

ĐÁNH GIÁ PHƯƠNG PHÁP CHIẾT XANH SULFAMETHOXAZOLE TỪ ĐẤT KẾT HỢP SIÊU ÂM VÀ PHÂN TÍCH LC-MS

Đến tòa soạn: 28-05-2025

Nguyễn Tiến Đạt^{1*}, Nguyễn Thị Hương Lan¹, Trần Tuấn Anh¹, Trần Quang Thiện¹,
Trần Thị Thanh Phúc¹, Lê Xuân Thắng¹, Phan Quang Trung¹, Nguyễn Minh Đạo¹,
Nguyễn Hữu Nghĩa¹, Đỗ Tâm Nhân¹, Nguyễn Việt Đức¹, Nguyễn Thị Hồng Thắm¹, Đặng Trung Tín¹,
Võ Thị Mộng Thắm¹, Châu Thị Như Quỳnh¹, Trương Thị Thu Hương¹, Nguyễn Đăng Khuê¹,
Vũ Thị Nga²

¹Viện Nghiên cứu hạt nhân, Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam, Bộ Khoa học và Công nghệ
²Viện Thú y, Bộ Nông nghiệp và Môi trường

*E-mail: tiendat1976@gmail.com

SUMMARY

EVALUATION OF GREEN ULTRASOUND-ASSISTED EXTRACTION OF SULFAMETHOXAZOLE FROM SOIL WITH LC-MS ANALYSIS

This study aimed to optimize the extraction conditions for sulfamethoxazole (SMX) from soil matrices using green ultrasound-assisted extraction combined with LC-MS analysis. Two buffer systems, phosphate and McIlvaine, at different concentrations (1 mM and 10 mM) and pH values ranging from 3 to 7 were evaluated. A three-way ANOVA revealed that soil type, buffer type, and pH significantly influenced SMX recovery, with notable interactions among these factors ($p < 0.001$). Both phosphate and McIlvaine buffers at 1 mM concentration and pH 3 provided the highest and most stable SMX recovery (>100%) across two contrasting soils (S1 and S2). Conditions of low ionic strength and acidic pH significantly enhanced the desorption efficiency of sulfamethoxazole (SMX). In contrast, increasing the buffer concentration – especially when using McIlvaine buffer—resulted in reduced recovery rates, likely due to the formation of metal-ligand complexes and ion suppression effects. The findings highlight phosphate 1 mM and McIlvaine 1 mM at pH 3 as optimal green extraction solutions for SMX analysis in diverse soil environments, providing a reliable and environmentally friendly approach for monitoring antibiotic residues in agricultural soils.

Keywords: *sulfamethoxazole, LC-MS, green extraction, ...*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Sulfamethoxazole (SMX) là một loại kháng sinh nhóm sulfonamide được sử dụng rộng rãi và thường xuyên được phát hiện trong môi trường đất do các hoạt động nông nghiệp, tưới tiêu bằng nước thải và xử lý chất thải chưa hợp lý [1]. Việc sử dụng phân chuồng và compost làm phân bón hữu cơ là một trong những nguồn chính gây ô nhiễm SMX trong đất nông nghiệp. SMX có thể tồn tại trong các chất thải hữu cơ này và khi được bón

vào đất, dẫn đến sự tích lũy kháng sinh trong môi trường đất. Thời gian lưu trữ của các chất thải hữu cơ trước khi bón vào đất cũng ảnh hưởng đến mức độ ô nhiễm [2]. Theo nghiên cứu của Chen và cộng sự (2022), SMX được phát hiện trong đất với nồng độ lên đến 5,9 mg/kg và tần suất phát hiện cao tới 83,3% [3]. Qua đó có thể thấy mức độ phổ biến và nguy cơ ô nhiễm cao SMX trong đất tại các vùng nông nghiệp sử dụng phân bón hữu cơ có chứa kháng sinh. Sự tồn lưu của SMX trong đất tiềm ẩn những lo ngại sâu sắc về ô nhiễm

môi trường đất hoặc môi trường nước do rửa trôi cũng như nguy cơ có thể phát triển các gen kháng kháng sinh [4], [5], [6]. Do đó, việc định lượng chính xác dư lượng SMX trong đất là rất cần thiết cho các hoạt động giám sát môi trường và đánh giá rủi ro.

Tuy nhiên, việc chiết xuất SMX từ đất gặp nhiều thách thức do các tương tác phức tạp giữa phân tử SMX và các thành phần đất, bao gồm khoáng sét, vật chất hữu cơ và các điện tích bề mặt phụ thuộc pH [1], [8]. Các yếu tố như kết cấu đất, hàm lượng carbon hữu cơ và độ dẫn điện cũng có thể ảnh hưởng đáng kể đến cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ của SMX, từ đó tác động đến hiệu suất thu hồi.

Lựa chọn dung dịch đệm và điều kiện pH là yếu tố then chốt nhằm tối ưu hóa khả năng thu hồi SMX từ đất. Các hệ đệm như phosphate và MacIlvaine đã được sử dụng trong nhiều nghiên cứu, tuy nhiên hiệu quả chiết xuất của chúng có thể thay đổi phụ thuộc vào đặc tính của mẫu đất và điều kiện pH [9], [10]. Đặc biệt, sự tương tác giữa loại đất, loại đệm và giá trị pH hiện vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ trong điều kiện tối ưu hóa quá trình ly trích SMX.

Vì vậy, mục tiêu của nghiên cứu này là đánh giá một cách có hệ thống ảnh hưởng của ba yếu tố: loại đất S1 (đất nâu) và S2 (đất đỏ), loại dung dịch đệm (phosphate và MacIlvaine ở các nồng độ khác nhau), và pH (3–7) đến hiệu suất thu hồi SMX. Phân tích phương sai ba chiều (three-way ANOVA) được thực hiện để làm rõ ảnh hưởng chính và tương tác giữa các yếu tố thí nghiệm, hỗ trợ xác định điều kiện ly trích tối ưu nhằm đảm bảo độ thu hồi và độ tin cậy khi phân tích SMX trong các nền đất khác nhau.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất: Sulfamethoxazole, CAS 723-46-6, 250 mg, độ tinh khiết $\leq 100\%$, hãng Supelco, hạn sử dụng 2/2031. Dung dịch gốc SMX 200,0 mg/L được pha trong methanol. Chất chuẩn ^{13}C -sulfamethoxazole (C_{10}) (^{13}C -SMX) được cung cấp bởi Viện Sinh thái nước ngầm, Helmholtz Zentrum Munchen, Ingolstadter Landstraße, Neuherberg, Đức. Các hóa chất Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 là hóa chất tinh khiết của hãng Merck, Đức được sử dụng để pha các hỗn hợp đệm phosphate và McIlvaine. Methanol và nước cất là loại tinh khiết sắc kí lỏng, được mua từ hãng Fisher, Mỹ.

2.2. Chuẩn bị các mẫu đất: Hai loại mẫu đất S1 (đất nâu) và S2 (đất đỏ) với 2 đặc trưng khác nhau và là những mẫu đất mặt nguyên khai, không chứa kháng sinh, được thu gộp từ khu vực đất chưa canh tác và cách biệt với khu dân cư, được kiểm nghiệm không chứa SMX. Các mẫu đất được lấy ở độ sâu 15 cm sau khi loại bỏ 5 cm lớp đất bề mặt. Tiến hành thu gộp nhiều điểm và trộn đều để tạo thành hai mẫu hỗn hợp đại diện cho mỗi loại đất. Sau đó các mẫu đất được thu gộp mẫu theo phương pháp đường chéo cho đến khi còn 1-2 kg đất đồng nhất.

Các mẫu đất đã đồng nhất được đông khô trên thiết bị đông khô mẫu trong phòng thí nghiệm, rây qua rây 2 mm, ghi nhãn và bảo quản trong bình hút ẩm cho đến khi sử dụng.

Tiến hành thêm chuẩn SMX vào mỗi loại mẫu đất S1 và S2 đã qua rây 2 mm bằng cách hút định lượng 1,0 mL dung dịch chuẩn gốc SMX 200 mg/L vào 100,00 g đất S1 và S2 tương ứng. Vừa nhỏ từng giọt vừa tiến hành lắc mẫu bằng máy lắc vortex cho đến khi hết 1,0 mL dung dịch

chuẩn. Sau đó tiến hành lắc mẫu thêm 5 phút nữa và cuối cùng lắc trên máy lắc trong vòng 8 giờ. Các mẫu thêm chuẩn S1 và S2 sẽ có cùng nồng độ SMX 2,0 mg/kg. Các mẫu thêm chuẩn này sẽ được đóng gói trong lọ polyethylene có nắp vặn chặt, bọc ngoài lọ bằng giấy nhôm và lưu trữ các mẫu này trong tủ lạnh trong vòng 3 tuần. Định kỳ các mẫu này được tiến hành trộn đều 2 lần/tuần để duy trì tính đồng nhất. Sau 3 tuần, 2 mẫu này được tiến hành sử dụng để khảo sát đánh giá: Ảnh hưởng của loại đất; hệ dung môi chiết; nồng độ của hệ dung môi; và pH của hệ dung môi chiết đến hiệu suất thu hồi SMX.

2.3. Quy trình chiết xuất SMX bằng siêu âm

0,5g mỗi mẫu đất được cân vào ống chiết 15 mL, mỗi mẫu được lặp lại 3 lần (n = 3). Chiết siêu âm được tiến hành 2 lần trên cùng một mẫu. Lần 1: thêm vào 3 mL dung dịch đệm, lắc bằng máy lắc vortex 1 phút, siêu âm 10 phút, ly tâm và gạn dịch; Lần 2: thêm vào 2 mL dung dịch đệm, thực hiện quy trình tương tự, gộp chung hai lần dịch chiết, ly tâm lạnh 20 phút ở 4300 vòng/phút. Định mức thể tích dịch chiết 5 mL. Lọc dịch chiết qua màng lọc PTFE 0.22 μ m vào lọ 1,5 mL, phân tích trên LC - MS.

2.4. Phân tích SMX trên LC – MS

Thiết bị LCMS-2020 Shimadzu, nguồn ion hóa APCI, kiểu negative, với các điều kiện: Interface 350°C, DL 250°C, Heat block 200°C, drying gas 5 L/min, nebulizing gas 3.5 L/min. Cột phân tích: Supelco 2,1mm \times 150mm \times 2,2 μ m, nhiệt độ cột 30°C; Pha động: Methanol 40% (A) + H₂O 60% (B), tốc độ dòng 0,3 mL/min, thể tích tiêm 1 μ L; mảnh ion m/z dùng để định lượng và tham chiếu cho SMX lần lượt là 252 và 253; mảnh ion định lượng cho ¹³C-SMX là 262.

2.5. Phân tích thống kê: Dữ liệu được phân tích bằng ANOVA 3 yếu tố và hậu kiểm Tukey. Sử dụng phần mềm SPSS 20.

2.6. Phân tích một số chỉ tiêu hóa lý của đất: Thành phần kết cấu đất được phân tích theo TCVN 4198:2014; Chỉ số pH được áp dụng theo TCVN 5979:2007; Độ dẫn điện EC được áp dụng theo TCVN 6650:2000; Hàm lượng carbon hữu cơ được phân tích theo TCVN 8491:2011.

3. KẾT QUẢ

Kết quả phân tích một số chỉ tiêu hóa lý của hai loại đất được mô tả trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa lý của 2 loại đất khảo sát

Chỉ tiêu	S1	S2	Phương pháp
% Cát	12,9%	42,3%	TCVN 4198:2014
% Sét	3,8%	53,8%	TCVN 4198:2014
% Đất thịt	83,2%	3,8%	TCVN 4198:2014
pH (H ₂ O)	7,4	6,8	TCVN 5979:2007
EC (μ S/cm)	267	3505	TCVN 6650:2000
% Hữu cơ	8,92%	4,79%	TCVN 8491:2011

Phân tích phương sai ba chiều (Three-way ANOVA) được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của loại đất, loại dung dịch đệm, giá trị pH và các tương tác của chúng đến tỷ lệ thu hồi sulfamethoxazole từ mẫu đất.

Kết quả phân tích phương sai kèm các yếu tố tương tác với biến phụ thuộc là độ thu hồi SMX trong đất được mô tả trong bảng 2.

4. THẢO LUẬN

Với giá trị R² = 0,797, mô hình ANOVA có thể giải thích được 79,7% biến thiên trong dữ liệu độ thu hồi SMX từ các loại đất khảo sát. Kết quả ANOVA cho thấy cả ba yếu tố chính: Loại đất (Soil), loại dung dịch đệm (Buffer) và giá trị pH đều có ảnh hưởng có ý nghĩa thống kê đến tỷ lệ thu hồi SMX (p < 0,001).

Bảng 2. Kết quả ảnh hưởng của các yếu tố

Biến phụ thuộc: Độ thu hồi (Recovery)

a- R Squared = 0,797 (Adjusted R Squared =0,698)

Nguồn	Tổng bình phương	Bậc tự do	Tổng bình phương trung bình	Thống kê (F)	Giá trị (p)
Corrected Model	46571,397 ^a	35	1330,61	8,062	,000
Intercept	658733,064	1	658733,1	3991,4	,000
Đất	7147,276	1	7147,28	43,307	,000
Đệm	7939,573	3	2646,5	16,036	,000
pH	10742,905	4	2685,73	16,273	,000
Đất * đệm	1811,537	3	603,846	3,659	,016
Đất * pH	1529,993	4	382,498	2,318	,065
Đệm * pH	9113,987	10	911,399	5,522	,000
Đất * đệm * pH	4881,365	10	488,137	2,958	,004
Error	11882,680	72	165,037		
Total	759577,440	108			
Corrected Total	58454,077	107			

Loại đất có ảnh hưởng rất mạnh ($F = 43,307$; $p < 0,001$), cho thấy sự khác biệt về đặc tính hóa lý của hai mẫu đất S1 và S2 đã tác động đáng kể đến khả năng thu hồi SMX. Hiệu suất thu hồi SMX từ đất S2 cao hơn so với đất S1.

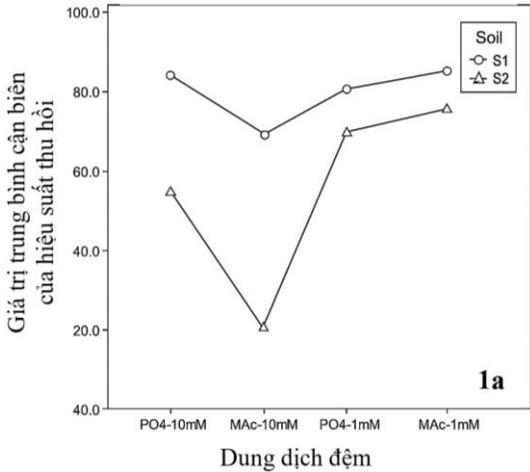
Dung dịch đệm (Buffer) cũng ảnh hưởng đáng kể ($F = 16,036$; $p < 0,001$). Các kết quả cho thấy dung dịch phosphate 1mM và Mcllvaine 1mM cho hiệu suất thu hồi cao nhất tại pH 3 trong cả 2 loại đất so với các hệ đệm cùng loại có nồng độ ion cao hơn.

Tương tác giữa loại đất và hệ đệm ($p = 0,016$) cho thấy có tương tác đáng kể giữa loại đất và hệ đệm sử dụng, từng loại đệm sẽ phù hợp theo nền của mẫu đất. Kết quả trên hình 1a cho thấy rõ điều này khi đất S1 cho đáp ứng tốt với các loại đệm, trong khi đó đất S2 lại đòi hỏi loại đệm có lực ion yếu hơn để đạt được tỷ lệ thu hồi SMX mong muốn. Chứng tỏ rằng S2 cần những điều kiện tối ưu hơn.

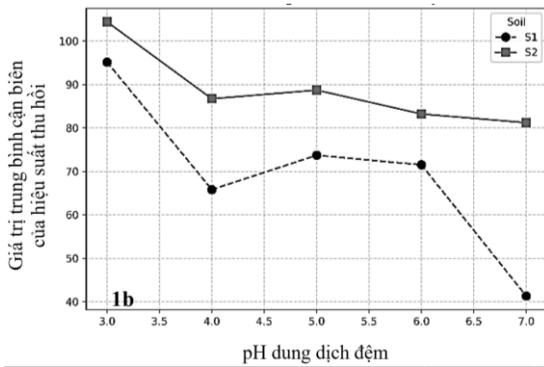
Tương tác giữa đất và pH với giá trị $p = 0,065$, khá gần với mức ý nghĩa thống kê cho thấy loại đất và pH cũng phần nào thể hiện vẫn tồn tại một tương tác nhẹ nào đó.

Qua hình 1b có thể thấy S1 nhạy cảm với pH hơn so với S2. Để đạt độ thu hồi tốt với đất S1 cần phải giữ mức pH thấp. Trong khi đó hệ đệm và pH có tương tác rất mạnh ($p < 0,001$) cho thấy hiệu suất chiết SMX phụ thuộc rất lớn vào loại đệm và giá trị pH của loại đệm đó. Hệ đệm và pH có ảnh hưởng rõ rệt đến tỷ lệ thu hồi SMX khi xét trong từng loại đất cụ thể. Do đó, việc lựa chọn đúng loại đệm, đúng nồng độ, đúng pH và tùy thuộc vào loại đất là rất quan trọng để nâng cao hiệu suất thu hồi SMX. Thật vậy, tương tác ba chiều giữa loại đất, đệm và pH cũng cho thấy rõ ý nghĩa thống kê ($p < 0,01$) và đây là tương tác khá quan trọng. Kết quả trên hình 1c là kết quả thực hiện phân tích ANOVA bằng SPSS, mỗi đường biểu diễn trong biểu đồ đại diện cho một tổ hợp loại đất và đệm. Thông qua biểu đồ hình 1c này cho thấy hiệu suất thu hồi SMX phụ thuộc đồng thời vào cả 3 yếu tố: loại đất, đệm và pH.

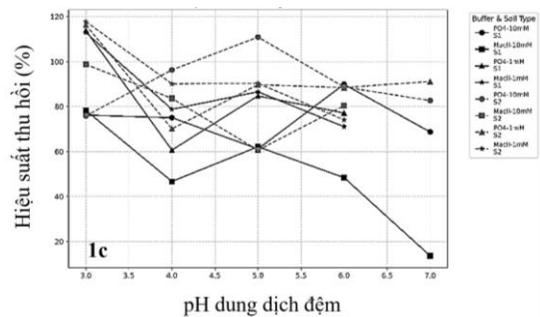
Tại pH 3 các nồng độ đệm loãng có tỷ lệ thu hồi SMX cao nhất cho cả 2 loại đất. Khi tăng pH đất S1 cần kiểm soát nghiêm ngặt hơn giá trị pH và cả nồng độ đệm để đạt được độ thu hồi như mong muốn.



1a. Tác động của loại đậm và nồng độ đậm đến hiệu suất thu hồi SMX



1b. Tác động của pH dung dịch đậm đến hiệu suất thu hồi

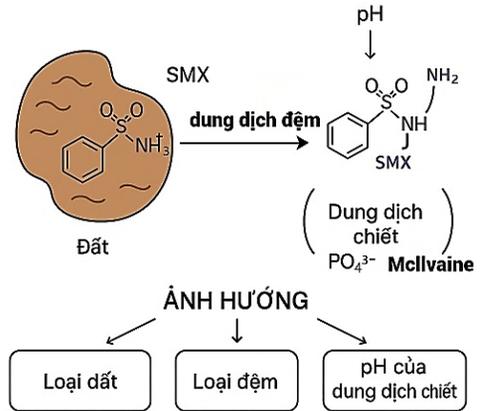


1c. Tác động tương tác giữa loại đậm, pH và loại đất đến hiệu suất thu hồi SMX

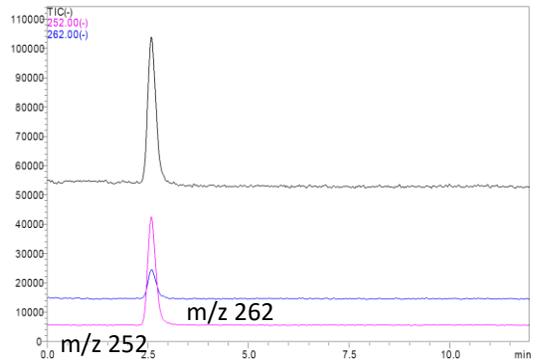
Hình 1. Biểu đồ ảnh hưởng tương tác 2 chiều và 3 chiều của các yếu tố

Từ những phân tích các tương tác ở trên cho thấy cơ chế chiết SMX có thể được mô phỏng thông qua hình 2a.

Cơ chế chiết SMX



Hình 2a. Mô phỏng cơ chế chiết SMX từ đất



Hình 2b. Phổ SIM của SMX (0,1 mg/L) và ¹³C-SMX (0,03 mg/L)

Thông qua đó cho thấy quá trình chiết SMX để đạt được độ thu hồi tốt cần phải kiểm soát tốt cả 3 yếu tố loại đất, đậm và pH. Thật vậy, chúng ta sẽ phân tích sâu hơn về cơ chế này từ những kết quả thực nghiệm và thông qua phân tích ANOVA. Đất S2 có tỷ lệ sét cao (53,8 %) diện tích bề mặt riêng của đất khá lớn sẽ tạo các cầu nối liên kết hydro với SMX, thêm vào đó nồng độ các ion hòa tan trong loại đất này khá cao (EC = 3505 μS/cm), kèm với giá trị pH đất đang hiện hữu giá trị 6,8, dẫn đến SMX có thể sẽ tồn tại cùng lúc hai dạng: anion và trung tính. Lúc này cơ chế lưu giữ SMX trên bề mặt đất có thể

xây ra vừa là quá trình tạo hiệu ứng cầu nối ion, vừa là quá trình hấp phụ nhờ tương tác liên kết hydro với bề mặt vật chất hữu cơ trong đất (hàm lượng hữu cơ trong đất S2 là 4,79 %) [1]. Để phá vỡ cầu nối ion, môi trường pH thấp được ưu tiên hơn, tại môi trường pH thấp SMX bị proton hóa và bản thân vật liệu hữu cơ trong nền đất cũng bị proton hóa có thể đã làm giảm khả năng tạo liên kết hydro, thêm vào đó nếu lực ion của hệ đệm thấp (tương ứng trong trường hợp này 1mM) giúp quá trình khuếch tán tốt hơn và không ảnh hưởng nhiều đến hệ keo đất. Dẫn đến hiệu quả chiết sẽ cao hơn. Thật vậy, kết quả chỉ ra rằng tại giá trị pH 3 các hệ đệm phosphate và McIlvaine 1mM đã cho hiệu suất thu hồi SMX cao đáng kể (116,3% và 117,8% tương ứng). Thông qua kết quả hậu kiểm Tukey cũng cho thấy 2 loại đệm ở nồng độ 1 mM này và giá trị pH 3 mang lại hiệu quả chiết SMX tốt nhất và giữa 2 loại đệm tại nồng độ này không cho thấy sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$).

Đất S1 có thành phần đất thịt cao (83,2 %), sét thấp (3,8 %), hàm lượng hữu cơ cao (8,92 %), pH 7,4, EC = 267 $\mu\text{S}/\text{cm}$, cho thấy kết cấu đất chặt hơn, các phân tử SMX có thể bị giữ chặt bên trong các mao quản nhỏ, gây khó khăn cho quá trình giải phóng khi chiết. Cơ chế giữ chặt đó có thể thể hiện thông qua việc nền đất đang ở pH 7,4 làm cho SMX sẽ tồn tại chủ yếu dạng anion, nhưng sự lưu giữ lúc này có khả năng lại dựa vào tương tác hấp phụ giữa các phân tử nước của phân tử SMX và vật liệu hữu cơ trong nền đất S1. Đó cũng là lý do tại sao hiệu suất chiết SMX trong nền đất S1 không hiệu quả bằng nền đất S2. Để quá trình chiết hiệu quả việc giảm pH môi trường với mục đích phá vỡ liên kết kỵ nước này là điều cũng dễ hiểu [1]. Nhưng qua đây cũng lại minh chứng

một điều rằng các hệ đệm có nồng độ ion thấp vẫn cho hiệu suất thu hồi cao hơn so với hệ đệm có nồng độ ion cao (113,8 % với phosphate 1 mM và 112,9 % với McIlvaine 1 mM). Một lần nữa cho thấy dung dịch chiết ở nồng độ ion thấp (1 mM) làm giảm tối đa các tương tác ion không mong muốn (ví dụ: ion suppression, liên kết phức ion giữa SMX và đệm), tạo điều kiện lý tưởng cho quá trình giải hấp SMX khỏi bề mặt đất mà không làm tái hấp thu SMX trở lại đất (vi dung dịch loãng, lực ion yếu).

Hơn nữa trong loại đất S1 này, cũng ở nồng độ đệm 1 mM tại giá trị pH 5 cũng cho hiệu suất chiết đáng quan tâm (84,4% với phosphate 1 mM và 86,6% với McIlvaine 1 mM). Lúc này giá trị pH nằm rất gần với giá trị pK_a của SMX. Với môi trường acid nhẹ có khả năng các tương tác giữa liên kết hydro và tương tác kỵ nước với vật liệu hữu cơ trong nền đất sẽ yếu đi, kèm hiệu ứng từ sóng siêu âm giúp khuếch tán SMX ra khỏi các tương tác đó và hòa tan vào dung môi chiết. Đó có lẽ là lý do tại sao ở pH 5 khả năng chiết có giảm nhẹ trong trường hợp này.

Qua kết quả khảo sát có thể thấy tại nồng độ cao 10 mM cho cả 2 loại đệm không phải là hướng lựa chọn tối ưu cho quá trình thu hồi SMX trong trường hợp của loại đất S1 và đất S2 được khảo sát ở đây. Mặc dù với đệm phosphate 10 mM có cho hiệu suất vượt trội tại pH 6 với đất S1 (89,9 %) và tại pH 5 với đất S2 (110,9 %). Thật vậy, để chiết được SMX pH của dung dịch phải được điều chỉnh về càng gần với giá trị pK_a của SMX càng tốt. Vì lúc này với hệ đệm phosphate 10 mM có thể tạo ra hiệu ứng cạnh tranh với SMX để gắn vào các điểm hấp phụ trên bề mặt đất. Trong trường hợp đất S2 quá trình cạnh tranh này xảy ra dễ hơn so với đất S1 có nhiều hữu cơ, đó là lý do hệ đệm phosphate 10 mM chiết SMX trong đất S2

tốt hơn trong đất S1. Điều này sẽ thấy xấu hơn với trường hợp của đệm Mcllvaine 10 mM. Vì đệm Mcllvaine là hỗn hợp của phosphate và citrate. Bản thân citrate có khả năng tạo phức rất mạnh với các ion kim loại. Do đó ngoài yếu tố cạnh tranh như đệm phosphate thì bản thân citrate sẽ liên kết với các ion kim loại và đưa chúng ra khỏi bề mặt đất, phá vỡ cân bằng trong hệ keo đất. Lúc này khi nồng độ ion của hệ đệm cao kèm theo sự phá vỡ cân bằng trong hệ keo đất trước đó, đã làm cản trở SMX khuếch tán ra ngoài dung dịch, một phần nguyên nhân có thể đến từ hiện tượng ức chế ion (ion suppression). Đó có thể là lý do làm hiệu suất chiết SMX trong đất S1 với đệm Mcllvaine 10 mM giảm rõ rệt. Còn trong đất S2 phải nhờ vào sự dịch chuyển pH về hướng acid mới có thể tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình chiết SMX [11].

Độ thu hồi, độ lặp lại, độ tái lặp và giới hạn phát hiện của phương pháp

Bảng 3. Kết quả đánh giá phương pháp

Độ thu hồi (%)	Độ lặp lại % RSD _r	Độ tái lặp % RSD _R	Giới hạn phát hiện phương pháp (MDL, n=7)
94,3% (0,2 mg/kg)	5,4	7,7	0,17 mg/kg
113,3% (2,0 mg/kg)	6,2	9,3	

Độ thu hồi, độ lặp lại, độ tái lặp và giới hạn phát hiện của phương pháp được thực hiện với 7 lần phân tích trên cùng một mẫu đất S1 và S2, với một lượng chuẩn SMX cố định được thêm vào mẫu ở 2 mức nồng độ 0,2 mg/kg và 2,0 mg/kg. Độ lặp lại và độ tái lặp được đánh giá thông qua giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD). Giới hạn phát hiện của phương pháp được thiết lập trên cơ sở độ lệch chuẩn của 7 lần thí nghiệm lặp lại và giá trị thống kê t student một phía với bậc tự

do n-1 và mức ý nghĩa 99% [12]. Kết quả trên Bảng 3 cho thấy phương pháp có độ thu hồi, độ lặp lại và độ tái lặp khá tốt khi so sánh với giá trị RSD tính theo hàm Horwitz [13].

KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy, cả hai hệ đệm phosphate 1 mM và Mcllvaine 1 mM tại pH 3 đều mang lại hiệu suất chiết SMX cao và ổn định từ cả 2 nền đất S1 và đất S2 khảo sát. Việc chiết ở pH thấp, pH 3 giúp proton hóa SMX thành dạng ion hóa thuận lợi cho quá trình chiết, đồng thời lực ion vừa phải, đủ để hỗ trợ chiết mà không gây ra sự cạnh tranh ion hay hình thành phức bất lợi với SMX.

Khi chiết SMX trong mẫu đất bằng dung dịch đệm phosphate có nồng độ 1mM tại pH 3 cho hiệu suất ổn định, rất ít tương tác với nền đất, phù hợp rộng rãi với các loại đất khác nhau, kể cả đất có nhiều hữu cơ như đất S1. Mặc dù Mcllvaine 1mM với thành phần gồm NaH₂PO₄ và acid citric, hỗ trợ quá trình giải phóng nhẹ ion kim loại trong các loại đất giàu các ion hòa tan như trường hợp của đất S2, nhưng sự khác biệt về hiệu suất chiết so với đệm phosphate 1 mM là không đáng kể ở điều kiện khảo sát. Do đó, cả đệm phosphate 1 mM và Mcllvaine 1 mM tại pH 3 đều có thể sử dụng làm hệ dung dịch chiết tối ưu cho việc thu hồi SMX từ đất.

Việc sử dụng hai hệ đệm này trong phương pháp chiết siêu âm, phân tích trên hệ thiết bị LC-MS giúp đảm bảo độ thu hồi cao, giảm thiểu ảnh hưởng nền và hướng đến quy trình chiết "xanh", thân thiện với môi trường.

LỜI CẢM ƠN: Nghiên cứu này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài cấp Bộ mã số ĐTCB12.24/VNCHN. Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ của Viện Nghiên cứu hạt nhân – Viện Năng lượng

nguyên tử Việt Nam – Bộ Khoa học và Công nghệ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment—A review—Part I. *Chemosphere*, **75** (4), 417-434.
- [2]. Vieublé Gonod L, Yabo Dellouh LP, Andriamalala A, Dumény V, Bergheaud V, Cambier P., (2022). Fate of sulfamethoxazole in compost, manure and soil amended with previously stored organic wastes. *Science of The Total Environment*. **803**, 150023.
- [3]. Nie, C., Dai, Y., Duan, Z., Feng, Y., Chen, Y., Chen, H., Song, C., Wang, S., & Zhao, S. (2025). Remediation of sulfamethoxazole contaminated soil using sulfidated zero-valent iron: The overlooked size and sulfur content effects. *Journal of Environmental Sciences*. Advance online publication. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2025.02.015>
- [4]. Cheng, S., Shi, M., Xing, L., Wang, X., Gao, H., Sun, Y., (2020). Sulfamethoxazole affects the microbial composition and antibiotic resistance gene abundance in soil and accumulates in lettuce. *Environmental Science and Pollution Research*, **27**, 29257–29265
- [5]. Martínez, J. L. (2009). Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environmental Pollution*, **157** (11), 2893-2902.
- [6]. Schutzius, G., Nguyen, M. & Navab-Daneshmand, T., (2019). Antibiotic resistance in fecal sludge and soil in Ho Chi Minh City, Vietnam. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, 34521–34530.
- [7]. Alhalabi, A.M., Meetani, M.A., Shabib, A., Maraqa, M.A., (2024). Sorption of pharmaceutically active compounds to soils: a review. *Environmental Sciences Europe*, **36**, 161.
- [8]. Sören Thiele-Bruhn (2003). Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **166**(2), 145–167.
- [9]. Golet, E. M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A. C., & Giger, W. (2003). Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environmental Science & Technology*, **37** (15), 3243-3249.
- [10]. Walters, E., McClellan, K., Halden, R. U. (2010). Occurrence and loss over three years of 72 pharmaceuticals and personal care products from biosolids-soil mixtures in outdoor mesocosms. *Water Research*, **44**(20), 6011-6020.
- [11]. Goulas, A. Deschamps, M.B., Néliu, S., Jimenez, J., Patureau, D., Haudin, C. S., Benoit, P., (2017). Development of a soft extraction method for sulfamethoxazole and transformation products from agricultural soils: Effects of organic matter co-extraction on the environmental availability assessment. *Science of The Total Environment*, **607-608**, 1037-1048.
- [12]. Wisconsin Department of Natural Resources. (1996). *Analytical detection limit guidance & laboratory guide for determining method detection limit*. Laboratory Certification Program.
- [13]. Miller, J. N., & Miller, J. C. (2005). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry* (5th ed., pp. 90–93). Pearson Education Limited.