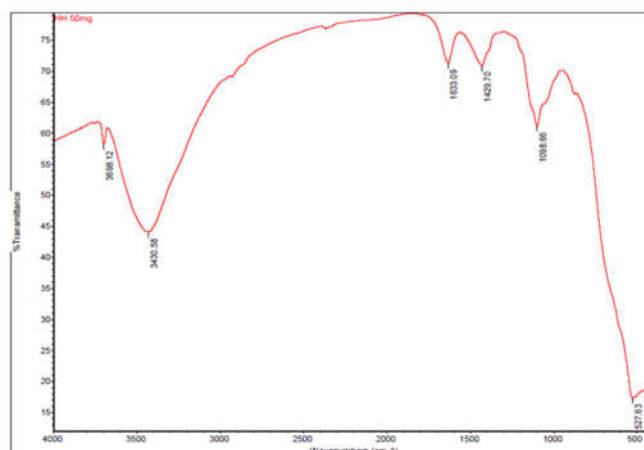
888 μ W/cm². Lấy 4ml mẫu tại thời điểm 0,5 giờ, 1 giờ, 2 giờ, 3 giờ. Đem mẫu đã lấy đi ly tâm và lọc mẫu trước khi đem đo UV-Vis.

Kết quả thí nghiệm được tính theo bước sóng 232nm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích đặc trưng vật liệu

3.1.1. Phổ hồng ngoại (IR)



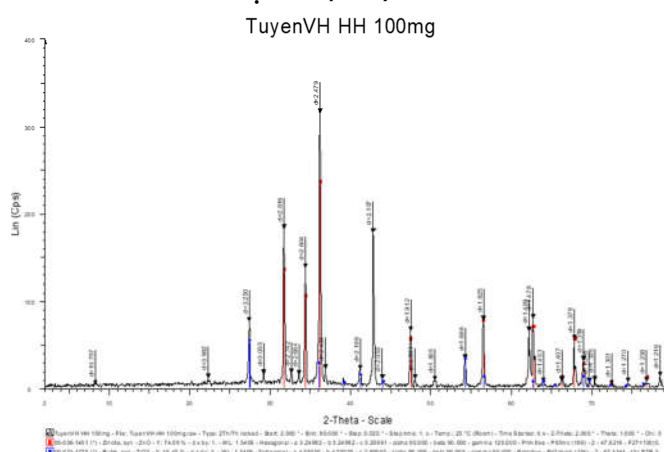
Hình 3. Phổ IR của vật liệu HH

Dải hấp thụ với cường độ nhỏ ở khoảng tần số 1633cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết Ti-O, Zn-O, Mg-O trong các oxit trên vật liệu.

Ngoài ra, dải hấp thụ ở khoảng tần số khoảng 3430cm⁻¹ - 3450cm⁻¹ là đặc trưng cho các phân tử nước trong tinh thể và các phân tử nước bị hấp thụ vật lý bên trong các lỗ xốp đều có trên vật liệu.

Do vậy, qua phổ IR ta có thể nhận định rằng có sự tồn tại của các nhóm chức đặc trưng trong vật liệu composite đa oxit (TiO₂, ZnO, MgO).

3.1.2. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)



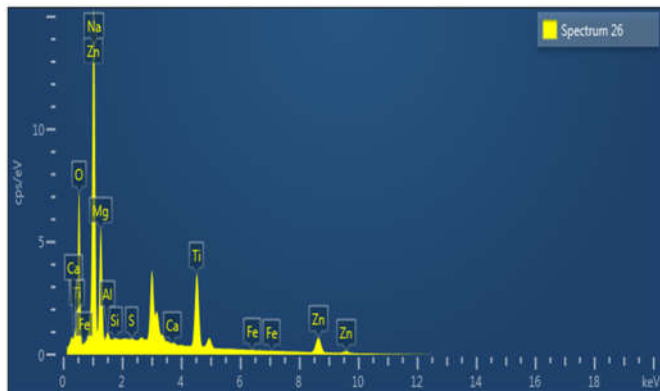
Hình 4. Phổ XRD của vật liệu HH

Các đặc trưng phổ XRD (hình 4) cho thấy mẫu vật liệu composite HH có các thành phần pha tinh thể của các dạng oxit tại góc 2 θ , ZnO tại các góc (31,5^o - 34,3^o - 36,2^o - 46,5^o và

48,2°); MgO tại các góc (36,0° - 44,2°), TiO₂ (25,2° - 31,5° - 48,2°).

3.1.3. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

Thành phần nguyên tố các mẫu HH được phân tích bằng phương pháp EDX. Hàm lượng các nguyên tố có trong vật liệu HH gồm có Ti (16,66%), Zn (39,45%), Mg (9,57%), O (28,88%) và C (1,92%). Đây cũng chính là các nguyên tố có trong thành phần của vật liệu HH.

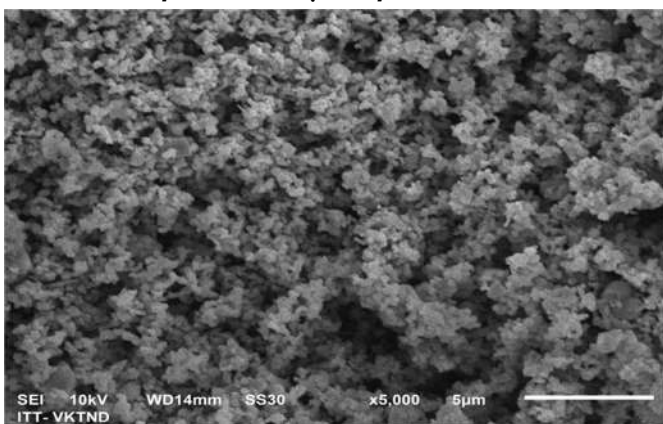


Hình 5. Phổ EDX của vật liệu HH

Bảng 2. Thành phần nguyên tố của vật liệu HH

Nguyên tố	O	Mg	Ti	Zn	C	Các chất khác
% khối lượng	28,88	9,57	16,66	39,45	1,92	3,52

3.1.4. Kết quả hiển vi điện tử quét (SEM)



Hình 6. Ảnh SEM của vật liệu HH

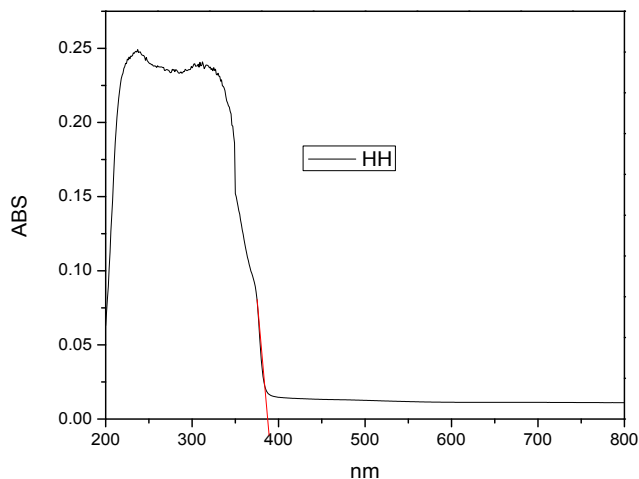
Từ hình 6, ảnh SEM cho thấy vật liệu nano đa oxit kim loại HH có cấu trúc nano composit, các hạt phân bố đều, kích thước các hạt đồng nhất.

3.1.5. Phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến UV-Vis

Kết quả phổ UV-Vis rắn cho thấy bước sóng tới hạn của các vật liệu HH là 390nm. Năng lượng vùng cấm của mẫu được tính theo công thức:

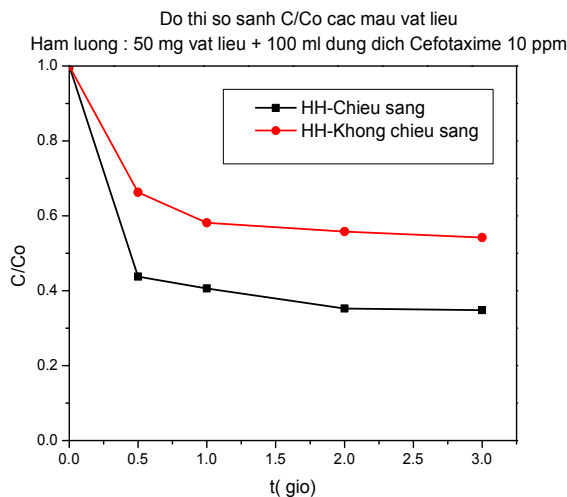
$$E_{bg} = \frac{1240}{\lambda_{max}} = 3,17 \text{ (eV)}$$

Với bước sóng tới hạn như vậy, vật liệu chỉ có khả năng có hoạt tính trong vùng ánh sáng UV và ánh sáng mặt trời, hoạt tính trong vùng ánh sáng nhìn thấy thì hạn chế, do $\lambda_{max} < 420\text{nm}$ [2, 3].



Hình 7. Phổ UV-Vis của vật liệu HH

3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ và quang hóa của vật liệu đối với cefotaxime



Hình 8. Đồ thị so sánh giá trị C/Co vật liệu với dung dịch Cefotaxime

Bảng 3. Dung dịch xử lý Cefotaxime của vật liệu HH (mg/g)

Tên vật liệu	q, 30 phút	q, 60 phút	q, 120 phút	q, 180 phút
HH-Chiếu sáng	11,021	11,638	12,690	12,773
HH-Không chiếu sáng	6,611	8,209	8,666	8,980

Nhận xét

Hoạt tính quang xúc tác phân hủy Cefotaxime nồng độ 10ppm bằng 50mg vật liệu sử dụng ánh sáng giả mặt trời, cường độ sáng 888μW/cm²: Mẫu vật liệu HH có hoạt tính quang xúc tác rất cao có dung lượng hấp phụ 12,773 (mg/g) trong trường hợp chiếu sáng và không chiếu sáng vật liệu này đạt 8,980 (mg/g), trong thời gian khoảng 180 phút đã đạt tới cân bằng hấp phụ.

Qua kết quả cho thấy vật liệu có khả năng hấp phụ Cefotaxime tốt và đã thể hiện rõ được hoạt tính quang xúc tác.

4. KẾT LUẬN

Từ kết quả trên nhóm nghiên cứu thu được một số kết quả sau:

1. Tổng hợp thành công vật liệu quang xúc tác dạng nano composite đa oxit HH bằng phương pháp thủy nhiệt dưới áp suất thường.

2. Đã tiến hành đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như IR, XRD, EDX, SEM, UV-Vis cho thấy vật liệu quang xúc tác dạng nano composite đa oxit HH có cấu trúc hạt đồng nhất, khả năng hấp thụ ánh sáng vùng UV và ánh sáng mặt trời cao với bước sóng tới hạn $\lambda \sim 390\text{nm}$ và năng lượng vùng cấm 3,15eV.

3. Vật liệu quang xúc tác dạng nano composite đa oxit HH có hoạt tính cao trong xử lý dung dịch MB và Cefotaxime; có hoạt tính quang xúc tác rất cao trong xử lý thuốc kháng sinh Cefotaxime, dung lượng hấp phụ khoảng 12,773 (mg/g) trong trường hợp chiếu sáng, thời gian khoảng 180 phút đạt cân bằng hấp phụ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Bùi Anh Tuấn, 2012. *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu tổ hợp quang xúc tác để ứng dụng trong xử lý môi trường*. Luận văn Thạc sĩ ngành Hóa vô cơ, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.

[2]. MasPOCH D., D. Ruiz-Molina, et al. 2003. *A nanoporous molecular magnet with reversible solvent-induced mechanical and magnetic properties*. *Nat Mater* 2(3): 190-195.

[3]. Hoskins B. F. R. 1960. *Hydrogen Storage in Microporous Metal-organic Frameworks with Exposed Metal Sites*. *R. J. Chem. Educ* 37: 134.